

《环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定  
离子色谱法（征求意见稿）》

编制说明

《环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定 离子色谱法》

标准编制组

二〇二一年六月

项目名称：环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定

离子色谱法

项目统一编号：2018-04

项目承担单位：天津市生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站

编制组主要成员：王琳、林冬、杨璟爱、赵莉、谢永洪、郭晶晶、李  
静、关玉春、王若男

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

# 目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	颗粒物中有机酸的环境危害.....	2
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	9
3	国内外相关标准分析方法研究.....	12
3.1	主要国家、地区和国际组织相关分析方法研究.....	15
3.2	国内相关标准方法研究.....	15
3.3	国内外相关文献方法研究.....	17
3.4	与本标准的关系.....	20
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	21
4.1	标准制修订的基本原则.....	21
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	22
4.3	标准制修订的技术路线.....	22
5	方法研究报告.....	24
5.1	方法研究的目标.....	24
5.2	方法原理.....	24
5.3	试剂和材料.....	24
5.4	仪器和设备.....	26
5.5	样品.....	27
5.6	分析步骤.....	43
5.7	结果计算与表示.....	61
5.8	方法检出限和测定下限.....	62
5.9	方法精密度和正确度.....	63
5.10	全程序空白测定.....	66
5.11	质量控制与质量保证.....	67
5.12	废物处置.....	68
5.13	干扰和消除.....	68
6	方法验证.....	68
6.1	验证方案.....	68
6.2	方法验证过程.....	70
6.3	方法验证数据统计.....	70
6.4	方法验证结论.....	71
7	与开题报告的差异说明.....	72
8	参考文献.....	73

附件一方法验证报告.....	79
A.1 原始测试数据.....	80
A.2 方法验证数据汇总.....	113
A.3 方法验证结论.....	121

# 《环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定 离子色谱法（征求意见稿）》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2018年4月生态环境部公布了《关于开展2018年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2018〕225号），生态环境监测司向天津市生态环境监测中心（原天津市环境监测中心）和四川省生态环境监测总站（原四川省环境监测总站）下达了编制《环境空气 颗粒物中有机酸的测定 离子色谱法》的项目计划书，项目统一编号为【2018-04】。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

2018年4月任务下达后，天津市生态环境监测中心和四川省生态环境监测总站立即成立由两家单位多名技术人员组成的标准编制组，专门承担此项标准的研究制订工作，并完成了任务书和合同书的填报。标准编制组成员包括多名精通离子色谱和大气颗粒物源解析分析工作的同志。

#### 1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2018年5月~9月，根据《关于发布<国家环境保护标准制修订工作管理办法>的公告》（国环规科技〔2017〕1号）的相关规定，标准编制组检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有的关于有机酸的分析方法、研究进展以及存在问题进行调研，在整理借鉴的基础上进行归纳和总结，对方法中涉及的样品前处理方法、各个分析环节条件的选择等主要内容进行了初步的研究和探讨，确定了方法的主要研究内容与技术路线。

#### 1.2.3 编写开题报告和文本草案

2018年10月~12月，标准编制组根据拟定的技术路线，开展了样品膜的选择、标准溶液保存、提取方式的选择、离子色谱仪最佳条件优化等实验研究，并在此基础上编写了开题论证报告，形成了标准文本草案。

#### 1.2.4 开题论证，确定标准制订的技术路线

2018年12月27日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开了本项目的开题论证会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，提出以下修改意见和建议：①进一步开展滤膜的采样与保存条件实验；②根据目标化合物的沸点确定空白膜的预处理条件；③选择合适的超声提取功率，控制温度，防止提取时目标化合物挥发损失。

#### 1.2.5 开展实验研究工作，研究建立标准方法

2019年1月~11月，标准编制组按照任务计划书的要求，以及开题论证会的意见，结

合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），研究、建立本标准的实验方案，按照方案进行了大量的实验研究工作，最终确定了最佳实验条件，并编写《环境空气中颗粒物中有机酸的测定离子色谱法验证方案》。

#### 1.2.6 开展讨论会，确定验证方案

2019年11月18日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开了本项目的讨论会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，提出以下修改意见和建议：①根据实验研究结果，确定目标化合物，阐明标准名称是否变更；②建议文本中取消采用特氟龙滤膜，细化平行样采集方法，增加膜切割方法，优化标准曲线标准点，补充质量控制要求；③根据意见②完善验证方案，实施方法验证；④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 结合任务要求进行方法验证

2019年12月~2020年5月，组织12家实验室进行实验室间的方法验证。2020年5月~6月，汇总各实验室的数据进行统计分析工作，完成《方法验证报告》。

#### 1.2.8 编写征求意见稿及征求意见稿编制说明

2020年6月~7月，根据实验研究结果及方法验证结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，编写了《环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定 离子色谱法》征求意见稿及编制说明。

#### 1.2.9 召开征求意见稿技术审查会

2021年1月21日，以线上形式召开《环境空气 颗粒物中有机酸的测定 离子色谱法》征求意见稿技术审查会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，提出以下修改意见和建议：①将标准名称确定为《环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定 离子色谱法》；②编制说明中进一步完善目标化合物确定依据，细化样品采集和质量控制的相关说明；③文本中进一步完善检出限、结果表示和质量控制的文字表述；④按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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。编制组按照专家意见对标准文本征求意见稿和编制说明进行了修改。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 颗粒物中有机酸的环境危害

#### 2.1.1 有机酸的定义

有机酸类（Organic acids）是分子结构中含有羧基（-COOH）的化合物，其酸性源于羧基（-COOH），可与醇反应生成酯。羧基是羧酸的官能团，除甲酸（H-COOH）外，羧酸可看做是烃分子中的氢原子被羧基取代后的衍生物，可用通式 R-COOH 表示。羧酸分子中烃基上的氢原子被其他原子或原子团取代的衍生物叫取代羧酸。重要的取代羧酸有卤代酸、

羟基酸、酮酸和氨基酸等<sup>[1]</sup>。

### 2.1.2 有机酸的分类

羧酸的官能团是羧基，除甲酸外，都是由烃基和羧基两部分组成。

(1) 根据羧酸分子中烃基结构的不同，羧酸可分为脂肪酸和芳香酸。

脂肪酸是羟基为基本碳链的有机酸，如甲酸、乙酸、酒石酸、乙二酸、苹果酸等；芳香族有机酸为带苯环的酸类物质，一般为结晶性固体，如苯甲酸、苯乙酸、苯丙酸、水杨酸、咖啡酸等，还有含氮芳烃有机酸，如苯丙氨酸、酪氨酸等。

(2) 根据烃基是否饱和，脂肪酸又可以分为饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸类<sup>[2]</sup>。

饱和酸为不含双键的脂肪酸，是构成脂质的基本成分之一，一般较多见的有辛酸、奎酸、月桂酸等；单不饱和酸是指含有 1 个双键的脂肪酸，如棕榈油酸、肉豆蔻油酸等，通常具有降血糖、降胆固醇、调节血脂的作用；多不饱和酸类包括亚油酸、亚麻酸等，对人体具有重要作用且人体不能自己合成仅能从膳食中补充。

(3) 根据羧酸分子中所含羧基的数目分为一元酸、二元酸和多元酸。

一元酸有甲酸、乙酸、丙酸等，一般常温下为液态；二元酸如乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸等，一般常温下为白色结晶固态；多元酸包括柠檬酸、丙三酸、苯四甲酸等，往往具有一定的生物活性。

(4) 依据碳链长度的不同可将其分为短链脂肪酸、中链脂肪酸（主要成分是辛酸和癸酸）、长链脂肪酸。

短链脂肪酸也称挥发性脂肪酸，碳原子数为 1 至 6，主要包括乙酸、丙酸、异丁酸、异戊酸等；中链脂肪酸的碳原子数为 6 至 12，它在食品中存在普遍，能很快地分解被转化为能量；长链脂肪酸的碳原子数大于 12 个，较中链脂肪酸在自然界与食物中存在更多，如 DHA（二十二碳六烯酸）、花生四烯酸等。

### 2.1.3 有机酸的理化性质<sup>[3]</sup>

常温下在饱和一元脂肪酸中，甲酸、乙酸、丙酸为具有强烈刺激性气味的无色液体，含 4~9 个碳原子的羧酸为具有腐败气味的油状液体，癸酸以上为蜡状固体。二元脂肪酸为结晶性固体，沸点比相对分子质量相近的醇为高，这是由于脂肪酸分子间可以形成两个氢键，而且缔合成双分子二聚体，低级的脂肪酸甚至在气态下即缔合成二聚体，是石油化工、生理生化、食品、医药等领域的重要有机化合物，具有强极性和离子性<sup>[4]</sup>，如酒石酸、乙二酸、苹果酸、抗坏血酸等。多元酸和芳香酸如苯甲酸、柠檬酸、水杨酸等，一般为结晶性固体。往往具有特殊生物活性，可综合作用于中枢神经、是某些中草药的有效成分、是人体中起到重要的调节作用。其他性质如下：

(1) 溶解性

有机酸多溶于水或乙醇，难溶于其他有机溶剂。低级羧酸可与水混溶，随着相对分子质量的增大，溶解度逐渐减小。在有机酸的水溶液中加入氯化钙、醋酸铅或氢氧化钡溶液时，能生成水不溶的钙盐、铅盐或钡盐的沉淀。有机酸一般与钾、钠等结合成盐，有些也能与生物碱类结合成盐，临床上常把一些难溶解于水的含羧基的药物制成易溶于水的盐，例如青霉

素 G 钾或青霉素 G 钠，供临床注射使用。

### (2) 熔点、沸点

羧酸在常温下具有一定的挥发性，其熔点、沸点都随着相对分子质量的增大而升高。

### (3) 酸性

在有机酸分子中，由于受到羰基的影响，羧基中的羟基氢原子比较活泼，在水中能部分电离出氢离子，因此是一类有机弱酸，具有酸的通性。其水溶液可以使酸碱指示剂变色，例如使蓝色的石蕊试剂变红，还可与碱发生中和反应，生成羧酸盐和水。

常见有机酸的物理化学性质如下：

#### (1) 甲酸

存在于蜂类、蚁类等昆虫的分泌物中，俗名蚁酸。甲酸是具有刺激性的无色液体，易溶于水，沸点为 100.8 °C，具有很强的腐蚀性。甲酸的结构比较特殊，其羧基直接与氢原子相连，既含有羧基又含有醛基，具有羧酸和醛的双重性质。甲酸除了酸性显著强于其他饱和一元羧酸外，还具有杀菌力，可作消毒剂或防腐剂。

#### (2) 甲磺酸

别名甲基磺酸、甲烷磺酸，为无色或微棕色油状液体，低温下为固体，是一种高沸点强酸。能溶于水、醇和醚并放出大量的热，不溶于烷烃、苯、甲苯等，对金属铁、铜和铅等有强腐蚀作用。

#### (3) 乙酸

俗名醋酸，纯净的乙酸为具有强烈刺激性酸味的无色液体，能与水混溶，沸点为 118 °C，熔点为 16.7 °C，在低于 16.5 °C 时凝结为冰状固体，故称为冰醋酸。乙酸是饱和一元羧酸的代表，具有饱和一元酸的性质。冰醋酸为制药工业原料和实验室常用试剂，具有抗细菌和真菌的作用，可作为消毒防腐剂。经稀释的乙酸溶液可用于洗涤烫伤、灼伤创面、治疗甲癣等<sup>[5]</sup>。

#### (4) 乙二酸

最简单的二元羧酸，常以盐的形式存在于草本植物中，俗称草酸。易溶于水和乙醇，而不溶于醚等有机溶剂。乙二酸通常为含有两个结晶水分子的无色结晶，当加热到 101 °C ~ 102 °C 时，会失去结晶水而变成无水草酸，无水草酸的熔点是 189.5 °C。乙二酸分子中由于两个羧基直接相连，1 个羧基对另 1 个羧基产生吸电子诱导效应，所以其酸性比其他二元羧酸和一元羧酸的酸性都强。乙二酸有还原性，容易被氧化剂氧化成二氧化碳和水。

#### (5) 丙酸

又称初油酸，是三个碳的羧酸，短链饱和脂肪酸。纯丙酸是无色、有腐蚀性的液体，有刺激性气味。丙酸是可燃液体，低毒，对黏膜有刺激作用，有杀菌作用。主要用作食品防腐剂和防霉剂等。

#### (6) 丙二酸

又称缩苹果酸，以钙盐形式存在于甜菜根中。丙二酸为无色片状晶体，能溶于水、醇、醚、丙酮和吡啶。丙二酸受热即失去二氧化碳生成乙酸，利用这一性质使取代的丙二酸脱羧，即可合成各种羧酸。丙二酸分子中的亚甲基因受两个羧基的活化，可发生多种类型的反应。

#### (7) 丁二酸



别名为琥珀酸，为无色结晶，熔点为 188 °C，在 235 °C 时分解，在减压下蒸馏可升华，能溶于水，微溶于乙醇、乙醚和丙酮中。

#### (8) 戊二酸

为针状结晶或大单斜粒状结晶，熔点 95 °C~98 °C，沸点为 302 °C，易溶于水、无水乙醇、乙醚和氯仿，微溶于石油醚。

### 2.1.4 有机酸的来源及环境危害

#### 2.1.4.1 有机酸的来源

有机酸广泛存在于水体、大气、土壤等各个介质中，其主要来源有以下几个方面：

##### (1) 天然生物源排放

直接的生物源排放包括微生物活动(细菌的新陈代谢作用)、蚂蚁的排放(主要是甲酸)、土壤和植物的排放等，在海洋上空往往以天然源为主。

郭雪清等<sup>[6]</sup>提出，大气颗粒物中一元脂肪酸是有机酸的主要组成部分，其中高碳数的一元脂肪酸主要来自于植物的贡献。

Glasius 等<sup>[7]</sup>利用碳同位素示踪技术研究欧洲北部地区大气和降水中有机酸的来源，结果表明 55%~100%甲酸和乙酸为生物来源，人为贡献占很少部分，只有在城市或城郊人为贡献才会略高于 20%。该研究表明自然源是欧洲地区大气中有机酸的主导来源。

Andreae<sup>[8]</sup>研究了亚马逊森林中有机酸在对流层的垂直分布后指出，植被的排放可能是有机酸在该处的主要来源，对植被排放有机酸的机制研究证实了这些假设。Servant<sup>[9]</sup>研究了刚果某个森林中不同种树叶产生的有机酸后提出，植被排放的有机酸是该类物质的主要排放源。

Talbot<sup>[10]</sup>将树枝密封于塑料袋中并每隔 10 min 测定一次袋中的甲酸、乙酸和丙酮酸浓度，发现袋内的这些酸的浓度远远高于外界大气中的浓度，因此他们认为植被可排放有机酸且是其重要排放源之一。

##### (2) 人为污染源排放

直接的人为源排放包括：动物的排泄物、塑料燃烧、化工厂化石燃料燃烧的排放、油漆厂的排放、罐头食品厂的排放(淀粉类食品、鱼类等)、烟草的排放、垃圾焚烧厂的排放、肉类食品烹饪等<sup>[11,12]</sup>。这些源一般对于地区性污染的贡献较为重要，在世界范围内对有机酸浓度变化的贡献很小。对于大气浓度贡献较大的直接人为排放源主要为机动车尾气排放，其中的有机酸浓度是大气中有机酸浓度的 100 倍，尾气排放的一元有机酸中乙酸的浓度最高，甲酸其次，高分子量的有机酸浓度较低。生物质燃烧主要为木材的燃烧，对乙酸的排放相对重要于对甲酸的排放。

刘晨书等人<sup>[13]</sup>研究提出碳数小于 20 的脂肪酸主要来自于烹饪源和燃料的燃烧过程。油酸能在烹饪过程中产生，亚油酸主要来自餐饮源。何翔等人<sup>[14]</sup>将采样器架设于北京市海淀区西三环航天桥北京工商大学校内，研究具有交通枢纽、医院、公园、学校及生活区的典型城市代表大气，结果表明 1、2 月燃煤的燃烧对颗粒物中一元酸贡献最明显，烹调源、机动车尾气等在 3 月~7 月对一元酸贡献较大。

各类有机酸在多个领域被生产应用并同时污染排放，主要来自于燃煤发电、垃圾焚烧、

织物印染、添加剂工业以及医药行业等，使得大量有毒有害有机酸进入环境空气。表 1 总结了部分有机酸行业排放来源。

表 1 部分有机酸排放行业总结

有机酸名称	排放领域
甲酸	农药、皮革、染料、医药和橡胶等工业、织物加工、鞣革、纺织品印染、金属表面处理剂、橡胶助剂和工业溶剂等
甲磺酸	脱水剂、涂料固化促进剂、纤维处理剂等
乙酸	制药、农药、织物印染、橡胶工业、塑料制造等
乙二酸	漂白剂、提炼稀有金属、染料还原剂、鞣革剂、塑料工业、漆片、染料工业、显色助染剂、漂白剂。医药工业等
丙酸	防腐剂、化工合成、化妆品原料、食品工业等
丙二酸	医药中间体、香料、粘合剂、树脂添加剂、电镀抛光剂、爆炸控制剂、热焊接助熔添加剂、铝表面处理工业等
甲磺酸	脱水剂、涂料固化促进剂、纤维处理剂等
丁二酸	涂料、染料、粘合剂、调味剂、酸味剂、缓冲剂、防腐剂、镇静剂、电镀行业、润滑剂、添加剂、纺织品加工等
戊二酸	合成树脂、合成橡胶、电子焊接助剂等
苯甲酸	合成纤维、树脂、涂料、橡胶、烟草工业等

### (3) 前体物的二次转化

低分子量有机酸（主要是甲酸、乙酸、乙二酸）在各种形式的降水（雨水、雾水和云水）中普遍存在，是降水中有有机化合物的主要组成部分。它们可以通过干、湿沉降输送到陆地和海洋，从而对土壤和水体造成酸化，对陆地和海洋生态系统造成影响。但在大气中存在的乙二酸比例显著高于其在各类排放源中的比例，说明在大气中二元有机酸尤其乙二酸很有可能转化自其他有机酸类或环烯烃的光化学氧化<sup>[15]</sup>。人为排放的有机物发生光化学反应形成的二次有机气溶胶是颗粒物中二元酸的主要来源<sup>[16]</sup>，一元酸如苯甲酸等芳香酸主要来源于苯、甲苯等芳香烃类的光化学氧化。不饱和类脂化合物主要来源于烹调自氧化过程等<sup>[17,18]</sup>。

Wang 等<sup>[19]</sup>研究北京市大气气溶胶中有机酸的形成途径，通过相关性分析，作者认为大气中的甲酸主要是大气二次光化学反应形成的，草酸的一部分是生物质燃烧或机动车尾气直接排放，草酸的另一部分则来自于大气中的二次光化学反应。

黄晓锋等<sup>[20]</sup>通过研究发现乙二酸在夏季的浓度水平显著高于秋季，而秋季又高于冬季，表现出非常明显的二次来源特征，说明它主要由大气光化学反应生成。他认为大气中碳数  $\geq 2$  的挥发性和非挥发性有机物都有可能是乙二酸的前体物，因此其来源广泛；还可能来自苯、甲苯等芳香烃类化合物的芳环断裂降解反应生成的二羰基化合物，这也是其另一种二次转化的途径。另外乙二酸是光化学反应的终结产物，性质稳定，可以在大气中较长时间地积累。

郭雪清等<sup>[6]</sup>认为在城市大气中二元酸以人为源为主，机动车排放的尾气经过光化学反应也是大气颗粒物中二元酸的重要来源。

Kawamurak 等<sup>[21]</sup>研究发现，东京夏季光化学反应对二次酸的贡献远远超过人为源和自然源的排放。

段凤魁等<sup>[22]</sup>经过研究得到夏季颗粒物中的二元酸含量是四季中最高的，质量浓度约是春、秋季的 2 倍，约是冬季的 3 倍，说明在夏季高温、高湿、太阳辐射强以及臭氧浓度大的

情况下，二次反应转化成的二元酸占相当大的比例。

有机酸颗粒物排放来源总结见图 1。

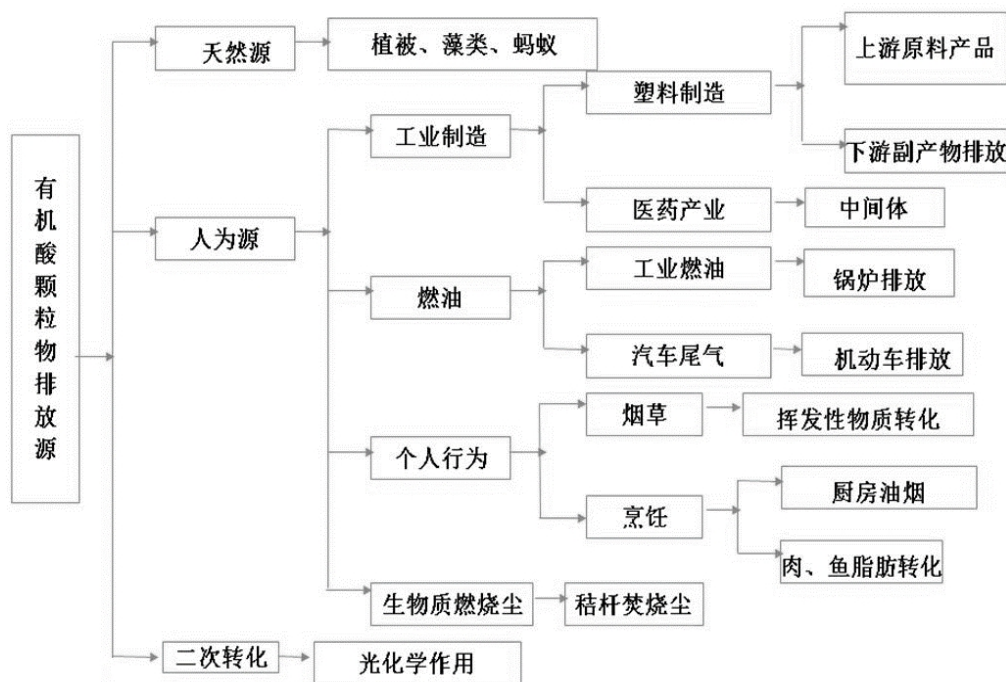


图 1 有机酸的主要来源

#### 2.1.4.2 有机酸的危害

有机酸的危害主要体现在以下几个方面。

##### (1) 对水体的危害

可造成水体酸化，耐酸的藻类、真菌增多，而有根植物、细菌和脊椎动物减少，有机物的分解率降低，严重的会导致湖泊、河流中鱼类减少或死亡<sup>[23]</sup>，从而破坏水体生态系统。

##### (2) 对大气的危害

有机酸作为大气颗粒物中一类重要的水溶性有机物，极易富集在大气颗粒物上，不仅是大气颗粒物的重要组成部分，也是影响云凝结核的形成，进而增强云的反射，影响全球的能量平衡的重要因素。有机酸具有很低的蒸汽压和很强的吸湿性，可使颗粒吸湿增大，通过显著改变大气颗粒物的吸湿性进而影响颗粒物的粒径分布及云凝结核的活性，影响成云过程<sup>[24-26]</sup>。因其具有较强的酸性，还可以改变颗粒物中重金属的形态，影响其迁移过程<sup>[27,28]</sup>。

有机酸虽然酸性比无机酸弱，在一定条件下可明显增加酸雨强度，降低城市大气能见度，影响区域和全球的气候。尤其表现在非工业区和远离人类活动地区，在这类地区，有机酸对降水酸度的贡献可达 65%<sup>[29]</sup>。即便在无机酸含量较高的城市和工业污染地区，有机酸对降水酸度的影响也可高达 45%左右<sup>[30]</sup>。

##### (3) 对土壤的危害

在酸雨作用下，土壤中的重金属溶解度在不同程度地增大，重金属形态向活性形态转化，尤其对水溶性、交换态等重金属的作用最为明显，酸雨环境下重金属的生态危害能力在上述综合作用下也会显著加强，影响植物、农作物的生长吸收<sup>[31]</sup>。

#### (4) 对建筑物的危害

有机酸因其酸性及官能团结构, 存在与金属发生螯合反应的能力, 其气溶胶和颗粒物会对建筑物的材料和外露的电线造成腐蚀等<sup>[32]</sup>。

#### (5) 对人体的危害

以甲酸、乙酸、乙二酸为例, 其主要引起皮肤、粘膜的刺激症状。接触后可引起结膜炎、眼睑水肿、鼻炎、支气管炎, 重者可引起急性化学性肺炎。浓甲酸口服后可腐蚀口腔及消化道粘膜, 引起呕吐、腹泻及胃肠出血, 甚至因急性肾功能衰竭或呼吸功能衰竭而致死, 皮肤接触可引起炎症和溃疡, 偶有过敏反应。浓度较高的乙酸具有腐蚀性, 能导致皮肤烧伤, 眼睛永久失明以及黏膜发炎。乙二酸在人体内不容易被氧化分解掉, 经代谢作用后形成的产物, 属于酸性物质, 可导致人体内酸碱度失去平衡, 其在人体内如果遇上钙和锌便生成草酸钙和草酸锌, 不易吸收而排出体外, 影响钙与锌的吸收。尽管食用油中的亚油酸和油酸等不饱和脂肪酸对人体健康有益, 但烹调油烟中此类化合物的大量存在却会影响人的呼吸道黏膜, 诱发呼吸系统和心血管系统疾病, 造成健康受损<sup>[33]</sup>。

其他常见有机酸的物理化学性质、主要来源及其危害如表 2 所示。

表 2 常见有机酸简介

名称	物理化学性质	主要来源	对人体或环境危害
甲磺酸	分子式 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 无色或微棕色油状液体, 低温下为固体。溶于水、醇和醚, 不溶于烷烃、苯、甲苯等。	海洋中的藻类可释放出各种含硫化合物, 其中含量最丰富的是二甲基硫醚, 它可挥发至大气进而转化为成甲磺酸。	本品对粘膜、上呼吸道、眼和皮肤有强烈的刺激性。吸入后, 可因喉及支气管的痉挛、炎症、水肿, 化学性肺炎或肺水肿而致死。接触后出现烧灼感、咳嗽、喘息、喉炎、气短、头痛、恶心和呕吐。
丙酸	化学式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , 纯丙酸是无色、有腐蚀性的液体, 有刺激性气味。	除草剂、香料、药物等制造业。	吸入本品对呼吸道有强烈刺激性, 可发生肺水肿。蒸气对眼有强烈刺激性, 液体可致严重眼损害。皮肤接触可致灼伤。
丙二酸	丙二酸为无色片状晶体; 熔点 $135.6\text{ }^\circ\text{C}$ , $140\text{ }^\circ\text{C}$ 分解, 能溶于水、醇和醚。	存在于烤烟烟叶中, 是植物生长调节剂吲熟酯的中间体。	丙二酸对皮肤和黏膜有刺激作用。
丁二酸	别名琥珀酸, 无色结晶, 在 $235\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解, 在减压下蒸馏可升华, 能溶于水, 微溶于乙醇、乙醚和丙酮。可与碱反应, 也可以发生酯化和还原等反应。	天然来源是松属植物的树脂久埋于地下而成的琥珀等, 此外还广泛存在于多种植物、动物的组织中。	琥珀酸对眼睛、皮肤、粘膜有一定的刺激作用, 大剂量口服可引起呕吐和腹泻。
丁二酸	别名琥珀酸, 无色结晶, 在 $235\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解, 在减压下蒸馏可升华, 能溶于水, 微溶于乙醇、乙醚和丙酮。可与碱反应, 也可以发生酯化和还原等反应。	天然来源是松属植物的树脂久埋于地下而成的琥珀等, 此外还广泛存在于多种植物、动物的组织中。	琥珀酸对眼睛、皮肤、粘膜有一定的刺激作用, 大剂量口服可引起呕吐和腹泻。
戊二酸	无色针状结晶固体, 主要用于制取戊二酸酐, 用作合成树脂、合成橡胶聚合时的引发剂。易溶于水、酒精、乙醚和氯仿, 微溶于石油醚。	为工业制造己二酸的副产品。	可造成水体酸化, 耐酸的藻类、真菌增多, 而有根植物、细菌和脊椎动物减少, 导致湖泊、河流中鱼类减少或死亡。

名称	物理化学性质	主要来源	对人体或环境危害
己二酸	白色结晶性或结晶性粉末，易溶于酒精、乙醚等大多数有机溶剂。能够发生成盐反应、酯化反应、酰胺化反应等，并能与二元胺或二元醇缩聚成高分子聚合物等。	来源于化工生产、有机合成工业、医药、润滑剂制造产业。	可造成水体酸化，有机物的分解率降低，严重会导致湖泊、河流中鱼类减少或死亡。
丙烯酸	纯的丙烯酸是无色澄清液体，带有特征的刺激性气味，可与水、醇、醚和氯仿互溶。是最简单的不饱和羧酸，由一个乙烯基和一个羧基组成。	合成树脂、合成纤维、高吸水性树脂、建材、涂料等工业部门。	有较强的腐蚀性，中等毒性，其水溶液或高浓度蒸气会刺激皮肤和黏膜。
酒石酸	即 2,3-二羟基丁二酸，分子中有两个不对称碳原子，故有 3 种光学异构体，是重要的还原剂。	存在于多种植物中，如葡萄和罗望子，是葡萄酒中主要的有机酸之一。	酸性较强，对牙齿有腐蚀性。
柠檬酸	在室温下，柠檬酸为无色半透明晶体或白色颗粒或白色结晶性粉末，无臭、味极酸，在潮湿的空气中微有潮解性。加热可以分解成多种产物，与酸、碱、甘油等发生反应。	天然的柠檬酸存在于植物如柠檬、柑橘、菠萝等果实和动物的骨骼、肌肉、血液中。	柠檬酸浓溶液对黏膜有刺激作用，少量食用对人体无直接危害，但它可以促进体内钙的排泄和沉积，如长期食用含柠檬酸的食品，有可能导致低钙血症，并且会增加患十二指肠癌的几率。
苯甲酸	为具有苯或甲醛的气味的鳞片状或针状结晶，化学式 $C_6H_5COOH$ 。微溶于水，易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。能形成盐、酯、酰卤、酰胺、酸酐等。	自然界中以游离酸、酯或其衍生物的形式广泛存在于自然界中。工业上由甲苯生产苯甲醛时的副产物含有此酸。	纯品蒸气有很强的刺激性，吸入后易引起咳嗽。对微生物有强烈的毒性，但其钠盐的毒性则很低。对皮肤有轻度刺激性，但在一般情况下接触无明显的危害性。

## 2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

### 2.2.1 环境空气质量控制标准发展的需要

空气污染物来源总体可分为天然污染源和人为污染物两大类。天然污染包括火山活动、沙尘等自然因素引起的污染。人类活动引起的空气污染主要有工业排放、机动车尾气、城市生活供暖等产业和人类活动排放的污染物等。不同历史时期生产力水平不同，社会发展阶段不同，空气污染的类型也不同。以日本为例<sup>[34]</sup>，其空气环境质量标准已经形成体系，从单项污染物（二氧化硫、一氧化碳、悬浮颗粒物、二氧化氮、光化学氧化剂）扩展到目前四个方面（传统污染物、有害污染物、有毒化学物质、细小颗粒物）；将环境风险理念引入环境质量标准体系，不同级别、层次的污染物的监测频次，在标准体系中的位置和作用均有不同。并且其对于污染物的监测已经不仅限于污染物浓度的监测，如  $PM_{2.5}$  的监测规范就包括了浓度监测和源解析两个部分，这对说清污染状况、分析污染原因进而制定治理对策具有重要意义。了解和研究日本空气环境质量标准体系结构及现状，对完善我国空气环境质量标准体系会提供有益参考。

我国早期经济发展不完善，现代化城市规模较小，工业排放是最为主要的污染来源，因此我国早期大气控制标准中，仅对二氧化硫、氮氧化物等常规污染物做出规定，使用多年的《环境空气质量标准》（GB 3095-1996）是 1982 年颁布实施并于 1996 年和 2000 年进行修订和修改的，只涉及  $PM_{10}$  和单项污染物等。随着城市化规模的不断扩展与机动车保有量的迅速提升，城市的污染物逐渐由工业源向汽车尾气、人为烹饪等新型污染源转化。2011 年

12月15日国务院印发了《国家环境保护“十二五”规划》，《规划》提出，“十二五”期间，要切实解决影响科学发展和损害群众健康的突出环境问题，“雾霾”这一概念也随之进入民众的视野。原环境保护部于2012年2月29日批准了新的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012），并于2012年起在京津冀、长三角、珠三角等重点区域以及直辖市和省会城市分期实施<sup>[35]</sup>，最终于2016年1月1日起在全国范围内实施，在此次修订中首次将PM<sub>2.5</sub>作为主要控制项目列入。

随着经济、技术的发展，各国家和地区对自己的环境空气质量标准都不断进行修订，主要是进一步降低污染物浓度限值。当前国际上环境空气质量标准控制的主要污染物为Pb、SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>和PM<sub>10</sub>。各国对于PM<sub>10</sub>总量排放限值各有规定，中国一级标准（0.04 mg/m<sup>3</sup>）与欧盟年均浓度限值持平，较其他国家严格；中国二级标准高出欧盟的0.01 mg/m<sup>3</sup>，与韩国、泰国持平。比较日均浓度的限值，最低为欧盟和澳大利亚（0.05 mg/m<sup>3</sup>），中国一级标准（0.07 mg/m<sup>3</sup>）略高于欧盟、澳大利亚，但严于美国、日本、韩国、泰国，中国二级标准（0.15 mg/m<sup>3</sup>）与美国持平但高于其他国家。对于PM<sub>2.5</sub>的规定，澳大利亚标准限值最严格，美国次级标准、日本与中国一级标准持平。各国环境空气质量标准中规定的主要控制项目如表3所示<sup>[36]</sup>。

表3 各国环境空气质量标准中的污染项目

国家/地区	控制项目
美国	CO、SO <sub>2</sub> 、NO <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 、PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> 、Pb
欧盟	CO、SO <sub>2</sub> 、NO <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 、PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> 、Pb、苯、As、Cd、Ni、多环芳烃
英国	CO、SO <sub>2</sub> 、NO <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 、PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> 、Pb
日本	CO、SO <sub>2</sub> 、NO <sub>2</sub> 、PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> 、Pb、光化学氧化剂、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯甲烷、二噁英
韩国	CO、SO <sub>2</sub> 、NO <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 、PM <sub>10</sub> 、Pb、苯
泰国	CO、SO <sub>2</sub> 、NO <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 、TSP、PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> 、Pb、苯、氯乙烯、四氯乙烯、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯丙烷、氯仿、1,3-丁二烯
中国	CO、SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 、NO <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 、TSP、PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> 、Pb、BaP

有机酸作为PM<sub>2.5</sub>的组成部分，在光化学反应中发挥非常重要作用。但目前国际上并未有关于环境空气颗粒物中有机酸含量的限值规定。国内，《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）未见到有关颗粒物中有机酸污染物浓度的限值说明，《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）也仅对“颗粒物”这一整体做出了要求，未具体地针对有机酸提出限值规定。上海市《大气污染综合排放标准》（DB31/933-2015）中，对丙烯酸含量进行了规定，其最高允许排放浓度为20 mg/m<sup>3</sup>，最高允许排放速率为0.5 kg/h。但此排放标准并非针对环境空气排放标准，仅针对固定污染源大气污染物的排放控制、监测与监督实施等要求，适用于现有污染源的大气污染物排放管理，以及新、改、扩建项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工验收及其投产后的的大气污染物排放管理。国外，荷兰在一般排放标准中也对丙烯酸

进行了相关规定，同样是针对固定污染源排放。丙烯酸沸点 141 °C，与水混溶，可混溶与乙醇、乙醚，往往以气态形式存在于大气中、以丙烯酸酯形式存在于水体中。对于空气和废气中的丙烯酸，多采用活性炭管吸附，二硫化碳解吸，气相色谱仪测定的方法进行测定，方法成熟且可与其他有机物一并分离检测。

### 2.2.2 大气污染防治颗粒物源解析工作的需要

大气颗粒物源解析指通过化学、物理、数学等方法定性或定量识别环境受体中大气颗粒物污染的来源<sup>[37]</sup>。大气颗粒物是 2006 年以来我国城市空气质量的主要污染物，由于大气颗粒物的来源广泛，弄清城市大气颗粒物的来源及各来源所占比例，成为环境管理和科学决策一个非常重要而复杂的课题。源解析技术不仅要定性地识别大气颗粒物的来源，还要定量地计算出各个污染源对环境污染的贡献值。

2014 年 12 月 25 日，中国环境监测总站印发《关于加强大气颗粒物来源解析能力建设的指导意见（试行）》，以进一步贯彻落实国务院《关于印发大气污染防治行动计划的通知》（国发 [2013] 37 号），科学规范地开展大气颗粒物来源解析工作。该意见按照《关于开展第一阶段大气颗粒物来源解析研究工作的通知》（环办 [2014] 7 号）和《大气颗粒物来源解析技术指南》（试行）（环发 [2013] 92 号）的要求，指导各地结合本地区重点污染源排放清单、污染源颗粒物特征组分以及监测技术的可行性，科学选择适当的监测技术方法。2018 年 8 月 21 日，中国环境监测总站在北京召开“大气颗粒物源解析监测技术体系构建及业务化技术支持”项目专家研讨会。要有效控制颗粒物首先要确定颗粒物来源，因此大气颗粒物源解析已经成为制定城市大气颗粒物污染控制对策不可缺少的科学依据，用以帮助环境决策者们更有针对性地、更科学地、合理地防治颗粒物污染。大气颗粒物源解析监测技术体系构建及业务化技术支持是生态环境部大气司归口管理的专项工作，根据环境管理工作需求，监测总站组织地方监测站、高校研究所开展一系列颗粒物源解析相关监测和研究工作，编制上报一系列技术路线、技术指南、技术导则和研究报告，为各地开展大气颗粒物源解析工作提供技术支持。监测总站将紧密围绕《打赢蓝天保卫战三年行动计划》的工作需求，进一步完善颗粒物源解析技术体系，推动全国源解析工作的业务化，更好地支撑大气污染防治工作。

为了评价污染源对采样处大气颗粒物的影响，近年来研究者们围绕大气颗粒物的污染源解析开展了大量工作，具有十分重要的意义：

- （1）可有助于制定大气污染防治规划；
- （2）可确定污染治理重点，指导环境管理和科学决策；
- （3）可用于确定排放源的种类和排放源的贡献，重点治理；
- （4）可有效控制大气污染，提高空气质量。

在有机物含量测定研究中，人们发现甲酸和乙酸的比值与人类污染对大气有机酸的贡献量有一定的联系，因而可以用来判断大气有机酸的主导来源是自然源还是人类污染源<sup>[38]</sup>。

王跃思研究报道<sup>[39]</sup>指出，北京地区人为活动排放的颗粒物的主要排放源是：汽车尾气、煤炭燃烧、工业、地面扬尘、餐饮业等。而各种排放源对空气颗粒物的质量浓度的贡献率分别为：汽车尾气 25%，煤炭燃烧 20%，工业 20%，地面扬尘 10%，餐饮业 15%。

于娜等<sup>[40]</sup>报道,北京市细粒子的主要来源为柴油车排放(15.3%)、汽油车排放(20.5%)、燃煤排放(19.0%)、生物质燃烧(2.1%)和植物碎屑(1.1%)。机动车和燃煤排放仍然是北京市细粒子的主要来源,而且有加重趋势。

徐敬等人报道<sup>[41]</sup>,北京地区 PM<sub>2.5</sub> 的 5 类污染源分别为土壤尘、煤燃烧、交通运输、海洋气溶胶,以及钢铁工业。

于扬等<sup>[42]</sup>通过分析确定,北京 PM<sub>2.5</sub> 有交通排放、工业排放和燃煤,本地扬尘和远源沙尘细颗粒,与成土母岩风化有关的土壤颗粒的再悬浮迁移,3 大类来源其贡献率分别为 41.2%、31.4%和 12.2%。

朱先磊等<sup>[43]</sup>研究表明北京市 PM<sub>2.5</sub> 的主要来源为燃煤、扬尘、机动车排放、建筑尘、生物质燃烧、二次硫酸盐和硝酸盐及有机物。污染源贡献率随地域变化不大,燃煤、扬尘、生物质燃烧、二次硫酸盐和硝酸盐随季节变化比较明显。

宋宇等报道<sup>[44]</sup>,细粒子的主要来源有 6 类,分别是地面扬尘、建筑工地、生物质燃烧、二次源、机动车排放和燃煤。

邹长武等<sup>[45]</sup>根据他们提出的大气颗粒物混合尘溯源解析方法对某城市的颗粒物来源进行分析,得到扬尘的贡献率为 28.75%,煤烟尘的贡献率为 25.22%,尾气尘的贡献率为 6.87%。

大气颗粒物中有机酸相关测定方法的制订,不仅是未来环保规范的迫切需要,同时也为大气颗粒物中化合物的示踪及其来源解析提供依据,是大气颗粒物环境治理工作的重要需求。多数已知的有机酸来源可以同时向大气中释放数种低分子有机酸,因此,通过测定多种低分子有机酸,可以在不同来源的有机酸贡献量之间建立多元方程,从而计算出不同来源对大气有机酸的贡献比例。因此,开展关于有机酸在大气化学中的监测研究是非常有必要的,该结果对于了解大气颗粒物中有机物的变化规律与来源解析具有重要的科学意义。

### 3 国内外相关标准分析方法研究

目前有机酸含量的测定方法主要有电位滴定法、分光光度法、酶分析法、毛细管电泳法、气相色谱法、液相色谱法、质谱法和离子色谱法等。

#### (1) 电位滴定法

电位滴定法是指在滴定过程中通过测量电位变化以确定滴定终点的方法。在滴定到达终点前后,滴液中的待测离子浓度往往连续变化多个数量级,从而引起电位的突跃,被测成分的含量可通过消耗滴定剂的量来计算。电位滴定法具有客观可靠、易于自动操作、不受溶液颜色干扰等优点,一般用于有机酸总酸度的测定,通常用作常量分析<sup>[46]</sup>。

#### (2) 分光光度法

分光光度法分析有机酸,一般要先将羧酸转化为相应的酯,再利用酯和羟胺反应生成羟肟酸,然后与三价铁反应得羟肟酸铁显色。由于该反应必须在无水条件下进行,牛金刚等<sup>[47]</sup>将其进行了改进,他将含有羧酸的水溶液与高氯酸羟胺的甲醇溶液在 *N,N'*-二环己基碳酰亚胺(DCC)的存在下,可以直接反应形成羟肟酸,该酸遇高氯酸铁显色,在 520 nm 有最大吸收峰,并且符合朗伯-比尔定律,因此可以进行比色定量测定。该方法可用于那些不易从水溶液中萃取的有机酸的测定,具有仪器简单、操作方便、线性范围宽、正确度高等优点,一般用于有机酸总酸度的测定。

#### (3) 酶分析法



酶分析法是一种生物药物分析方法，可用于苹果酸、乳酸、柠檬酸、酒石酸、乙酸、乙二酸、琥珀酸等有机酸的定量测定。还原型辅酶 I (NADH) 和还原型辅酶 II (NADPH) 在 340 nm 处有特异性吸收波长，酶法通过测定辅酶 NADH 或者 NADPH 量的增减来实现对有机酸的测量。酶作为一种催化效率高的生物催化剂，其最大优点是专一性强、特异性高，由于酶的特异性使酶法能够分别测定 L 型和 D 型的异构体。该法每次检测一种有机酸，不能同时对多种有机酸进行测定。在应用中酶法常作为验证其他方法的参考方法<sup>[48]</sup>。

#### (4) 毛细管电泳法

毛细管电泳法作为近十几年来迅速发展起来的一项新分析技术，在测定离子型组分方面显示了巨大的潜力。毛细管电泳法是以弹性石英毛细管为分离通道，以高压直流电场为驱动力，依据样品中各组分之间淌度和分配行为上的差异而实现分离的方法。该方法前处理简便、分析时间短、试剂与样品消耗少、分离度高，对仪器使用和维护的技术要求较高<sup>[20,48]</sup>。

#### (5) 气相色谱法

气相色谱法常用于测定分子量相对较小、沸点适中的有机酸类。为了避免糖类、色素等干扰，需要复杂的前处理。前处理可采用离子交换树脂吸附萃取、固相萃取、衍生法等<sup>[48,49]</sup>。

#### (6) 液相色谱法

针对沸点高、难气化的不挥发有机酸，液相色谱法在测定时较简便。同气相色谱类似，也需要先对样品进行前处理，其中最常用且有效的就是衍生法。由于羧酸化合物在紫外光区无明显吸收，需引入在紫外光区有强吸收的基团再作色谱分析，例如把二酸经酯化衍生化处理酯化成二酸二乙酯，以丙二酸二乙酯为内标物计算二酸的含量。衍生反应的转化率和衍生试剂用量的控制是保证二元酸的酯化率完全相同的关键。O-正丁基羟胺、2,4-二硝基苯肼等常用的衍生化试剂毒性均较大，会对人体和环境造成巨大危害<sup>[48]</sup>。

#### (7) 质谱法

气相色谱-质谱法或液相色谱-质谱法结合了色谱的高效分离和质谱的准确定性两方面的优点，当各组分得以在色谱柱中彼此分离后，顺序进入检测器中被检测、记录下来。质谱分析是一种测量离子荷质比（电荷-质量比）的分析方法，它使试样中各组分在离子源中发生电离，生成不同荷质比的带正电荷的离子，经加速电场的作用，形成离子束，进入质量分析器。在质量分析器中，再利用电场和磁场使发生相反的速度色散，将它们分别聚焦而得到质谱图，从而确定其质量。这种分析方法检出限低且可测定多种有机酸，擅长检测结构复杂的长链、多环物质<sup>[50]</sup>。

#### (8) 离子色谱法

离子色谱法是以离子交换树脂为固定相对离子性物质进行分离，用电导、安培或紫外可见检测器连续检测流出物信号变化的一种色谱方法<sup>[28]</sup>。而今，离子色谱法已是一项成熟的分析技术，成为无机分析阴离子、阳离子和小分子极性有机阴离子的首选方法，该法主要具有以下优点：

a) 操作简便，无需复杂前处理，对成分复杂样品采用过滤或稀释方式即可；使用电化学膜做抑制器，无需再生，可保持连续工作。

b) 一次进样可同时测定多种离子，提高检测效率，缩短分析时间。

c) 灵敏度高，离子色谱分析的浓度范围为 $\mu\text{g/L} \sim \text{mg/L}$ 。通过增加进样量，或浓缩等方

法检出限可更低。

d) 选择性好, 离子色谱法的选择性主要由选择适当的分离和检测系统来达到, 色谱柱固定相对选择性的影响较大。由于选择性较好, 因此干扰较少。

e) 系统漂移小、稳定性较好、重复性佳。同一台仪器在色谱柱、进样量、淋洗液浓度与流速均保持不变的情况下, 同一种有机酸的保留时间几乎不变, 同浓度标准物质的峰面积也基本相同。

f) 可配备在线淋洗液发生器, 得到所需准确浓度的无污染的淋洗液, 淋洗液不与空气接触, 避免了  $\text{CO}_2$  溶入淋洗液中生成  $\text{CO}_3^{2-}$ , 从而杜绝基线漂移和鬼峰的出现。

各个方法的优缺点比较及能测定的有机酸种类见表 4。

表 4 有机酸分析方法的比较

分析方法	优点	缺点	测定有机酸的种类	检出限级别
滴定法	客观可靠、易于自动操作、不受溶液颜色干扰	通常用作常量分析; 用于有机酸总酸度的测定	有机酸总量 <sup>[46]</sup>	mg/L 级
分光光度法	仪器简单、操作方便、线性范围较宽、准确度高	一般用于有机酸总酸度的测定	总三萜类有机酸 (基本母核由 30 个碳原子所组成的萜类) 总量 <sup>[47]</sup>	mg/L 级
酶分析法	专一性强、特异性高	每次检测只能测定一种有机酸, 比较耗时	苹果酸、乳酸、柠檬酸等 <sup>[48]</sup>	μg/L 级
毛细管电泳法	分离度高、分析时间短、试剂与样品消耗少、可自动化	对仪器使用和维护的技术要求较高	乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、壬二酸、乙醇酸、苹果酸、丙酮酸、乙醛酸、甲磺酸等 <sup>[20]</sup>	μg/L 级
气相色谱法	可测定多种有机酸	对于一些不挥发的有机酸, 其沸点高难气化	己二酸 <sup>[49]</sup> 、壬二酸 <sup>[51]</sup> 等	μg/L 级
液相色谱法	可测定多种有机酸	衍化试剂毒性较大	丁二酸、戊二酸、己二酸、乙醇酸、乙醛酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸、乳酸等 <sup>[48]</sup>	μg/L 级
质谱法	可测定多种有机酸, 较适宜检测结构复杂的长链、多环物质	需要经过繁琐的衍生预处理	戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等 <sup>[52]</sup>	μg/L 级
离子色谱法	操作简便, 无需复杂前处理; 灵敏度高, 选择性好, 系统稳定性较好, 重复性佳	检出有机酸种类有限, 适于检测无机阴阳离子和小分子极性有机阴离子	甲酸、乙酸、甲烷磺酸、丁二酸、戊二酸、丙二酸、乙二酸、山梨酸、苯甲酸、对苯二甲酸、苯磺酸等 <sup>[28]</sup>	μg/L 级

### 3.1 主要国家、地区和国际组织相关分析方法研究

经查阅，ISO、EPA、ASTM、JIS 等体系相关标准中尚未有关于大气颗粒物或大气降水中有有机酸的方法或相关说明。

其他国家关于有机酸测定的相关标准，如俄罗斯国家标准《Determination of caffeine, ascorbic acid and its salts, preservatives and sweeteners using capillary electrophoresis method》（GOST R 53193-2008），采用毛细管电泳法测定葡萄酒中有机酸、防腐剂、甜味剂、咖啡因；德国国家标准《German standard methods for the examination of water, waste water and sludge-Sludge and sediments (group S)-Part19:Determination of the steam-volatile organic acids (S 19)》（DIN 38414-19-1999），选用蒸馏滴定法测定挥发性有机酸的总量；1994 年美国材料与试验协会（ASTM）颁布了《Standard Test Methods for Trace Anions in High Purity Water by Ion Chromatography》（ASTM D5542-16），该方法是高纯度水中痕量阴离子测定的离子色谱法，除能测定常规阴离子外，还能测定乙酸根离子和甲酸根离子，其检出限分别为 6.8 μg/L 和 5.6 μg/L。

各标准具体内容见表 5。

表 5 国外有机酸测定的相关标准

国家/组织	标准名称	测定有机酸的种类	前处理方法	测定方法	检出限或测定范围
俄罗斯国家标准	毛细管电泳法测定酒精和非酒精饮料中的咖啡因、抗坏血酸及其盐类、防腐剂和甜味剂 (GOST R 53193-2008)	山梨酸、苯甲酸、乙酰磺胺酸等	/	毛细管电泳法	/
德国	德国对水、废水和淤泥的标准检验法.淤泥和沉积物(S组)第19部分:蒸汽-挥发性有机酸含量测定(DIN 38414-19-1999)	总挥发性有机酸	蒸馏	滴定法	2~20 mmol/L
美国材料与试验协会	离子色谱法分析高纯度水中痕量阴离子的标准试验方法(ASTM D5542-16)	常见阴离子、乙酸根离子、甲酸根离子	/	离子色谱法	6.8 μg/L(乙酸根离子), 5.6 μg/L(甲酸根离子)

### 3.2 国内相关标准方法研究

《火力发电厂水汽试验方法痕量氟离子、乙酸根离子、甲酸根离子、氯离子、亚硝酸根离子、硝酸根离子、磷酸根离子和硫酸根离子的测定-离子色谱法》（DL/T 954-2005）规定了离子色谱法测定火力发电厂水、汽中痕量乙酸根离子和甲酸根离子的方法，该方法采用 KOH 梯度淋洗将被测阴离子进行洗脱，淋洗液通过抑制器时，所有阳离子被交换为氢离子，氢氧根型淋洗液转化为水，背景电导值降低，与此同时，被测阴离子被转化为相应的酸，电导率升高，再由电导检测器检测相应信号进行定量。此方法测定甲酸、乙酸方便有效，但仅

针对于特定作业场所的水、汽检测，并未涉及广泛区域的大气颗粒物。

《食品中有机酸的测定》（GB/T 5009.157-2003）中使用高效液相色谱法（HPLC）测定食品中的酒石酸、苹果酸、柠檬酸和丁二酸。检出限分别为酒石酸 0.1 μg/ml、苹果酸 0.3 μg/ml、柠檬酸 0.5 μg/ml、丁二酸 2.0 μg/ml。样品经(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>缓冲液载流，通过C<sub>18</sub>柱依次分离，由紫外检测器检测。

《空气和废气监测分析方法（第四版）》（国家环保总局 2003 年）在第四篇降水监测中提出了应用离子色谱法测定降水中的甲酸和乙酸，样品经微孔滤膜过滤后，采用 2.4 mmol/LNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>~3.0 mmol/LNaHCO<sub>3</sub>的碳酸盐体系淋洗液，经阴离子分离柱分离后电导检测器测定，但该方法描述较为简单。

《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》（HJ 1004-2018）适用于降水中甲酸、乙酸、草酸的测定，样品采用碳酸盐淋洗液（4.0 mmol/LNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>~1.2 mmol/LNaHCO<sub>3</sub>体系），经阴离子分离柱（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）进行有机酸分离，由抑制器扣除背景电导，用电导检测器测定。当进样量为200 μl时，本方法甲酸的检出限为0.004 mg/L，乙酸的检出限为0.005 mg/L，草酸的检出限为0.005 mg/L。

各标准具体内容见表 6。

表 6 国内有机酸测定的相关标准

行业	标准名称	测定有机酸种类	采样方法	前处理方法	测定方法	检出限或测定范围
电力	《火力发电厂水汽试验方法痕量氟离子、乙酸根离子、甲酸根离子、氯离子、亚硝酸根离子、硝酸根离子、磷酸根离子和硫酸根离子的测定-离子色谱法》（DL/T 954-2005）	甲酸根、乙酸根	/	/	离子色谱法（KOH梯度淋洗）	μg/L级（使用大容量样品定量环）
食品	《食品中有机酸的测定》（GB/T 5009.157-2003）	酒石酸、苹果酸、柠檬酸和丁二酸	/	蒸馏	高效液相色谱法	酒石酸 0.1 μg/ml、苹果酸 0.3 μg/ml、柠檬酸 0.5 μg/ml、丁二酸 2.0 μg/ml
环境	《空气和废气监测分析方法》（国家环保总局 2003 年第四版）降水监测甲酸和乙酸离子色谱法	甲酸和乙酸	/	/	离子色谱法	/
	《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》（HJ 1004-2018）	甲酸、乙酸、草酸	/	/	离子色谱法	甲酸 0.004 mg/L、乙酸 0.005 mg/L、草酸 0.005 mg/L

### 3.3 国内外相关文献方法研究

#### 3.3.1 国外文献中相关分析方法研究

Domingosa 等<sup>[53]</sup>采用离子色谱法成功分离了大气颗粒物中的无机阴离子（氟离子、氯离子、硝酸根、硫酸根、磷酸根）、单羧酸（甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸）、二羧酸（乙二酸、琥珀酸）、三羧酸（柠檬酸），检出限可达到  $\text{pg}/\text{m}^3$ 。他们用聚四氟乙烯膜（PTFE），直径 47 mm，孔径 1  $\mu\text{m}$  采集了巴西萨尔瓦多城的多个  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  样品，流量为 10 L/min，采样时间为 24 h， $-4\text{ }^\circ\text{C}$  保存至分析。分析时取 1/4 膜，加入 2 ml 异丙醇/水溶液（2%，V/V），室温下机械搅动 10 min，然后过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜后离子色谱法测定。淋洗液为自动发生装置产生的氢氧化钾溶液，梯度淋洗工作条件如下：1) 0 min~14 min, KOH 的浓度 0.6 mmol/L；2) 14 min~20 min, KOH 的浓度从 0.6 mmol/L 升至 15 mmol/L；3) 20 min~32 min, KOH 的浓度从 15 mmol/L 升至 38 mmol/L；4) 32 min~35 min, KOH 的浓度从 38 mmol/L 降至 0.6 mmol/L；5) 35 min 后, KOH 的浓度从 0.6 mmol/L 降至 0.38 mmol/L，结束分析过程。色谱柱采用 AS11-HC（2 mm×250 mm）阴离子分离柱和 AG11-HC（2 mm×50 mm）保护柱，抑制器为 ASRS-300 型阴离子抑制器。

Ramya 等<sup>[54]</sup>测定并比较了 Potsdam 和 Stockton 地区  $\text{PM}_{2.5}$  样品中的甲酸、乙酸、丙酸、乙二酸和丙二酸含量的差异，检出限可达到  $\text{ng}/\text{m}^3$ 。采样所需的石英膜（直径 47 mm）预先在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  灼烧 16 h，然后在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  灼烧 1.5 h。7.3 L/min 采样 24 h 后的石英膜加入 10 ml 去离子水，机械振荡 60 min，再超声提取 60 min，然后 6500 rpm 离心 20 min，KOH 梯度淋洗离子色谱法测定，色谱柱为 Ionpac AS17（4 mm）阴离子分离柱和 Ionpac AG17（4 mm）保护柱。研究发现，这些有机酸类约占有机物质量的 5%~15%，其中含量最高的为乙二酸，它是最小的二元酸，来源为各种其他含碳的前体化合物，是光化学氧化反应的最终产物，并且可以在大气中持续积累。

Mkoma 等<sup>[55]</sup>研究了坦桑尼亚的某个农村地区大气  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  样品中的无机阴、阳离子和有机酸（甲酸、乙酸、乙二酸、丙酮酸）的分布。石英膜预先在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  灼烧 24 h，置于  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$  采样器中，17 L/min 采集 24 h。分析时取 1/2 的石英膜加入 5 ml 超纯水振荡 5 min，过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜后测定。淋洗液为自动发生装置产生的氢氧化钾溶液，色谱柱采用 AS16 阴离子分析柱。结果发现，几种有机酸的检出限为 0.008  $\text{ng}/\text{L}$ ~0.017  $\text{ng}/\text{L}$ ， $\text{PM}_{2.5}$  中的乙二酸和丙二酸含量最高，约占有机酸含量的 64%， $\text{PM}_{10}$  中的乙酸含量最高，约占有机酸含量的 62%。

各文献的内容总结见表 7。

表 7 国外有机酸分析测定的相关文献

文献名称	中文译名	测定有机酸种类	采样方法	前处理方法	测定方法	检出限或测定范围
------	------	---------	------	-------	------	----------

文献名称	中文译名	测定有机酸种类	采样方法	前处理方法	测定方法	检出限或测定范围
A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices	大气颗粒物中主要离子的综合测定方法	甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、乙二酸、琥珀酸、柠檬酸、丙酮酸、乳酸	10 L/min 采样 24 h, 聚四氟乙烯膜	1/4 膜, 加入 2 ml 2% 的异丙醇/水溶液, 室温下机械搅拌 10 min	离子色谱法 (KOH 梯度淋洗, AS11-HC 阴离子分离柱和 AG11-HC 保护柱)	7.7 $\mu\text{g/L}$ ~ 22 $\mu\text{g/L}$
An ion chromatographic analysis of water-soluble, short-chain organic acids in ambient particulate matter	大气颗粒物中的水溶性短链有机酸的离子色谱分析	乙酸、甲酸、丙酸、乙二酸、丙二酸	7.3 L/min 采样 24 h, 石英膜	整膜加入 10 ml 去离子水, 机械振荡 60 min 再超声提取 60 min	离子色谱法 (KOH 梯度淋洗, Ionpac AS17 阴离子分离柱和 Ionpac AG17 保护柱)	0.5 $\text{ng/m}^3$ ~ 3.6 $\text{ng/m}^3$
Determination of Carboxylic Acids and Water-soluble Inorganic Ions by Ion Chromatography in Atmospheric Aerosols from Tanzania	离子色谱法测定坦桑尼亚大气气溶胶中的羧酸和水溶性无机离子	甲酸、乙酸、乙二酸、丙酮酸	17 L/min 采样 24 h, 石英膜	1/2 膜加入 5 ml 超纯水振荡 5 min	离子色谱法 (KOH 梯度淋洗, AS16 阴离子分析柱)	0.008 $\text{ng/L}$ ~ 0.017 $\text{ng/L}$

### 3.3.2 国内文献中相关分析方法研究

黄晓锋等<sup>[20]</sup>采用预先在 500 °C 下灼烧 4h 的石英膜采集北京夏、秋、冬 3 季大气颗粒物细粒子的 PM<sub>2.5</sub> 样品。采样结束后, 将石英膜包裹在洁净的铝箔中放入专用冰箱于 -18 °C 冷冻保存。实验室内采用毛细管电泳法对 PM<sub>2.5</sub> 中的乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、壬二酸、乙醇酸、苹果酸、丙酮酸、乙醛酸、甲磺酸等 10 种水溶性有机酸进行了测定, 方法的定量检测限为 110  $\mu\text{g/L}$  ~ 280  $\mu\text{g/L}$  (提取液)。结果发现在北京市大气 PM<sub>2.5</sub> 中, 测得的 10 种水溶性有机酸总量在不同季节占总有机物质量的 0.97% ~ 4.64%。其中乙二酸的含量最为丰富, 远高于其它 9 种有机酸, 占有有机酸总量的 33% ~ 55%。各种有机酸浓度的季节变化规律表明, 乙二酸、丙二酸、丁二酸、苹果酸、甲磺酸主要来自大气中的光化学反应, 而一次源排放对戊二酸、壬二酸、乙醛酸、丙酮酸也有重要贡献。

张勤等<sup>[56]</sup>建立离子色谱梯度淋洗抑制电导法测定电厂水中有机酸和无机阴离子的方法。选用 AG11-HC (50 mm × 4 mm) 阴离子保护柱和 AS11-HC (250 mm × 4 mm) 阴离子分析柱对样品进行分离, 以氢氧化钾溶液梯度淋洗, 自再生抑制电导检测器检测, 同时测定电厂水中的有机酸和无机阴离子, 其中 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 的检出限为 0.989 ng/ml, HCOO<sup>-</sup> 的检出限为 0.845 ng/ml。

谢永洪等<sup>[57]</sup>在 2011 年建立了离子色谱同时测定水中甲酸、乙酸、丙烯酸和氯乙酸的方法。采用 1 mmol/L KOH 淋洗液梯度洗脱时可达样品中甲酸、乙酸、丙烯酸和氟乙酸与常见阴离子分离的目的, 乙酸、甲酸、丙烯酸和氯乙酸线性范围分别为 0.01 mg/L ~ 10.0 mg/L、

0.01 mg/L~20.0 mg/L、0.01 mg/L~20.0 mg/L和0.01 mg/L~20.0 mg/L，检出限分别为0.003 mg/L、0.002 mg/L、0.003 mg/L和0.004 mg/L。方法用于实际水样的分析，加标回收率在96%~117%之间。

谢永洪等<sup>[58]</sup>于2009年利用离子色谱电导检测测定废气中甲酸，通过考察IonPac AS18柱和IonPac AS11柱在不同淋洗液浓度条件下对甲酸的分离效果，以及其他淋洗条件对分离的影响，并考察比较了分别以水和吸收液为标准溶液介质所绘制的校准曲线，建立了以IonPacAS18柱，5 mmol/L氢氧化钾为淋洗液，1.0 mL/min的淋洗速度进行梯度洗脱，并用吸收液配制校准曲线分析废气中甲酸样品的的方法。方法线性范围为0.1 mg/L~10 mg/L和10 mg/L~100 mg/L，检出限为0.007 mg/m<sup>3</sup>，测定实际样品时甲酸回收率为88%~104%。

韦进进等<sup>[59]</sup>建立了梯度洗脱离子色谱法同时测定降水样品中的氟离子、乙酸、甲酸、甲磺酸、氯离子、硝酸根、戊二酸、硫酸根、乙二酸等9种有机酸和无机酸阴离子的测定方法。利用ICS-1000型离子色谱仪配备的淋洗液发生器，产生梯度氢氧化钾溶液，结果显示在20 min内很好地完成了9种离子的同时分离测定。各有机酸的检出限如下：甲酸0.020 mg/L、乙酸0.012 mg/L、甲磺酸0.002 mg/L、戊二酸0.021 mg/L、乙二酸0.005 mg/L。南宁市2010年9月3个功能区16场降水分析测定结果表明，降水样品中除检出常规4种无机阴离子外，还检出乙酸、甲酸2种有机酸，检出率均为100%，且乙酸、甲酸对整个样品阴离子浓度的贡献率为0.67%~7.86%，这表明有机酸对降水中阴离子的贡献是不可忽略的。

牛彧文等<sup>[60]</sup>为了揭示有机酸对长江三角洲区域降水酸化的影响，2008年在浙江临安区域大气奉底站采集了35场降水的样本，用离子色谱梯度淋洗法测定有机酸浓度。结果表明，甲酸、乙酸、甲磺酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸均有不同程度检出，一元有机酸中甲酸和乙酸在每场降水中均有检出，二元有机酸中乙二酸和丁二酸检出率很高，其他有机酸检出率较低。甲酸、乙酸和乙二酸约占阴离子总量的13%，约占检测到的总有机酸的89%，其中甲酸和乙酸占总有机酸的80%，他认为植被排放的有机酸是长江三角洲大气背景区降水中有机酸的重要来源。

2014年中国环境监测总站主编的《环境空气颗粒物源解析监测技术方法指南（试行）》中使用石英滤膜采集大气中的细颗粒物，采取浸泡过夜或超声波提取-KOH梯度淋洗离子色谱法测定颗粒物中可溶性低分子有机酸——甲酸、乙酸、甲磺酸、丁二酸、戊二酸、丙二酸、乙二酸。当采样体积为11 m<sup>3</sup>时，本方法对颗粒物中甲酸、乙酸、甲磺酸、丁二酸、戊二酸、丙二酸、乙二酸的检出限为0.06 μg/m<sup>3</sup>~0.034 μg/m<sup>3</sup>。该方法给出了一定条件下的标准色谱图，为今后开展颗粒物中有机酸的测定提供了良好的基础，但针对该方法的具体条件优化试验还比较少，需要进一步比较验证。

丁萌萌等<sup>[28]</sup>建立了超声提取-离子色谱法55 min内同时测定大气PM<sub>2.5</sub>中13种水溶性低分子有机酸（甲酸、乙酸、甲磺酸、戊二酸、丁二酸、丙二酸、乙二酸）和无机阴离子（氯离子、硝酸根、硫酸根等）的方法，经不同样品膜空白值考察、预处理条件优化、样品保存实验研究等获得了最佳的实验条件。研究发现，滤膜在20.0 °C~22.0 °C下超声提取60 min后上机测定。梯度淋洗工作条件如下：1) 0.0 min~9.0 min，KOH的浓度1.00 mmol/L；2) 9.0 min~20.0 min，KOH的浓度从1.00 mmol/L升至8.00 mmol/L；3) 20.0 min~50.0 min；KOH的浓度从8.00 mmol/L升至25.0 mmol/L；4) 50.0 min~55.0 min，KOH的浓度从25.0

mmol/L降至1.00 mmol/L，结束分析过程。各有机酸的测定范围如下：甲酸50 mg/L~1000 mg/L、乙酸50 mg/L~1000 mg/L、甲烷磺酸29.6 mg/L~592 mg/L、戊二酸20 mg/L~400 mg/L、丁二酸20 mg/L~400 mg/L、丙二酸20 mg/L~400 mg/L、乙二酸50 mg/L~1000 mg/L。两个采样期间，氯离子、硝酸根、硫酸根在13种化合物中占绝对优势，均占总量的95%以上；乙酸、甲酸、甲烷磺酸和乙二酸为其他低含量离子中的主要组分。

余学春等<sup>[61]</sup>利用离子色谱技术同时测定大气气溶胶中的水溶性有机物（WSOC）与各种无机成分，检测出12种无机离子及7种WSOC（甲酸、乙酸、甲磺酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸），该方法对有机物的线性范围为0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。采用聚四氟乙烯膜（直径47 mm，孔径2  $\mu\text{m}$ ）收集大气颗粒物样品，-20  $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存，测定时将滤膜剪成条状碎片，超声提取30 min，提取液用0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定。7种WSOC的平均浓度水平为0.01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.118  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，占PM<sub>2.5</sub>质量浓度的0.01%~0.1%，其总和占PM<sub>2.5</sub>质量的0.5%，其中乙二酸的含量最高，其次为乙酸、丁二酸、丙二酸等。

综上所述，电位滴定法和分光光度法只用于有机酸总酸度的测定；酶分析法每次检测只能测定一种有机酸，耗时耗力；毛细管电泳法所需仪器使用和维护的技术要求很高，不具备普遍推广能力；气相色谱法、液相色谱法、质谱法需要复杂前处理，操作繁琐；离子色谱法操作简便，无需复杂前处理、灵敏度高，选择性好、重复性佳，适于大气颗粒物中普遍存在的小分子有机酸的测定，大量文献<sup>[28,56-59]</sup>也证实了这一点。因此本标准是对离子色谱法测定有机酸进行优化，并对样品的前处理方式和测定条件进行改进。

### 3.4 与本标准的关系

环境空气颗粒物中有机酸样品的采集具体按照《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》（GB/T 15432-1995）、《环境空气 PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>的测定 重量法》（HJ 618-2011）和《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ 194-2017）的相关规定执行，与环境空气颗粒物中的阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）在一张滤膜上共同采集，节省人力物力。

为与环境空气颗粒物中的阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）采用相近的前处理方式制得液体试样，编制组拟对《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）的前处理条件进行有机酸测定的适用性验证，并结合实验结果，提出改进性措施。编制组还将对仪器条件进行优化，最终建立适用于环境空气颗粒物中有机酸测定的离子色谱法。并确保本方法准确可靠，精密度和正确度能够满足各项方法特性指标的要求，能适应我国绝大部分环境监测及相关实验室的仪器设备、技术能力。

本标准与其他相关标准的比较见表 8。

表 8 本标准与其他国内相关标准的比较

方法名称	《环境空气 降水中有有机酸（乙酸、甲酸和草酸）的测定 离子色谱法》（HJ 1004-2018）	《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）	本标准
------	---	---	-----



方法名称	《环境空气 降水中有有机酸（乙酸、甲酸和草酸）的测定 离子色谱法》（HJ 1004-2018）	《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）	本标准	
适用范围	乙酸、甲酸和草酸（降水）	F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> （TSP、PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> 、降尘等）	甲酸、乙酸、乙二酸（大气颗粒物——TSP、PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> ）	
检出限	甲酸 0.004 mg/L、 乙酸 0.005 mg/L、 草酸 0.005 mg/L	滤膜样品：0.10 μg/m <sup>3</sup> ~0.085 μg/m <sup>3</sup> 降尘样品：0.006 mg/g~0.051 mg/g	采样体积为 144 m <sup>3</sup> ：0.006 μg/m <sup>3</sup> ~0.02 μg/m <sup>3</sup> ； 采样体积为 6 m <sup>3</sup> ：0.2 μg/m <sup>3</sup> ~0.4 μg/m <sup>3</sup>	
采样方法	参照 GB 13580.2 和 HJ/T 165	按照 GB/T 15432、HJ 618 和 HJ 194 和 GB/T 15265 的相关规定执行	按照 GB/T 15432、HJ 618 和 HJ 656 的相关规定执行	
样品保存	3 ℃~5 ℃冷藏：3 d	滤膜样品：7 d 降尘样品：30 d	0 ℃~4 ℃冷藏：3 d -20 ℃冷冻：10 d	
前处理方法	提取剂	/	电阻率≥18.2 MΩ·cm (25 ℃)，并经 0.45 μm 微孔滤膜过滤的去离子水	电阻率≥18 MΩ·cm (25 ℃) 的去离子水
	提取剂用量	/	1/4 张~1 张滤膜样品或 0.1000 g 降尘样品，加入 100 ml 水	1/4 张~1 张滤膜样品，加入 100 ml 水
	提取方式	/	浸泡+超声	浸泡+超声
	提取时间	/	浸泡 30 min，超声 20 min	浸泡 30 min，超声 20 min
	提取温度	/	/	低于 20 ℃
测定方法	色谱柱	阴离子分离柱	阴离子分离柱	阴离子分离柱
	淋洗液	碳酸盐淋洗液	碳酸盐淋洗液或氢氧根淋洗液	碳酸盐淋洗液或氢氧根淋洗液
	流速	1.0 ml/min	1.0 ml/min 或 1.2 ml/min	0.7 ml/min~1.2 ml/min
	进样量	200 μl	25 μl	200 μl
	检测器	抑制型电导检测器	抑制型电导检测器	抑制型电导检测器

#### 4 标准制修订的基本原则和技术路线

##### 4.1 标准制修订的基本原则

按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求制定本标准，本着重点突出、内容准确、数据真实、言简意赅、方法可操作性强的原则制定本标准。

（1）本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。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求进行方法检出限

和测定范围的测定。目前尚无颗粒物中有机酸的限值规定，因此将根据本实验室仪器结果、6家方法验证单位测定结果、文献给出结果综合确定，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。

(2) 本方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

通过不同实验室间以及实验室内对标准样品、实际样品及加标回收测定的分析比对，确保本方法准确可靠，精密度和正确度能够满足各项方法特性指标的要求。

(3) 本方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准结合了离子色谱技术的发展阶段和国内监测机构能力现状，所制订的大气颗粒物中有机酸的测定方法操作简单易行，能适应我国绝大部分环境监测及相关实验室的仪器设备、技术能力。

#### 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准编制时依据《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）以及国内外文献中关于样品采集、前处理、仪器参数等的改进方法，建立适用于环境空气颗粒物中有机酸测定的离子色谱法。本标准的主要技术内容有以下几方面：

(1) 明确本方法的适用范围，确定目标化合物的种类。

(2) 研究大气颗粒物采样方法，包括滤膜的选择、采样流量与时长的规定、样品保存条件等。

(3) 优化前处理方式，选用最佳的提取剂用量及提取方式和时间。

(4) 选择合适的色谱柱、淋洗液种类与浓度、洗脱流速、进样量、温度等条件，优化出最佳的仪器测定状态。

(5) 确定方法检出限、精密度、正确度等相关技术参数。

#### 4.3 标准制修订的技术路线

通过查阅国内外相关文献资料，制定条件优化方案，确保本方法采样、前处理和测定过程所采用的试剂和仪器普遍易得、操作简便，能够满足国内实验室的条件要求。标准编制组还进一步确定检出限、精密度、正确度和测定范围等技术特性指标及质量保证和质量控制内容，并组织六家外部实验室进行方法验证。最终确定先进性、适用性、可操作性和实用性强的方法，并按照工作流程叙述，力求条理清晰、文字简洁。

本标准制订的路线图，见图2。

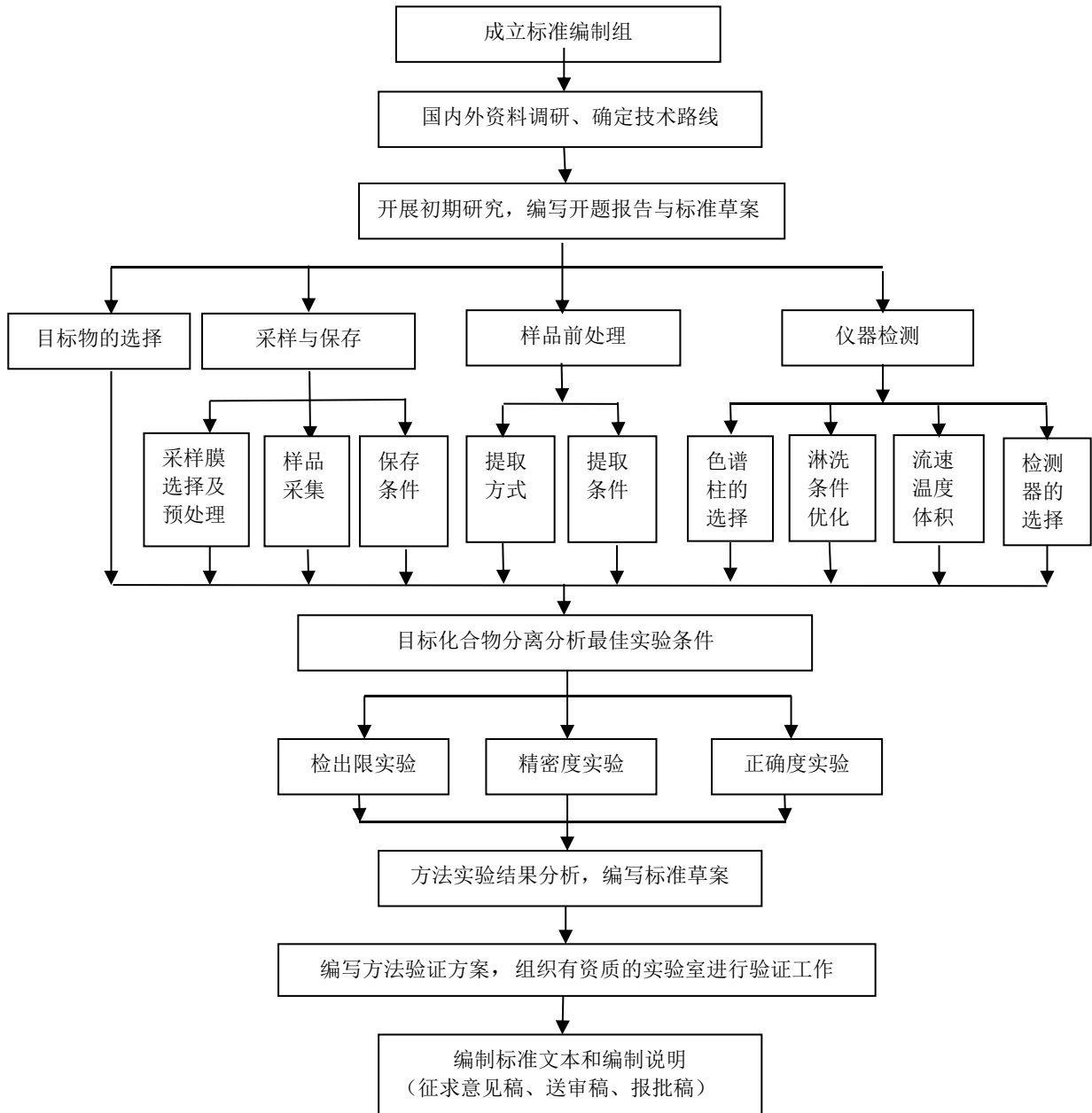


图2 本标准制订的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

(1) 研究建立环境空气颗粒物中有机酸测定的离子色谱法。

(2) 标准内容包含详细的适用范围、详细操作步骤和注意事项，方法检出限、精密度和正确度能够满足相关环保标准的要求。

### 5.2 方法原理

颗粒物样品中的有机酸，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，峰高或峰面积定量。

### 5.3 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。

#### 5.3.1 氢氧化钠 (NaOH)

#### 5.3.2 碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

测定含量为微克级别，相应电信号极低，为保证较高的信噪比，要求淋洗液含杂质尽可能的少，因此需使用优级纯试剂。为防止结晶水生成，使用前应于 105 °C  $\pm$  5 °C 干燥 2 h 后，置于干燥器内保存。

#### 5.3.3 碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ )

测定含量为微克级别，相应电信号极低，为保证较高的信噪比，要求淋洗液含杂质尽可能的少，为防止结晶水生成，使用前置于干燥器内平衡 24 h。

#### 5.3.4 甲酸 ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ )

测定含量为微克级别，相应电信号极低，为保证较高的信噪比，要求标准物质含杂质尽可能的少，纯度 $\geq 99.5\%$ 。

#### 5.3.5 乙酸 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ )

测定含量为微克级别，相应电信号极低，为保证较高的信噪比，要求标准物质含杂质尽可能的少，纯度 $\geq 99.6\%$ 。

#### 5.3.6 乙二酸 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )

测定含量为微克级别，相应电信号极低，为保证较高的信噪比，要求标准物质含杂质尽可能的少，纯度 $\geq 99.6\%$ 。为防止结晶水生成，使用前应于 105 °C  $\pm$  5 °C 干燥 2 h 后，置于干燥器内保存。

### 5.3.7 氢氧化钠淋洗液贮备液

贮备液密度 $\rho(\text{NaOH})=1.53 \text{ g/ml}$ 。此溶液用于配制氢氧根体系中采用梯度泵方式的淋洗液。准确称取 100.0 g 氢氧化钠 (5.3.1)，溶于 100 ml 水中。此溶液碱性，且浓度较高，为充分溶解须于聚乙烯瓶中静置 24 h，可密封保存 3 个月。亦可购买市售合格溶液。根据《化学试剂 标准滴定溶液的制备 (GB/T 601-2016)》的规定，标准溶液在  $10 \text{ }^\circ\text{C} \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$  下，密封保存时间一般不超过 6 个月。为保证氢氧化钠淋洗液贮备液的洁净与浓度准确，本标准规定其密封条件下可保存 3 个月。

### 5.3.8 混合标准贮备液

$\rho(\text{CH}_2\text{O}_2)=2500 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)=5000 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)=5000 \text{ mg/L}$ 。

准确移取称量 2.50 g 甲酸 (5.3.4)、5.00 g 乙酸 (5.3.5)，准确称量 5.00 g 乙二酸 (5.3.6)，溶于少量水中，转移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀，于  $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$  冷藏，可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准溶液。依据详见 5.5.4.1。

### 5.3.9 混合标准中间液

$\rho(\text{CH}_2\text{O}_2)=50.0 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{CH}_3\text{COOH})=100 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=100 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 5.00 ml 混合标准贮备液 (5.3.8) 于 250 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

### 5.3.10 混合标准使用液

$\rho(\text{HCOOH})=2.50 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)=5.00 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)=5.00 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 5.00 ml 混合标准中间液 (5.3.9) 于 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀，于  $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$  冷藏，可保存 14 d。依据详见 5.5.4.1。

### 5.3.11 淋洗液

#### 5.3.11.1 氢氧根体系淋洗液 I。

由淋洗液在线发生装置自动生成。

#### 5.3.11.2 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 (5.3.7) 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，可加氮气 (5.3.12) 保护，以缓解碱性淋洗液吸收空气中的  $\text{CO}_2$  而失效。由梯度泵自动稀释至所需浓度。

#### 5.3.11.3 碳酸盐体系淋洗液： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=4.0 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3)=1.2 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.848 g 碳酸钠 (5.3.2) 和 0.202 g 碳酸氢钠 (5.3.3)，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。

### 5.3.12 高纯氮气

纯度  $\geq 99.999\%$ 。

### 5.3.13 滤膜

直径47 mm或90 mm，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 °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。（见5.5.2）

## 5.4 仪器和设备

### 5.4.1 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（见 5.5.3）。本编制说明验证实验所使用的现场平行样品由多通道采样器进行采集。

### 5.4.2 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。抑制器可提高待测物信号响应，降低淋洗液噪音响应，从而提高信噪比，提高仪器的灵敏度。选择依据详见5.6.3.4。

### 5.4.3 色谱柱

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本方法规定的甲酸、乙酸和乙二酸，峰的分度不低于1.5（详见5.6.1）。

### 5.4.4 滤膜盒

聚苯乙烯（PS）或聚四氟乙烯（PTFE）材质，可防止待测物在盒上吸附。

### 5.4.5 样品管

聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）或聚四氟乙烯（PTFE）材质，容积≥100 ml，具螺旋盖。

### 5.4.6 超声波清洗器

功率400 W以上，频率40 kHz~60 kHz（见5.5.5.2）。

### 5.4.7 注射器

1 ml~10 ml。

### 5.4.8 水系微孔滤膜针筒过滤器

孔径0.45 μm，用于过滤提取液，防止细微颗粒堵塞色谱柱。

#### 5.4.9 一般实验室常用仪器和设备

### 5.5 样品

#### 5.5.1 目标化合物的确定

目标化合物的选择原则：

- (1) 选取大气颗粒物中含量较高，具有主要代表性的化合物。
- (2) 选取具有较高测定价值，可为颗粒物源解析工作提供重要数据支持的化合物。
- (3) 选取现有条件下，适宜使用离子色谱法，可将其完全分离并精确定量的化合物。

##### 5.5.1.1 大气颗粒物中有机酸的主要成分

近 30 年内，随着我国经济的快速发展，能源消耗量急剧增加，相应的污染物排放量大幅度上升。在大气颗粒物中已经鉴别出几百种有机化合物，有机酸是其中的重要组成部分，其种类繁多，来源复杂，广泛地存在于大气对流层中<sup>[62]</sup>。有机酸主要包括脂肪族和芳香族一元、二元羧酸、羟基酸、酮基酸等<sup>[63]</sup>，如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、辛酸、己二酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸、酒石酸、苯甲酸、苯乙酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、戊酸、己酸、癸酸、丙烯酸、苹果酸、琥珀酸、柠檬酸、正十六酸等。但是至今为止，国家仅对二氧化硫和工业粉尘排放量进行了统计，其它污染物（如氮氧化物、细颗粒物及其包含污染物、挥发性有机物等）的排放量现尚无官方数据。

大气细颗粒物是当前大气环境中重要的污染物，其成分复杂，不仅对人体健康和城市环境造成诸多影响，还关系到全球大气系统能量平衡。有机物是大气颗粒物的主要组分之一，可占 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的 10%~50%，这些有机物中又有约 20%~80% 是水溶性的，即水溶性有机物<sup>[64-66]</sup>。研究表明，有机酸作为水溶性有机物的代表物质在大气中占对流层总有机碳的 20% 左右<sup>[67]</sup>。

国内文献测定大气环境中有机酸的主要介质有大气细颗粒物、大气气溶胶、降水 3 类，均可在一定范围反映出当地大气环境中主要的有机酸种类。表 9 列出了国内文献所研究的大气颗粒物中有机酸的主要成分，并表明了哪些有机酸含量较高。

表 9 国内相关文献所研究大气颗粒物中有机酸的主要成分

文献名称	检出有机酸种类	测定方法和含量相对较高的有机酸	有机酸来源	有机酸含量
北京市大气气溶胶 PM <sub>2.5</sub> 中水溶性有机酸的测定	乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、壬二酸、乙醇酸、苹果酸、丙酮酸、乙醛酸、甲磺酸	采用毛细管电泳法，对甲酸和乙酸进行定量测定，所测酸中含量最高的为乙二酸。	采暖、烹饪、光化学反应	测得的有机酸总量在不同季节的平均浓度为 324.6 ng/m <sup>3</sup> ~721.3 ng/m <sup>3</sup> ，占总有机物质量的 0.97%~4.64%。
广州大气细颗粒物中有机酸的特征研究	乙二酸、丙二酸和丁二酸	采用离子色谱法测定，浓度由大到小的顺序：以乙二酸>丙二酸>丁二酸。	机动车尾气排放和不饱和脂肪酸的氧化	乙二酸、丙二酸和丁二酸在 PM <sub>2.5</sub> 中占比例分别为 0.15%±0.11%、0.03%±0.02%和 0.03%±0.02%。

文献名称	检出有机酸种类	测定方法和含量 相对较高的有机酸	有机酸来源	有机酸含量
气溶胶、降水中的有机酸、甲磺酸及无机阴离子的离子色谱同时快速测定法	甲酸、乙酸、乙二酸、甲磺酸	采用离子色谱法测定，浓度由大到小的顺序：甲酸>乙二酸>乙酸>甲磺酸。	海洋浮游植物的二甲基硫等	测定有机酸含量在0.237 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.682 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。
有机酸对长江三角洲大气背景区降水酸化的影响	甲酸、乙酸、甲磺酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸	采用离子色谱法测定，35场降水中甲酸、乙酸和乙二酸，占有有机酸总量的89%，其中一元有机酸甲酸和乙酸占有有机酸总量的80%。	植被排放。	35场降水中甲酸、乙酸和乙二酸加权平均浓度之和为22.6 $\mu\text{eq}/\text{L}$ （离子浓度）。
鼎湖山降水有机酸的变化特征及影响因素分析	甲酸、乙酸、乙二酸	采用离子色谱法测定，甲酸、乙酸和乙二酸分别占所测总有机酸的47.0%，27.2%和13.5%。	自然来源，植被间接排放	3种主要有机酸总浓度为10.02 $\mu\text{eq}/\text{L}$ （离子浓度）。
安顺大气降水中低分子有机酸的季节变化及其来源	甲酸、乙酸、乙二酸、丙酮酸、丙酸、甲磺酸	采用离子色谱法测定，甲酸、乙酸和乙二酸分别占所测总有机酸的46.2%，36.5%和14.9%。	植物生长释放、生物质燃烧和汽车尾气排放等	大气降水中最主要的甲酸、乙酸、乙二酸平均浓度依次为8.77 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 、6.90 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 、2.84 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。
上海中心城区降水中低分子有机酸的特征分析	甲酸、乙酸、乙二酸	采用离子色谱法测定，甲酸、乙酸和乙二酸对自由酸度的平均贡献值分别为4.7%、1.2%和1.0%，仅次于硫酸、硝酸、磷酸、亚硝酸等无机离子。	甲酸、乙酸是人类活动源，乙二酸是光化学反应二次生成	甲酸、乙酸、乙二酸的加权平均浓度分别为8.3 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 、6.1 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 、1.1 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。
大气降水中低分子有机酸的季节变化及对酸雨形成的贡献（以贵阳市和尚重镇为例）	乳酸、乙酸、丙酸、甲酸、甲磺酸、丙酮酸、乙二酸	采用离子色谱法测定，浓度由大到小的顺序：甲酸>乙酸>乙二酸>乳酸>丙酮酸>丙酸>甲磺酸	无具体说明	甲酸、乙酸、乙二酸在贵阳市加权平均浓度分别为14.24 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 、9.35 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 、2.79 $\mu\text{mol}/\text{L}$ ，在尚重镇分别为4.95 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 、1.35 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 、2.31 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。
成都市区降雨中主要低分子有机酸及来源分析	甲酸、乙酸、乙二酸	采用离子色谱法测定，甲酸、乙酸占有有机酸含量的93.6%	甲酸主要来自人为活动；乙酸主要来自间接源；乙二酸主要来自与甲、乙酸来源相似的前体物的光化学反应	有机酸浓度在1.47 $\mu\text{mol}/\text{L}$ ~79.31 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 范围之间。

由表9可以看出，甲酸、乙酸、乙二酸及甲磺酸、短链二元酸在大气颗粒物中占比较大，具有较高的测定价值。

#### 5.5.1.2 可为颗粒物源解析工作提供重要数据支持的有机酸种类

甲酸和乙酸的比值与人类污染对大气有机酸的贡献量有一定的联系，因而可以用来判断大气有机酸的主导来源是自然源还是人类污染源<sup>[38]</sup>。5.1.1 中多篇文献中指出，大气环境中



有机酸含量最高为甲酸、乙酸。这是因为，植物、藻类等自然源作为很大比例，在阳光照射下会释放出异戊二烯、萜烯、蒽烯及其他一些挥发性有机物，经过一系列光化学氧化反应，最终形成甲酸、乙酸。在人烟稀少地区，甲酸和乙酸对降水酸度的贡献率达 60%，在一般地区对降水酸度的贡献率为 10%~20%。

乙二酸的含量也显著较高，来源于城市的甲醇、乙醇、乙醛等挥发性有机物也可经光化学氧化成甲酸、乙酸和乙二酸<sup>[68]</sup>。它们三者反应性均较低，通过化学反应去除的过程很慢，因此在气体颗粒物中扮演着非常重要的角色，是对流层大气中最丰富的有机酸，也是光化学二次反应的最终产物。

近海城市的甲磺酸远远多于内陆城市，甲磺酸主要由挥发至大气的二甲基硫醚转化而成，而海洋中的藻类可释放出各种含硫化合物，其中含量最丰富的就是二甲基硫醚。这表明有机酸的含量不仅受人为源影响，自然地理因素也具有非常重要的地位，海洋浮游植物释放的二甲基硫醚作为大气中甲磺酸的唯一前体，是沿海地区和海区内天然酸性的主要贡献者<sup>[69]</sup>。

除乙二酸，文献研究最多的二元酸为丙二酸、丁二酸、戊二酸，它们作为小分子短链二元酸，比长链复杂有机酸更不易分解，在大气环境中存在更为稳定，是多种有机物相互反应、分解的产物，对酸雨也具有一定的贡献作用。洛杉矶地区的研究表明<sup>[32]</sup>，汽油车和柴油车尾气的二元羧酸的含量分别为大气气溶胶中有机酸平均含量的 28 倍和 144 倍，说明机动车尾气是大气气溶胶中有机酸的一个重要来源。Wang<sup>[70]</sup>等对香港隧道大气 PM<sub>2.5</sub> 中有机酸的分析显示，含量最高的是乙二酸和邻苯二甲酸，其次是丙二酸和丁二酸，同样也说明机动车尾气是有机酸的直接来源之一。Zhao 等<sup>[12]</sup>对河南和广东的烹调油烟进行了分析，测定出了戊二酸至癸二酸的 6 种二元羧酸，其中壬二酸和辛二酸的浓度最高。1997 年印度尼西亚森林大火产生的气溶胶中二元羧酸谱分布显示，乙二酸的浓度最高，其次是丁二酸和丙二酸<sup>[71]</sup>。

以上分析显示，不同的排放源产生的有机酸存在差别，在一定条件下可根据有机酸的相对谱分布对其来源进行定性分析。甲酸和乙酸可用来判断大气有机酸的主导来源是自然源还是人类污染源；甲磺酸可用来判断有机酸来自于海洋的比例；各类二元酸作为长链有机物的最终产物，可根据其含量判断机动车尾气、烹饪油烟等来源。

### 5.5.1.3 适宜离子色谱检测的有机酸种类

离子色谱法作为高效液相色谱法的一种，主要用于分析阴离子和阳离子，按照分离机理的不同，可分为离子对色谱、离子交换色谱和离子排斥色谱 3 类。色谱柱填料的树脂骨架基本相同，仅在离子交换功能和分离柱容量上存在差异。这种交换机制决定了离子色谱法比较适宜测量小分子有机酸<sup>[72]</sup>。

何翔<sup>[14]</sup>等人对某一地区大气颗粒物中有机酸污染特征的分级进行了研究，结果表明正十六酸与正十八酸在各粒径中占有一定比例，其中正十六酸占 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>1</sub> 中一元酸的质量百分比分别为 29.9%、29.0%、28.9%，正十八酸含量质量浓度占 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>1</sub> 中一元酸的质量百分比分别为 25.7%、24.9%、24.8%。此外，油酸与亚油酸的质量浓度也较高。空气中的长链有机酸含量虽也不可忽视，但其复杂的结构不适宜用离子色谱进行检测，且长链化合物会在大气中裂解，形成的最终产物仍以小分子化合物居多。

因此，本标准在目标化合物的确定上，也将能被离子色谱法完全分离并精确检测的短链

小分子酸作为重点考虑对象。

#### 5.5.1.4 目标化合物的最终确定

通过查阅文献及以上分析，大气和降水中的有机酸含量处于前3种的是甲酸、乙酸、乙二酸。这3种有机酸主要来自于工业排放、尾气排放、烹饪活动与光化学反应二次生成，对颗粒物源解析工作可提供重要数据支持，具有极高的测定价值。

其他有机酸类如甲磺酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸等，也往往在大气中存在并具有一定的研究价值，标准谱图如图3所示。

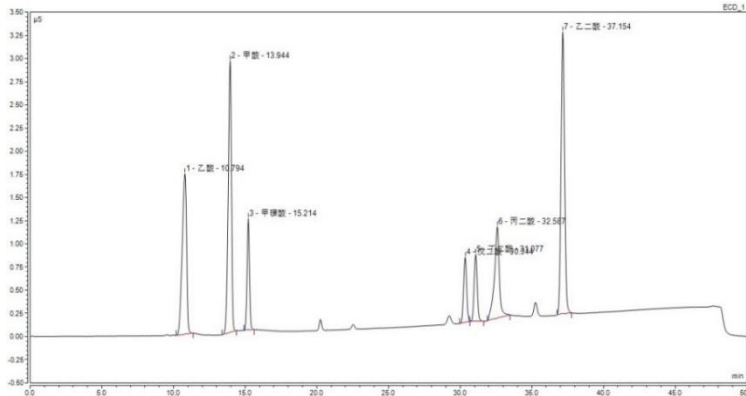


图3 7种有机酸色谱图

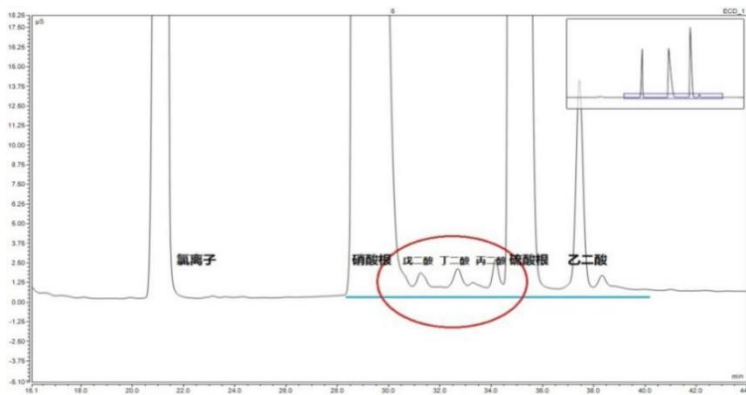


图4 有机酸加标样品色谱图

但这4种酸在大气中的含量极低，且实际样中存在干扰，易受到杂峰干扰，技术上难以实现分离。其中戊二酸、丁二酸、丙二酸与硝酸根、硫酸根保留时间接近，这3种低含量二元有机酸处于高浓度的硝酸根、硫酸根色谱峰之间，峰面积相差数百甚至上千倍，极难实现分离，无法准确积分定量。以图4为例，红圈内3个小峰分别为戊二酸、丁二酸、丙二酸，由于左侧硝酸根与右侧硫酸根含量很大，将中间3个小峰包覆其中，3种二元酸经掩盖已无法准确积分定量。

以上7种有机酸虽可选用更加复杂精密的离子色谱通过适宜的梯度淋洗程序进行分离，但不便广泛推广使用，为使标准更具有普适性，本方法选择使用常规离子色谱法即可分离并精确定量的甲酸、乙酸、乙二酸这3种有机酸作为研究的目标化合物。

### 5.5.2 滤膜的选择与处理

采集大气颗粒物最常用的滤膜按材质主要有特氟龙<sup>[73]</sup>、石英、聚丙烯、玻璃纤维等。

#### (1) 聚丙烯滤膜

聚丙烯滤膜是由聚丙烯超细纤维连接在一起制成的，无毒性，强度好，可在医药、化工、等领域广泛应用。聚丙烯滤膜过滤大气时阻力小、流速快，在低压差情况下可达高流量，使用寿命长，但其主体为有机成分，因此不宜采集有机样品，一般用于大气中无机元素的采集和测定。

#### (2) 玻璃纤维滤膜

玻璃纤维滤膜为白色多层纤维结构，其工业纯度不及石英滤膜，虽适用于测定大气颗粒物中较高浓度的阴、阳离子时，却不适于有机酸等痕量物质的采集测定。

#### (3) 石英滤膜

石英滤膜由超纯的石英纤维素制成，不含玻璃纤维或黏合剂树脂。纯石英滤膜不会与酸性气体发生反应，同时可耐 1000 °C 高温，具有良好的重量稳定性和结构稳固性。因此适用于大气颗粒物与工厂高温热烟气的采集和浓缩。

#### (4) 聚四氟乙烯滤膜

也称特氟龙滤膜，采用聚四氟乙烯（PTFE）乳液制备而成，聚四氟乙烯结合了化学惰性和优异的绝缘稳定性等优点。其疏水性和透气性，在空气湿度很大时也能使气体顺利穿过从而均匀采集样品，适宜大气颗粒物的采集，常用于测量 PM<sub>2.5</sub> 的质量浓度，也可应用于水溶性离子和元素的测定，但其成本较高，不适宜大批量检测工作。另一方面，当温度大于 70 °C 时，聚四氟乙烯膜会发生卷边现象，不适宜高温烘烤以除去本底空白干扰。

由以上分析可见，适用于大气颗粒物中有机酸采集和测定的滤膜为石英材质。滤膜的空白值与稳定性直接影响数据的准确性，应选择空白低且稳定性较好的用于采样。

选取 3 种进口与 1 种国产共 4 种品牌的石英滤膜，分别用去离子水提取，检测它们的空白值，结果见表 10。

表 10 4 种未经处理石英滤膜有机酸空白值浓度 (µg/L)

品牌	P品牌	M品牌	W品牌	国产某品牌
甲酸	ND	7.15	103	ND
乙酸	ND	67.2	141	ND
乙二酸	15.2	11.6	9.85	9.65

注：ND指样品测定值低于方法检出限，以下同。

因甲酸、乙酸沸点分别为 100.8 °C、118 °C，乙二酸在 150 °C~160 °C 会发生升华，因此以 200 °C 为最低限对石英空白膜进行烘烤。将 4 种品牌的石英滤膜在 200 °C、300 °C、400 °C、500 °C 下分别烘烤 2 h，用去离子水提取，测定它们的空白值，结果见表 11。

表 11 4 种品牌石英滤膜不同温度下烘烤 2h 后有机酸空白值浓度 (µg/L)

品牌	200 °C				300 °C			
	P品牌	M品牌	W品牌	国产某品牌	P品牌	M品牌	W品牌	国产某品牌

甲酸	ND	ND	27.8	ND	ND	ND	10.0	ND
乙酸	ND	27.2	84.0	ND	ND	8.80	24.7	ND
乙二酸	10.0	10.4	9.60	9.80	9.20	8.75	9.30	9.00
	400 °C				500 °C			
品牌	P品牌	M品牌	W品牌	国产某品牌	P品牌	M品牌	W品牌	国产某品牌
甲酸	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
乙酸	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
乙二酸	9.45	8.60	8.40	8.30	ND	ND	ND	ND

从表 11 数据可知，随着烘烤温度的递增，石英膜上的有机酸空白逐渐减小，由于甲酸、乙酸沸点相对较低容易挥发，在 400 °C 时可完全将其消除。500 °C 时连同沸点相对较高的乙二酸也可一并消除。4 种品牌石英空白膜乙二酸在同样 2 h 烘烤时间下，测定值随烘烤温度变化趋势见图 5。

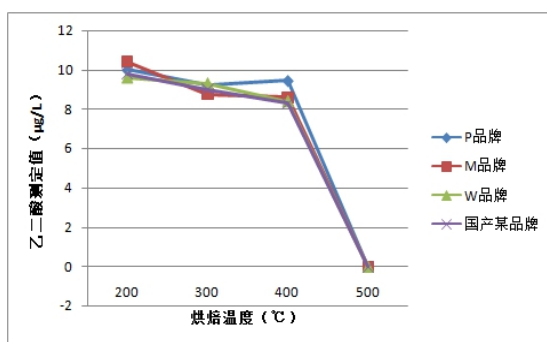


图 5 四种品牌石英空白膜乙二酸测定值随烘烤温度变化趋势图

石英膜在 400 °C 烘烤 2 h 条件下不能完全消除本底，而 500 °C 烘烤 2 h 时可以，因此继续考察石英膜 500 °C 烘烤 1.5 h，400 °C 烘烤 3 h，与 450 °C 烘烤 2 h 这三种条件下有机酸空白值，结果见表 12。由表可知，400 °C 烘烤 3 h，450 °C 烘烤 2 h 均可将石英膜上的本底完全消除。综合考虑，450 °C 烘烤 2 h 条件，为最佳前处理条件。

表 12 4 种品牌石英滤膜不同温度时间烘烤后有机酸空白值浓度 (µg/L)

品牌	500 °C 烘烤 1.5 h				400 °C 烘烤 3 h				450 °C 烘烤 2 h			
	P品牌	M品牌	W品牌	国产某品牌	P品牌	M品牌	W品牌	国产某品牌	P品牌	M品牌	W品牌	国产某品牌
甲酸	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
乙酸	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
乙二酸	7.50	7.10	6.80	6.55	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

综上，为防止空白值会对痕量测定产生影响，需对样品膜进行前处理，去除可能的杂质干扰。经处理后的石英膜空白值均未检出，适宜水溶性有机酸离子的测定且，成本较低，适宜大批量检测。因此本标准规定，使用石英膜作为测定大气颗粒物有机酸的采样膜，使用前

于马弗炉中 450 °C 烘烤 2 h，干燥器中冷却后置于滤膜盒中。

### 5.5.3 样品的采集

#### 5.5.3.1 环境空气样品

##### (1) 布点

大气颗粒物中有机酸的测定主要目的在于掌握有机酸在颗粒物中的占比，所以其采样应与颗粒物的采样保持一致，与现有的标准保持衔接。目前涉及到颗粒物（包括总悬浮颗粒物、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）布点技术要求的标准是 HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）和 HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范，后者在布点内容上是引用的前者，因此本标准对环境空气样品布点的要求是按照 HJ 664 执行。

##### (2) 采样的流量、时间和频次

目前涉及到颗粒物（包括总悬浮颗粒物、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）采样流量、时间和频次要求的标准有很多：①《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2017）、②《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》（GB/T 15432-1995）、③《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定 重量法》（HJ 618-2011）、④《环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656-2013）。HJ 194 中的规定比较泛泛，描述的不够具体，GB/T 15432 和 HJ 618 针对总悬浮颗粒物、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 具体的采样过程等进行了详细的表述，HJ 656 是针对手工采样过程的详细描述。在采样流量方面以上标准均没有给出具体的大小，只提出了大流量（1.05 m<sup>3</sup>/min）、中流量（100 L/min）和小流量（16.67 L/min）3 个选择，根据所测组分的含量及方法选择来确定流量。有机酸在颗粒物中的含量很低，属于痕量化合物，而离子色谱法的灵敏度很高（检出限较低），因此原则上大、中、小流量都可满足，但是大流量的滤膜面积是约 0.1 m<sup>2</sup>，有机酸前处理提取液体积只有 100 ml，不适用。中流量和小流量的滤膜直径分别是 90 mm 和 47 mm，能满足要求。因此规定采用中流量（100 L/min）或小流量（16.67 L/min）采样器采集颗粒物种甲酸、乙酸和乙二酸。样品的采集时间和频次与颗粒物的保持一致。

大气颗粒物中有机酸可与大气颗粒物中的阴离子（氟离子、氯离子、硝酸根、硫酸根等）在一张滤膜上共同采集，并采用相近的前处理方式制得液体试样，同时检测。因此本采集方式与国家环境标准《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）基本保持一致。同时，与《国家大气颗粒物组分网手工监测作业指导书（第一版）》（总站气字[2021]49 号）的采样要求保持一致。

#### 5.5.3.2 无组织排放监控点空气样品

无组织排放监控点空气样品采集按照《大气污染物无组织排放监测技术导则》（HJ/T 55-2000）相关要求设置监测点位。HJ/T 55 中对采样时间和频次的要求是“一般采用连续 1 小时采样计平均值”，“若污染物浓度过低，需要时可适当延长采样时间”，考虑到有机酸在颗粒物中的含量很低，属于痕量化合物，无组织排放监控点一般为临时监测点位，现场监测一般不宜时间太长（如环境空气监测可以连续 24 小时或 1 个月等），因此不能用小流量

(16.67 L/min) 采样器。在采样时间上, 根据一般实际样品中的有机酸的含量大小, 规定采样时间至少连续 1 h。其他同环境空气样品采集要求。

考虑到颗粒物有机酸的监测有一部分的监测目的是科学研究, 其采样的具体方法与研究的目相关, 而且今后如果发布新的质量标准或排放标准有具体的规定, 也应按规定执行。因此在文本中增加注“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”。

#### 5.5.4 保存条件的确定

##### 5.5.4.1 标准溶液的保存

移取称量 2.50 g 甲酸、5.00 g 乙酸, 称量 5.00 g 乙二酸, 用少量水溶解, 转移至 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。配制成甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为 2500 mg/L、5000 mg/L、5000 mg/L 的有机酸混合标准贮备液, 可于 0 °C~4 °C 冷藏保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

准确移取 5.00 ml 有机酸混合标准贮备液于 250 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。配制成甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为 50.0 mg/L、100 mg/L、100 mg/L 的有机酸混合标准中间液。

准确移取 25.00 ml 有机酸混合标准中间液于 500 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。配制成甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为 2.50 mg/L、5.00 mg/L、5.00 mg/L 的有机酸混合标准使用液。

分别准确移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.0 ml、10.00 ml、20.00 ml、40.0 ml 有机酸混合使用液置于 100 ml 容量瓶中, 用水稀释并定容至标线, 混匀, 配制成 7 个不同浓度的混合标准系列。

贮备液的保存: 从配制之日起, 每隔一个月将上述标准贮备液逐级稀释 100000 倍, 得到曲线最低浓度点, 即甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为 25.0 µg/L、50.0 µg/L、50.0 µg/L, 考察贮备液浓度值在一段时期内的变化, 结果见表 13 与图 6。

标准使用溶液的保存: 从配制之日起, 每隔 4 d 将上述标准使用液逐级稀释 100 倍, 得到曲线最低浓度点, 即甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为 25.0 µg/L、50.0 µg/L、50.0 µg/L, 考察使用液浓度值在一段时期内的变化, 结果见表 14 与图 7。

标准系列溶液的保存: 将标准溶液的最低点, 即甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为 25.0 µg/L、50.0 µg/L、50.0 µg/L 的混合溶液置于 0 °C~4 °C 冷藏保存, 在同样测定条件下每两天测定一次, 以第 1 天结果为基准计算回收率, 结果见表 15 与图 8。

表 13 标准贮备液浓度测定值随时间的变化 (mg/L)

时间 (月)	甲酸	乙酸	乙二酸
1	2497	4992	5019
2	2532	5060	5102
3	2541	4914	5055
4	2479	5040	4913
5	2503	5058	5040
6	2471	5108	5115

7	2338	5020	4976
---	------	------	------

表 14 标准使用液浓度测定值随时间的变化 (mg/L)

天数 (d)	甲酸	乙酸	乙二酸
1	2.53	5.05	5.04
5	2.57	5.12	5.04
9	2.54	5.08	5.06
13	2.46	5.03	5.1
17	2.55	5.11	5.02
21	2.36	5.04	5.07
25	2.31	5.12	5.05

表 15 标准系列最低点浓度测定值随时间的变化 (µg/L)

天数 (d)	甲酸	乙酸	乙二酸
1	24.8	50.4	50.8
3	23.8	52.2	51.0
5	24.5	50.9	48.8
7	25.2	51.6	48.4
9	22.2	49.2	49.6
11	21.2	48.3	51.5
13	19.3	50.8	49.0

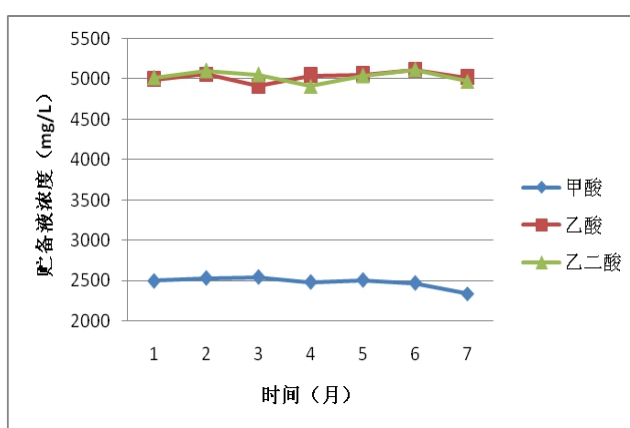


图 6 标准贮备液浓度随时间的变化图

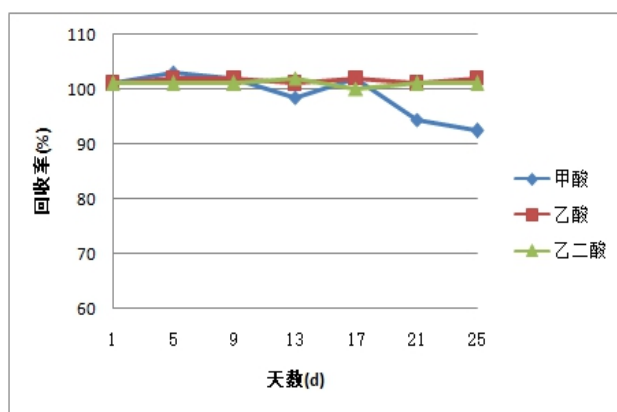


图 7 标准使用液回收率随时间的变化

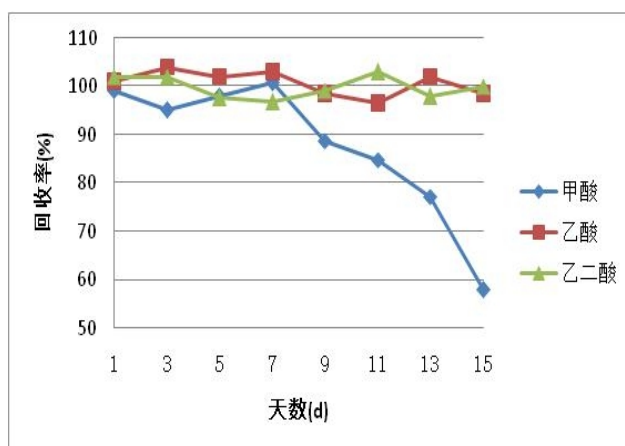


图 8 标准系列最低点回收率随时间的变化

由表 13 和图 6 可知，标准贮备液的浓度在半年内基本保持不变，第 7 个月时甲酸浓度稍有下降，虽下降后仍有 90% 以上的回收率。综合考虑，规定有机酸标准贮备液在 0 °C ~ 4 °C 冷藏条件下的保存期限为 6 个月。

由表 14 和图 7 可见，两周内 3 种有机酸使用液的浓度值无明显变化，17 d 后乙酸、乙二酸标准溶液测定浓度基本保持不变。甲酸浓度则略有下降，约为 92%。甲酸易挥发分解不易保存。因此规定混合使用液在 0 °C ~ 4 °C 冷藏条件下的保存期限为两周，即 14 d。

由表 15 和图 8 可见，一周内 3 种有机酸标准溶液的浓度值无明显变化，2 周后乙酸、乙二酸标准溶液测定浓度基本保持不变。甲酸浓度在第 7 天基本保持不变，在第 9 天时明显开始下降至原来的约 90%，两周后下降更加明显。甲酸易挥发分解，低浓度尤不易保存。因此规定低浓度混合标准溶液在 0 °C ~ 4 °C 冷藏条件下的保存期限为 7 d。

#### 5.5.4.2 实际样品的保存

使用智能在线型自动换膜采样器，于天津市复康路 19 号楼顶平行采集 3 个 PM<sub>10</sub> 样品各 23 h。将样品膜切割成均匀两份，共计 6 份样品在室温下保存，分别于采样后的 1 h、9 h、



21 h、27 h、45 h、55 h 进行超声提取，考察随保存时间延长而产生的样品浓度变化，实验结果见表 16 和图 10。

由于采样器采样原理所致，样品膜越靠近圆心的部分单位面积采样量越大。为保证分割面积一致、浓度均匀，样品膜应采用扇形切割的方式。切割示意图如图 9 所示。

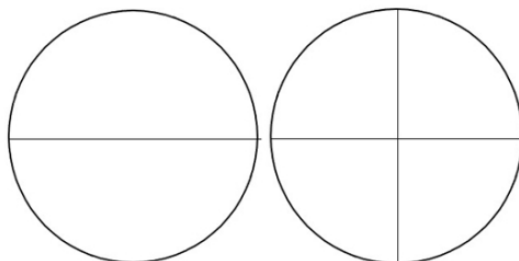


图 9 采样膜切割方式示意图

表 16 常温保存实际样品膜测定值随时间的变化

常温 保存时间	提取液浓度 (mg/L)			回收率 (%)		
	乙酸	甲酸	乙二酸	乙酸	甲酸	乙二酸
1 h	0.630	0.159	0.182	100	100	100
9 h	0.401	0.094	0.188	63.7	59.1	103
21 h	0.226	0.058	0.124	35.9	36.5	68.1
27 h	0.216	0.057	0.120	34.3	35.8	65.9
45 h	0.124	0.034	0.043	19.7	21.4	23.6
55 h	0.084	0.016	0.028	13.3	10.1	15.4

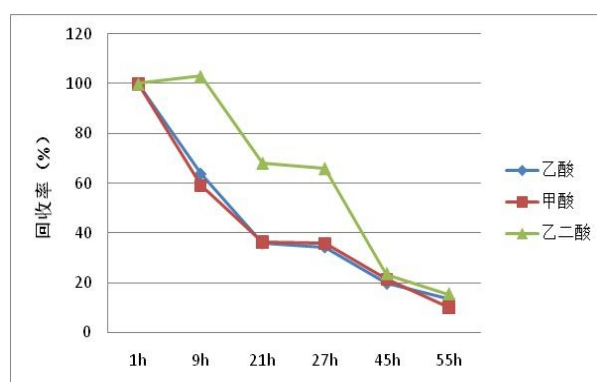


图 10 常温保存实际样品膜回收率随时间的变化

使用智能在线型自动换膜采样器，于天津市复康路 19 号楼顶平行采集 3 个 PM<sub>10</sub> 样品各 23 h。将样品膜切割成均匀两份，共计 6 份样品在 0 °C~4 °C 冷藏保存，分别于采样后的当天、第 2 天、第 3 天、第 4 天、第 5 天进行超声提取，考察随保存时间延长而产生的样品浓度变化，实验结果见表 17 和图 11。

表 17 冷藏保存实际样品膜测定值随时间的变化

冷藏 保存时间	提取液浓度 (mg/L)			回收率 (%)		
	乙酸	甲酸	乙二酸	乙酸	甲酸	乙二酸
1 d	0.628	0.260	0.365	100	100	100
2 d	0.634	0.268	0.357	101	103	97.8
3 d	0.614	0.247	0.362	97.8	95.0	99.2
4 d	0.527	0.111	0.351	83.9	42.7	96.2
5 d	0.495	0.084	0.339	78.8	32.3	92.3

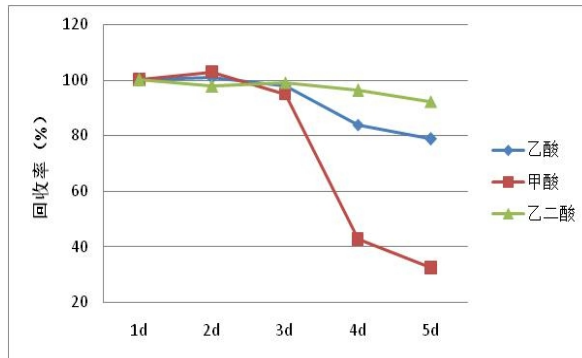


图 11 冷藏保存实际样品膜回收率随时间的变化

使用智能在线型自动换膜采样器,于天津市复康路 19 号楼顶平行采集 3 个 PM<sub>10</sub> 样品各 23 h。将样品膜切割成均匀两份,共计 6 份样品在 -20 °C 冷冻保存,分别于采样后的当天、第 4 天、第 8 天、第 11 天、第 14 天、第 17 天进行超声提取,考察随保存时间延长而产生的样品浓度变化,实验结果见表 18 和图 12。

表 18 冷冻保存实际样品膜测定值随时间的变化

冷冻 保存时间	提取液浓度 (mg/L)			回收率 (%)		
	乙酸	甲酸	乙二酸	乙酸	甲酸	乙二酸
1 d	0.320	0.095	0.150	100	100	100
4 d	0.298	0.097	0.147	93.1	102	97.4
8 d	0.306	0.093	0.153	95.6	97.9	101
11 d	0.314	0.091	0.149	98.1	95.9	98.7
14 d	0.138	0.032	0.134	43.1	33.7	89.3
17 d	0.049	0	0.130	15.3	0	86.7

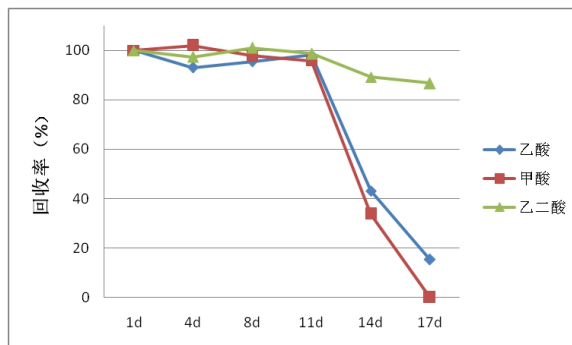


图 12 冷冻保存实际样品膜回收率随时间的变化

由以上测定数据可知：

1、有机酸在室温条件下不稳定，具有一定的挥发性，常温下采样膜上的有机酸损失很快，因其浓度很低，在两天后已几乎无法检出。

2、冷藏条件下，乙二酸可保留时间较长，5 d 内回收率无明显损失。甲酸、乙酸在 3 d 内回收率良好，3 d 后却开始下降，尤以甲酸下降为明显。因此，规定实际样品采样膜在 0 °C ~ 4 °C 冷藏条件下的保存时间为 3 d。

3、冷冻条件下，乙二酸可保留时间更长，持续 17 d，乙二酸回收率一直维持在 85% 以上。实验进行到第 11 天，甲酸、乙酸、乙二酸尚保留着较好的回收率，第 14 天测量数据明显降低，第 17 天时甲酸已无法检出。为保证 3 种有机酸均可良好检出，规定实际样品采样膜在 -20 °C 冷冻条件下的保存时间为 10 d。

综上所述，本标准规定：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 °C ~ 4 °C 冷藏保存，3 d 内测定。如需较长时间保存，可于 -20 °C 以下冷冻保存，10 d 内测定。

## 5.5.5 样品前处理

### 5.5.5.1 提取方式的选择

在色谱分析的过程中，无论是液体、固体或颗粒物样品，一般都涉及到样品的前处理，且前处理技术的选择决定着整个分析方法的可靠性和稳定性，因此尤为重要。前处理的目的是将液体、固体或者颗粒物样品中的目标分析物提取出来。前处理技术的研究有两点作用：一是净化作用：有利于去除样品中的干扰物质，消除基质干扰，减少假阳性，保证分析数据的准确性，同时也有利于防止仪器的损坏；二是浓缩作用：特别是一些含量较低的目标物质，浓缩可使目标物质能被仪器检测，提高灵敏度。目前常用的前处理的方法主要有：液液萃取法、翻转/水平震荡提取法、固相微萃取法、超声提取法等<sup>[74]</sup>。

#### (1) 液液萃取法

液液萃取法是利用溶剂提取混合溶液或固体样品中的目标物质，其原理是利用目标物质在溶剂和混合溶液或固体样品中分配系数的不同，而进行分离提取。由于目标物质性质与溶剂性质更相近，分配系数较大，因此经过一段时间的混合萃取后，目标物质几乎完全溶解于溶剂中。目前使用较多的溶剂有甲醇、乙腈、二氯甲烷、丙酮和正己烷等，但离子色谱法中

使用较多的溶剂主要还是纯水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠和碳酸氢钠等。液液萃取法主要适用于水样提取，对本标准适用性不强，在操作的过程中也存在着使用有机试剂、操作复杂等不足。

#### (2) 翻转/水平震荡提取法

其原理是模拟固体废物在特定场合下受到浸提剂的浸沥，使得其中的目标物质浸出后进入到浸提剂中的过程，适用于固体废弃物的浸提。国家环境标准《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)、《固体废物浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)与《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557-2010)对翻转震荡提取法和水平震荡提取法做出了详细的规定，并给出了明确的适用范围。

对于固体物质，震荡过程可增加溶剂与固体之间的物理接触，利于待测物析出，但此过程往往需要 18 h~24 h 才可保证提取完全。对于气膜，随水震荡常造成膜的破碎，且因震荡频率有限，短时间内不能保证目标物全部溶出。

#### (3) 固相微萃取法

根据有机物与溶剂之间“相似者相溶”的原则，利用石英纤维表面的色谱固定相对分析组分的吸附作用，将组分从试样基质中萃取出来并逐渐富集，完成试样前处理过程。在进样过程中，利用色谱流动相将吸附的组分从固定相中解吸下来，由色谱仪进行分析<sup>[75]</sup>。固相萃取是目前最好的试样前处理方法之一，具有操作简单、费用少、易于自动化等一系列优点。但固相萃取法多适用于不溶于水的有机化合物的前处理，对本标准研究的水溶性有机酸离子并不适用。

#### (4) 超声提取法

超声波是一种具有弹性的机械波，频率介于  $2 \times 10^4 \text{ Hz} \sim 2 \times 10^9 \text{ Hz}$  之间。超声提取法的原理是利用超声波的空化作用、动力学作用和热力学作用，在溶剂中形成能量很大的冲击波或高速射流，从而加快了溶剂与目标物质的交换，达到分离提取的目的<sup>[76,77]</sup>。因其可增大物质分子运动频率和速度，增加溶剂穿透力，促进萃取的进行<sup>[78]</sup>，目前已广泛应用于环境分析、食品分析、药物分析和矿石分析等许多方面，是一种十分重要和高效的样品前处理手段。它的主要优点有：提取效率高；提取时间短；提取温度低；适应性广等。

对于本标准而言，根据有机酸易溶于水的特性、同时考虑到操作的清洁性和便捷性，超声提取法是最适用提取方式。

### 5.5.5.2 提取条件的优化

提取过程对结果的影响主要有以下几个方面：

#### (1) 提取剂

提取剂本身的性质，如极性、溶解性、浓度等均会对提取结果造成影响。

本实验选取去离子水作为提取剂，去离子水既能有效溶解水溶性有机酸，又与离子色谱淋洗液相匹配，并且不会引入任何其他杂质干扰，清洁安全，是本标准最适合的提取剂。

#### (2) 提取剂用量

提取剂用量的选择，即固相与液相之间的比例，实际是一个关于相平衡的问题，它和色谱技术的柱平衡理论类似，是物质在固相吸附和液相溶解之间的动态变化过程。具体到本标

准，即有机酸在大气颗粒物与提取剂之间分配情况。

随着水用量的增大，有机酸化合物由颗粒物固相更多倾向于解析到液相中，且当某一样品需要多次测定时，若样品量太少则不足够润洗进样瓶与进样。

但这种提取效率的增加也存在一个临界点，这种物质在固液之间分配过程最终会达到动态平衡。当被提取的量达到峰值之后，如果再继续增加提取剂的话，会起到稀释样品的作用。大气颗粒物中的有机酸检测是一个痕量分析过程，离子色谱仪对其检测量一般为微克级别。因此提取剂不可用量过多，否则导致样品浓度过低，增加了痕量检测的难度，影响测定结果的正确度。

有机酸可与颗粒物中水溶性阴离子同时测定，为与《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）保持一致，可根据样品的污染程度取 1/4 张~1 张颗粒物滤膜样品，放入样品提取管中，加入 100 ml 去离子水提取。

### （3）提取时间

在提取过程中提取目标物质所用的时间是影响提取效果的重要因素之一。若时间过短，目标物没有被充分提取导致结果偏低；若时间过长，达到平衡后目标物增长率很低，继续提取反而易造成样品挥发损失，并且增加无意义的时间成本，降低实验效率。

采集 3 个平行样品，每个切割成均匀两份，浸泡 30 min，设定不同提取时间，分别测定，结果见表 19。

表 19 不同提取时间下实际样品检测浓度值（ $\mu\text{g/L}$ ）

时间	甲酸	乙酸	乙二酸
5 min	20.6	75.9	100
10 min	29.6	107	131
15 min	34.5	119	153
20 min	37.8	112	159
25 min	36.5	117	154
30 min	35.0	114	157

由表 19 可见，随着提取时间增加，提取量逐渐提高，当 15 min 后提取趋于稳定。《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）规定提取时间为 20 min。综合考虑，为与标准 HJ 799-2016 保持一致性，本标准规定采样膜经浸泡 30 min 后，提取时间设定为 20 min。

### （4）提取温度

有机酸作为有机试剂类，在常温下具有一定的挥发性，尤以甲酸逸出损失最为明显。超声过程易引起水温升高，造成有机酸在温度升高时挥发损失。浸泡过夜法可在不引起高温损失的情况下将有机酸浸出，且实际样品中的有机酸浓度很低，此法也可将目标物提取完全，但实验周期较长。因此需考察超声温度对测定结果的影响，以尽可能地减少损失。

分别将甲酸、乙酸、乙二酸标准溶液加入 7 张空白样品膜中，注入 100 ml 去离子水使甲

酸、乙酸、乙二酸的浓度分别为50.0 μg/L、100 μg/L、100 μg/L。按照与样品制备相同步骤依次超声，每次提取，都在超声波清洗器内加入不同温度的水或不同量的冰块，并在提取过程中记录下水温。测定不同温度超声处理下的有机酸浓度，结果见表20，以回收率为纵坐标对温度作折线图，见图13。

表 20 不同提取温度下标准样品检测浓度值 (μg/L)

温度 (°C)	甲酸	乙酸	乙二酸
3.1	51.9	102	98.3
11.2	52.3	110	103
15.6	50.4	105	99.1
21	47.4	106	95.3
27.2	40.3	84.7	89.1
34.8	36.6	80.5	84.6
51.7	28.5	77.6	82.5

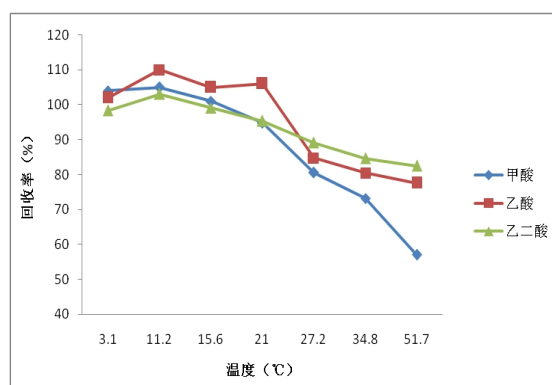


图 13 不同超声温度下有机酸回收率 (%)

当水温在 20 °C 以下时，3 种有机酸的回收率均控制在 90%~110%之间；温度继续上升，3 种有机酸分别有不同程度的损失；在达到 51.7 °C 时，甲酸的损失将近一半，另外乙酸和乙二酸的回收率也分别仅有 77.6%和 82.5%。因此，在超声萃取的过程中可采取往水中加入冰块降低水温的方式，将超声用水的温度控制在 20 °C 以下，既做到快速高效，又将可能带来的目标物损失降到最低。

使用智能在线型自动换膜采样器，于天津市复康路 19 号楼顶平行采集 3 个 PM<sub>10</sub> 样品各 23 h。将样品膜切割成均匀两份，共计 6 份平行样品。考察在 20 °C 以下，采用不同超声功率提取 20 min 的样品浓度，以考察不同功率条件下是否可将目标物提取完全，结果见表 21。

表 21 不同超声功率下实际样品检测浓度值 (μg/L)

提取功率 (W)	甲酸	乙酸	乙二酸
200	18.4	2.2	76.4

提取功率 (W)	甲酸	乙酸	乙二酸
250	19.4	2.7	77.7
300	24.8	7.2	81.5
350	24.9	7.5	81.0
400	32.0	12.6	95.4
450	32.5	12.4	95.2

分析表格数据可知,在控制了水体温度低于 20 °C 后,同样时间内随着超声功率的增大,样品回收率亦呈上升趋势,当功率达到 400 W 可基本提取完全,因此需注意超声功率不得低于 400 W。不同超声功率下实际样品检测浓度值趋势变化见图 14。

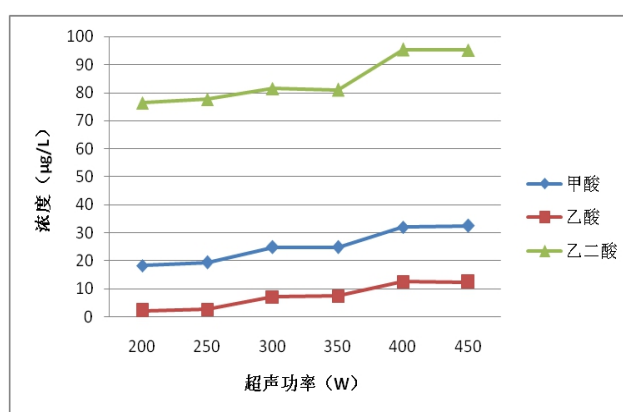


图 14 不同超声功率下实际样品检测浓度值

综上,本标准规定样品的提取条件为:取整张或部分滤膜样品,放入样品管中,加入 100 ml 水浸没,加盖浸泡 30 min,置于超声波清洗器中,在功率大于 400 W,温度低于 20 °C 的条件下,超声提取 20 min。提取液经一次性注射器吸取,水系微孔滤膜针筒过滤器过滤后,待测。在超声提取的过程中需向超声用水中加入冰块将温度控制在 20 °C 以下,防止水温升高造成有机酸挥发损失。当样品污染较重时,可将提取液进一步稀释再进行测定。

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 色谱柱的选择

色谱柱的分离方式主要有 3 种:离子交换色谱、离子排斥色谱和离子对色谱。离子交换分离基于流动相中样品离子与固定相上的离子交换基团之间发生的离子交换,交换树脂的功能基主要是季铵基;离子排斥色谱包括空间排阻和吸附过程,固定相主要是高容量的磺化聚苯乙烯/二乙烯基苯离子交换树脂;离子对色谱的固定相主要是弱极性和高比表面积的中性多孔树脂或十八烷基键合的硅胶,常用于对表面活性的阴阳离子及金属络合物的分离。对于本标准,因实际样品中常规阴离子与有机酸共存,离子交换色谱是对其最为适用的<sup>[79]</sup>。

#### 5.6.1.1 离子交换色谱柱的原理

在离子交换进行的过程中,淋洗液连续提供与固定相离子交换位置的相同电荷的离子并

保持平衡。进样之后，样品离子与淋洗离子竞争固定相上的电荷位置，样品离子暂时被固定相保留，经过一段时间，被保留的离子又被淋洗液中的淋洗离子置换，并从柱上被洗脱。样品中不同离子与固定相电荷之间的作用力不同，被固定相保留的程度不同，因此样品中不同的离子在通过色谱柱后可得到分离。

### 5.6.1.2 影响色谱柱分离效果的因素

#### (1) 固定相的组成

广泛应用于离子色谱固定相的基质的主要特点是具有高度的交联度、一定的机械强度、较宽的 pH 值稳定性。离子交换色谱的固定相具有固定电荷的功能基，在阴离子交换色谱中，其固定相的功能基团一般是带正电荷的季铵基团，它是一种能解离出阴离子（如 OH<sup>-</sup>）的功能基团。

#### (2) 离子交换功能基的类型与结构

季铵基色谱柱主要有 2 种类型：烷基季铵和烷醇季铵。烷基季铵适用于碳酸盐流动相；烷醇季铵则对氢氧根离子的亲和力强，适合用氢氧根体系淋洗液。季铵类离子交换功能基的大小、形状以及分布等结构因素都可以对色谱分离产生影响。商品柱可通过优化季铵功能基中烷基的长度、厚度与疏水性等，以改变其结构并最终改变对目标物的选择性。

#### (3) 柱容量

分离柱的长度影响柱子的交换容量，其长度影响理论塔板数即柱效。高容量柱可用于含有高浓度组分的样品中痕量组分的直接进样分析，改善弱保留离子的分离，可用高浓度淋洗液减小多价离子的保留，缩短分析时间。

#### (4) 固定相颗粒的大小

当色谱柱填料微粒减小，固定相比表面积增大，会增加流动相与固定相之间的相互接触，柱效增加，弱保留离子的分离更加显著，柱子整体分离度和灵敏度也相应得到改善。但填料微粒减小，会造成柱压升高，当流速加快时很可能超出仪器压力上限，因此不可一味追求过小的微粒，否则洗脱流速可能无法按实际需要自由改变。

### 5.6.1.3 有机酸分析色谱柱

有机酸的测定往往伴随着无机阴离子的测定，需根据测定目标物的性质以及色谱柱本身的特点来筛选。表 22 列出了市售常见适用于分析有机酸离子的色谱柱类型。

表 22 常见色谱柱用途与目标应用

色谱柱	简要介绍	应用目标	备注
青岛普仁 Shodex IC柱	采用高聚物基球为基质，采用独有的固定相键合技术和聚合物基球表面处理技术进行生产，其色谱峰型、分离度、稳定性和重现性较好	适用于水中常见阴离子、有机酸的测定	碳酸钠-碳酸氢钠体系淋洗液



色谱柱	简要介绍	应用目标	备注
万通 Metrosep A Supp7 柱	高塔板数，高容量，使用5 μm的聚乙烯醇聚合物，灵敏度高	可分析基质复杂废水和工业水，适用于常见阴离子、有机酸，尤其消毒副产物BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 的测定	碳酸钠-碳酸氢钠体系淋洗液
Dionex AS16柱	色谱柱容量高，分析速度快，灵敏度高，正确度高	适用于饮用水、地表水和地下水基质中痕量高氯酸盐和碘化物的检测	碳酸钠-碳酸氢钠体系淋洗液，甲酸、乙酸分离度一般
Dionex AS19柱	色谱柱容量高，氢氧根体系阴离子交换色谱柱，测定各种样品中卤氧化物和无机阴离子	适用于饮用水、废水、地下水中的痕量溴酸盐的检测	碳酸钠-碳酸氢钠体系淋洗液
Dionex AS22柱	色谱柱容量高，碳酸根体系阴离子交换色谱柱，测定各种样品中常见无机阴离子和有机酸	适用于饮用水、废水、地下水、降水中的痕量无机阴离子和有机酸的检测	碳酸钠-碳酸氢钠体系淋洗液
Dionex AS11柱	色谱柱容量相对AS11-HC较低，适于样品中无机阴离子和有机酸的快速、梯度筛选	适用于食品和饮料、化学加工溶液、废水、盐水和发电厂水中的无机阴离子和有机酸的检测	容量较低，无法满足实验需要
Dionex AS11-HC 柱	色谱柱容量高，适用于复杂基质中无机阴离子和有机酸的单次分离	适用于复杂样品基质（例如化工废液和发酵液）中的有机酸和有机阴离子的检测	氢氧根体系淋洗液

经过比较，市场占有率最高的3种品牌均有可将有机酸良好分离的相应柱型。其中AS11-HC柱容量高亲水性强，适宜以OH<sup>-</sup>体系为淋洗液在优化的梯度淋洗条件下对有机酸离子进行分离，分析时间较短。青岛普仁 ShodexIC 柱和万通 Metrosep A Supp7 柱适合在碳酸盐体系下分离，利于普遍推广。

## 5.6.2 淋洗液种类的选择

### 5.6.2.1 淋洗液选择原理

离子交换选择系数决定溶质从固定相上取代淋洗液离子的程度，当淋洗离子与固定相之间相互作用的程度改变时，保留和选择性也在改变。现代离子色谱中，淋洗离子的选择只限于通过抑制反应之后能够生成低电导的化合物。对阴离子的测定，淋洗液阴离子必须容易质子化，与H<sup>+</sup>结合生成弱离解的酸，且淋洗液阴离子必须能在一个合理的时间从固定相洗脱溶质离子。离子交换分离是基于淋洗离子和样品离子之间对固定相有效交换容量的竞争，为了得到有效的竞争，样品离子和淋洗离子对固定相需有相近的亲合力。

### 5.6.2.2 淋洗液的种类

抑制型电导检测器检测阴离子的典型淋洗液主要有碳酸根、碳酸氢根、氢氧根、四硼酸

钠这几种，其抑制产物和淋洗离子强度见表 23<sup>[79]</sup>。

表 23 抑制型电导器检测阴离子常用淋洗液

淋洗液	淋洗离子	抑制反应产物	淋洗离子强度
四硼酸钠	$B_4O_7^{2-}$	$H_3BO_3$	非常弱
氢氧化钠或氢氧化钾	$OH^-$	$H_2O$	弱
碳酸氢钠	$HCO_3^-$	$H_2CO_3$	较弱
碳酸氢钠-碳酸钠	$HCO_3^-/CO_3^{2-}$	$H_2CO_3$	中
碳酸钠	$CO_3^{2-}$	$H_2CO_3$	强

### 5.6.2.3 淋洗液影响色谱分离的因素<sup>[79]</sup>

#### (1) 淋洗液强度

在本标准中，由于乙二酸属于强保留离子，弱淋洗液会使它难以洗脱导致分析时间大幅增加且难以将保留性质相近的其它离子有效分离，因此非常弱的四硼酸钠与较弱的碳酸氢钠淋洗体系并不适用。相对地，甲酸和乙酸均属于弱保留离子，强淋洗液会使它们迅速洗脱而难以分离，因此强的碳酸钠淋洗体系也不适用。

#### (2) 淋洗液 pH 值

淋洗液的 pH 值影响离子交换功能基、淋洗液和溶质离子的离子化程度，因而影响保留。若淋洗液为弱碱或弱碱的盐，pH 值会影响离解，例如在碳酸盐-碳酸氢盐淋洗液保持浓度不变的情况下，通过加入硼酸降低 pH 值，使平衡倾向于生成碳酸氢盐，碳酸氢根是较碳酸根淋洗强度弱的淋洗离子，导致样品保留时间的增加。一般来说，羧酸类、弱酸性的阴离子（ $F^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $CN^-$ 等）和多数胺类，受淋洗液 pH 值影响较大。因此对于本标准来说，如何控制淋洗液的 pH 值并保持稳定不变是一个重要问题，以防止 pH 值的变化引起保留时间的波动，进而影响目标物的定性、定量和重现性。

综合以上两点，氢氧根、碳酸氢钠-碳酸钠两种体系的淋洗液均适合于有机酸的色谱分离。

### 5.6.2.4 碳酸氢钠-碳酸钠体系淋洗液

#### 5.6.2.4.1 概述

强度适中的碳酸钠-碳酸氢钠（ $CO_3^{2-}$ - $HCO_3^-$ ）混合溶液是测定无极阴离子（如氟离子、氯离子、硝酸根、硫酸根等）最常见的淋洗液。此种淋洗液是一种缓冲溶液，可以通过简单地改变  $CO_3^{2-}$ 和  $HCO_3^-$ 的比例或浓度来实现不同的选择性，可同时洗脱一价和多价离子。其经过抑制器得到的产物为  $H_2CO_3$ ，背景值稍高，但足以满足检出限的要求，最大的优点是容易配制，采用等速泵即可使用，对仪器硬件要求不高，十分利于普遍推广。

#### 5.6.2.4.2 浓度

不同色谱柱具有其特异性特点，根据其品牌、固定相组成、功能基类型结构、柱容量、固定相颗粒大小、柱直径、柱长度等诸多因素的不同，对同样溶液的分析浓度也各自相异。

#### 5.6.2.4.3 碳酸盐体系色谱图

本标准考察市场占有率较高的国内外3种品牌的离子色谱仪和其适于分离测定有机酸的色谱柱，供不同实验室根据自己的实际条件进行参考。

(1) 青岛普仁 Shodex IC 色谱柱，使用碳酸盐体系，以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2.5 mmol/L /  $\text{NaHCO}_3$  2.5 mmol/L 为淋洗液，进样量 200  $\mu\text{l}$ ，流速 0.70 ml/min，测定实际样品。色谱图如图 15，色谱峰由左至右分别为氟离子、乙酸、甲酸、氯离子、硝酸根、硫酸根、乙二酸。

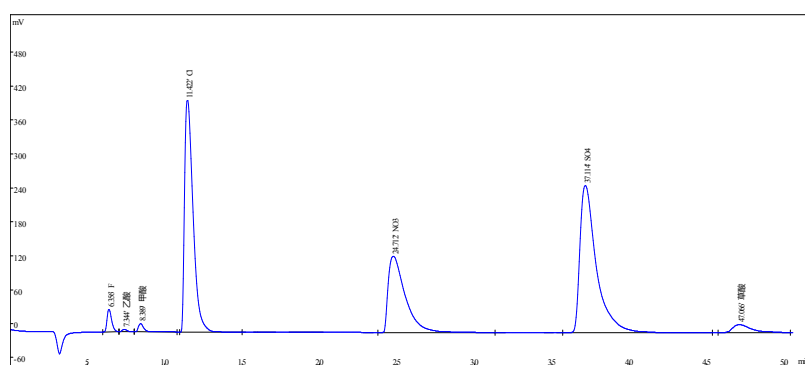


图 15 青岛普仁 Shodex IC 柱碳酸盐体系分离实际样品色谱图

(2) 万通 Metrosep A Supp7 柱以 4.0 mmol/L 浓度的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为淋洗液，进样量 100  $\mu\text{l}$ ，流速 0.80 ml/min，测定实际样品加标样。色谱图如图 16，色谱峰由左至右分别为氟离子、乙酸、甲酸、氯离子、硝酸根、硫酸根、乙二酸。

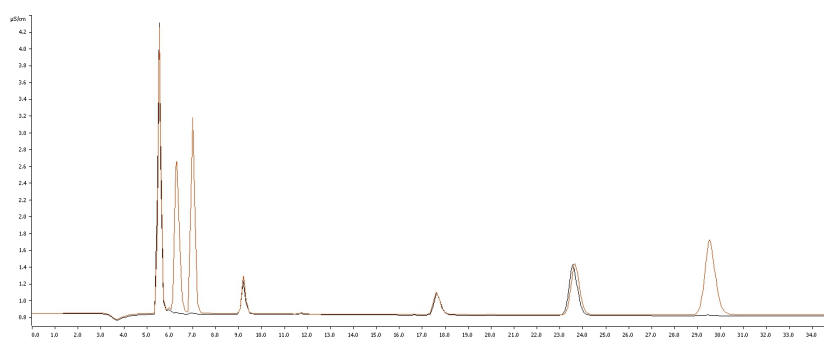


图 16 万通 Metrosep A Supp7 柱碳酸根淋洗体系分离实际样品加标色谱图

(3) Dionex AS22 柱，使用碳酸盐体系，为将乙酸与氟离子分离，优化淋洗液条件，以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1.5 mmol/L /  $\text{NaHCO}_3$  0.45 mmol/L 为淋洗液，进样量 200  $\mu\text{l}$ ，流速 1.00 ml/min，测定实际样品。色谱图如图 17，色谱峰由左至右分别为氟离子、乙酸、甲酸、氯离子、硝酸根、硫酸根、乙二酸。

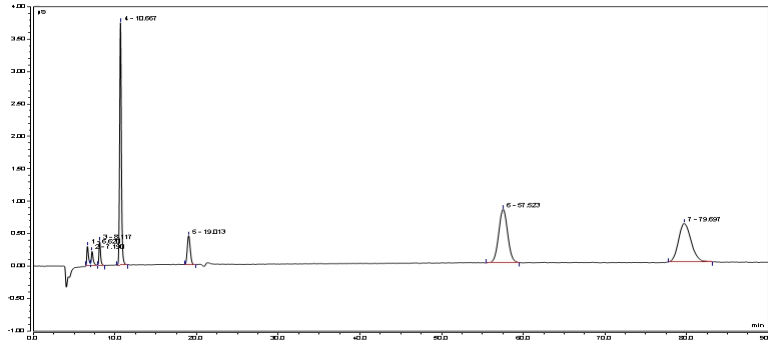


图 17 Dionex AS22 柱碳酸盐体系分离实际样品色谱图

当样品中含有较高浓度的常规阴离子（氟离子、氯离子、硝酸根、硫酸根等），若使用合适型号的色谱柱与条件，甲酸、乙酸、乙二酸也可与这些高浓度离子实现良好分离。从分离效果来看，青岛普仁 Shodex IC 柱、万通 Metrosep A Supp7 柱、Dionex AS22 柱均可将 4 种常见阴离子与 3 种有机酸分离，这样可实现一次进样即可实现常见阴离子和有机酸的同时检测，缩短了实验周期，提高了实验效率。

#### 5.6.2.5 氢氧根体系淋洗液

##### 5.6.2.5.1 概述

碳酸钠-碳酸氢钠（ $\text{CO}_3^{2-}\text{-HCO}_3^-$ ）体系淋洗液虽可满足实验需要也适于普遍推广，但也存在某些不足之处：

- 一是需要手工配制，难以保证每次浓度完全准确一致；
- 二是抑制产物为弱酸，背景电导较高；

三是长时间使用过程中易混入二氧化碳造成淋洗液 pH 值和浓度改变，导致样品保留时间变化，定性判断困难。

淋洗液的背景电导越低越好，目标化合物的电导值越高越好，即希望得到较高的信噪比，氢氧根体系淋洗液经抑制器抑制后的产物是水，背景电导低、噪音小、无水负峰，但需要配备专门的淋洗液自动发生装备，对实验室的硬件要求较高，因此也可手工配制氢氧化钠使用二元泵来完成梯度淋洗。

##### 5.6.2.5.2 浓度

淋洗液的浓度影响离子交换平衡，并进一步影响离子的保留。淋洗离子的浓度越高，淋洗液从固定相置换溶质离子越有效，溶质离子被洗脱的时间越短。

对于本标准而言，乙二酸是强保留组分，需要较高的淋洗液浓度才能将其快速洗脱。以氢氧根淋洗液体系为例，首先尝试 25 mmol/L 的氢氧根淋洗液，虽然乙二酸在 10 min 内迅速出峰，但甲酸、乙酸为弱保留物质无法与固定相结合牢固，被早早共同洗脱无法分离，如图 18 所示。

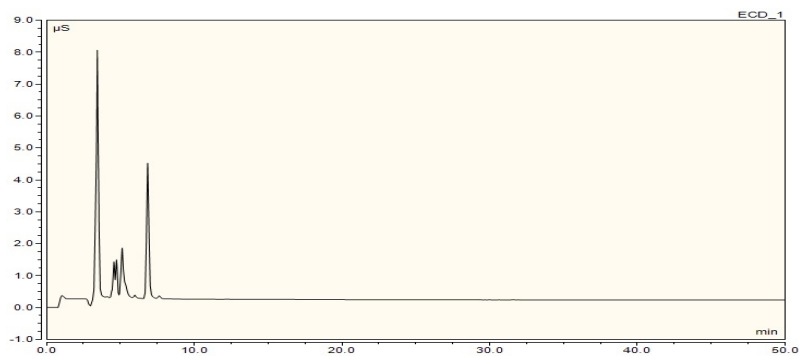


图 18 氢氧根淋洗液浓度为 25 mmol/L 时的有机酸色谱图

显然 25 mmol/L 浓度过大，下一步尝试将浓度降低，当氢氧根淋洗液浓度降至 8 mmol/L 时，乙二酸因保留较强，在固定相和淋洗液之间形成较好的动态平衡，见图 19。但在将横轴拉伸后，可从图 20 中清晰地看出，弱保留酸仍未实现良好的基线分离。

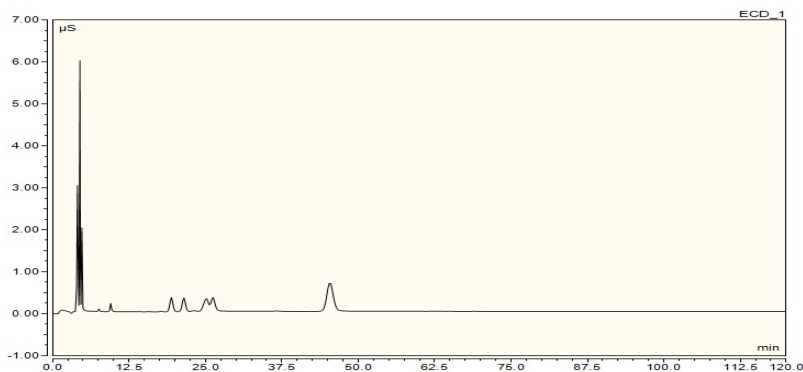


图 19 氢氧根淋洗液浓度为 8 mmol/L 时有机酸色谱图

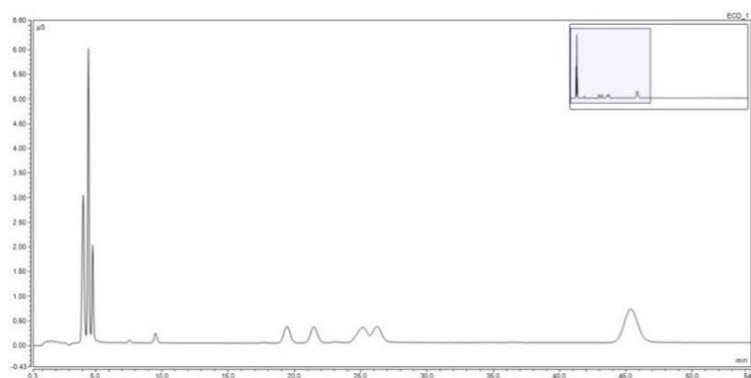


图 20 氢氧根淋洗液浓度为 8 mmol/L 时有机酸色谱图——拉伸放大

此外，当氢氧根淋洗液浓度降至 8 mmol/L 时，乙二酸的保留时间已将近 50 min，若继续降低淋洗液浓度，虽可使甲酸、乙酸得以分离，却势必更加难以将乙二酸洗脱下来，延长

了测定时间，降低了实验效率。

由上述实验可见，对于本标准，在单一浓度下，若浓度过高，则弱保留和保留时间相近的物质分离度很差；若浓度过低，则造成强保留离子洗脱不完全或速度过缓。因此需要根据目标物不同的保留性质改变淋洗液浓度，使用梯度淋洗就可实现这一过程。

梯度淋洗，就是在同一个分析周期中，按一定程度不断改变流动相的浓度配比，从而可以使一个复杂样品中的性质差异较大的组分能按各自适宜的状态达到良好的分离目的。

氢氧根体系进行梯度淋洗可以经手工配制后采用多元泵来实现。但 OH<sup>-</sup>溶液同其他碱性溶液一样，也极易吸收空气中的 CO<sub>2</sub>，溶入的 CO<sub>2</sub> 转变成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>，造成基线不稳、再现性不好，还会由于其强淋洗能力将强保留组分洗脱下来造成鬼峰的出现。虽可使用煮沸法、脱气法等去除溶解的 CO<sub>2</sub>，但步骤繁琐且无法保证每次配制浓度的一致性，精准性和重现性难以实现。

商品化的氢氧根 (OH<sup>-</sup>) 在线淋洗液发生器很好的解决了上述问题。它依靠软件控制梯度淋洗，能够明显改善分离度，提高分离效果。其淋洗液经抑制器抑制后的产物是水，背景电导低、噪音小、灵敏度高、无水负峰。最重要的是它无需手工配制，只需用去离子水作为载体，软件控制即得到高纯度无污染的淋洗液，浓度精准可靠保证了实验的重现性。并且在整个淋洗液生成过程中，不会与空气接触，避免了 CO<sub>2</sub> 的溶入改变淋洗液 pH 值，从根本上杜绝了基线漂移和鬼峰的出现<sup>[79]</sup>。

对本标准而言，甲酸、乙酸属于弱保留离子，出峰时间短且与同样弱保留的氟离子 (F<sup>-</sup>) 保留时间极为接近，因此需要用较低浓度的淋洗液将以上 3 种离子依次完全分离。而乙二酸属于强保留离子，需要高浓度淋洗液才能将其在较短时间内洗脱。通过实验，推荐以下梯度淋洗程序，具体情况可根据实验室内各自仪器品牌、色谱柱型等实际情况自行调节。

(1) 从进样开始~9 min 阶段，使用低浓度 1 mmol/L 淋洗液将样品导入色谱柱，首先前几分钟为死时间，即不保留物质从进样到出峰的时间，也就是淋洗液通过管路系统所需要的时间，然后不同有机酸在柱内开始平衡分布，因与色谱柱填料的结合力不同导致前进速度不同。

(2) 9 min~20 min 阶段，将淋洗液浓度由先前的 1 mmol/L 连续抬高至 8 mmol/L，淋洗液强度经过了从很弱至稍弱的变化，逐渐将保留能力很弱的乙酸和稍弱的甲酸依次洗脱。

(3) 20 min~45 min 阶段，为将保留能力较强的乙二酸尽可能地在短时间内分离，淋洗液浓度将继续提升，本实验以提升至 25 mmol/L 为最佳。在 40 min 左右，色谱峰已完全被洗脱出，40 min~45 min 之间继续以高浓度冲洗是为了将可能存在的强保留物质（如实际样品中的磷酸盐）洗脱，以防止干扰下一次的进样。

(4) 45 min 以后，淋洗液浓度重回至进样初始的 1 mmol/L，平衡色谱柱，为下一次进样做好准备。

综上，本标准推荐的梯度淋洗程序见表 24 和图 21 所示，在此梯度下得到的色谱图，有机酸均得到了好的分离，见图 22。

若通过梯度泵自动稀释，流动相 A 为实验用水，流动相 B 为 50 mmol/L 氢氧化钠，具体分析条件见表 25。

表 24 在线发生装置梯度淋洗条件

时间 (min)	KOH 浓度 (mmol/L)
0.0	1.00
9.0	1.00
20.0	8.00
45.0	25.0
45.01	1.00
50.0	1.00

注：使用梯度泵时，为保证相邻样品间基线稳定，故在 45 min 后延长分析时间

表 25 梯度泵自动稀释梯度淋洗条件

时间 (min)	A	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%

注：使用梯度泵时，为保证相邻样品间基线稳定，故在 45 min 后延长分析时间至 50 min

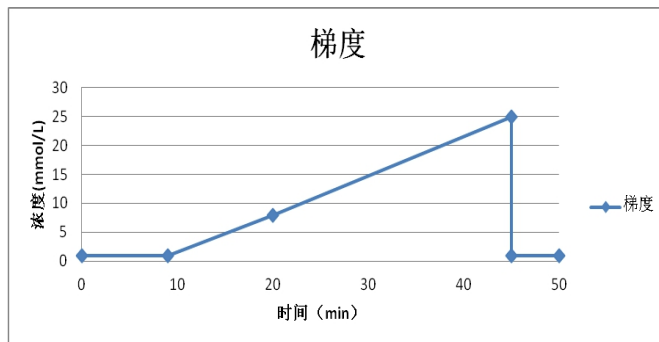


图 21 氢氧根梯度淋洗液浓度随时间变化图

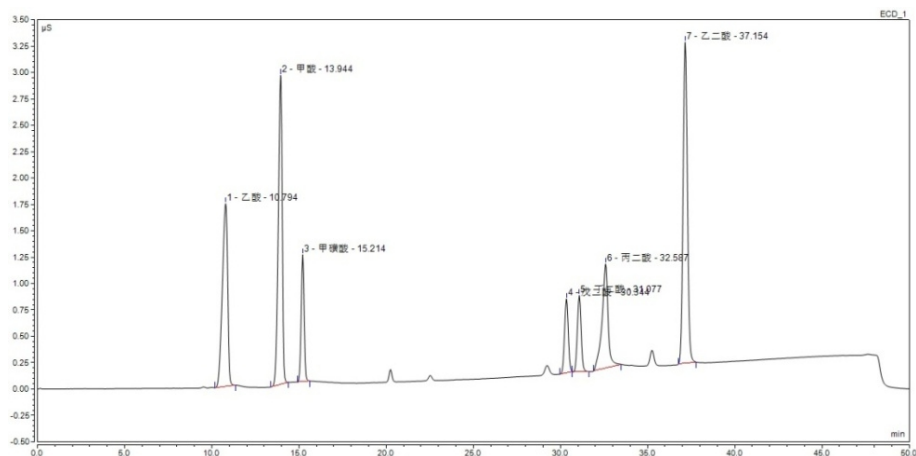


图 22 氢氧根梯度淋洗液有机酸色谱图

梯度淋洗的过程中需注意以下两点：

(1) 淋洗液浓度不可跨越浓度陡然提高，需连续进行。否则平衡打破，不仅出峰会因不可控的随机原因导致线性不佳，基线也会猛然抬高。若色谱峰出现于上升的基线斜坡之上，则峰积分不易准确不利于计算，如图 23。

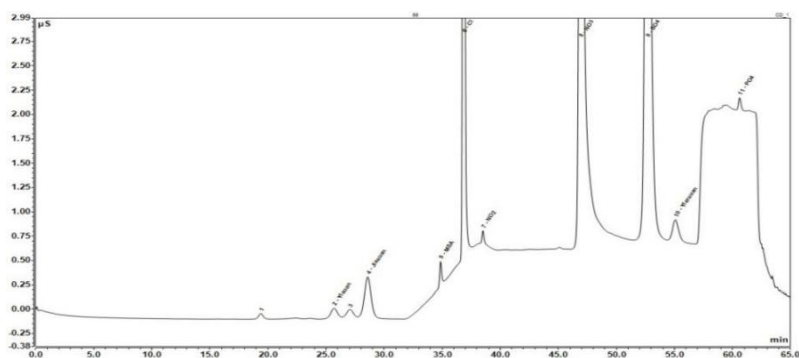


图 23 淋洗液梯度设定错误示例图 1

(2) 淋洗液浓度不可提升速率过快，要在保证样品分离度的前提下进行。否则过高浓度淋洗虽可缩短实验周期，却以牺牲分离度为代价，如图 24。

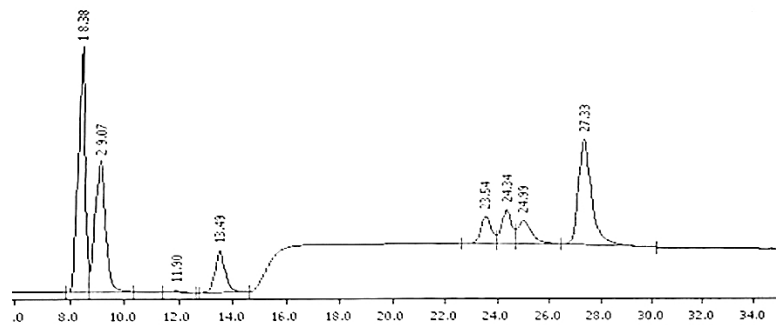


图 24 淋洗液梯度设定错误示例图 2



### 5.6.2.5.3 氢氧根体系色谱图

图 25 显示, Dionex AS11-HC 柱, 使用氢氧根梯度淋洗程序, 进样量 200  $\mu$ l, 流速 1.00 ml/min, 色谱峰由左至右分别为氟离子、乙酸、甲酸、氯离子、溴离子、硝酸根、亚硫酸根、硫酸根、乙二酸。

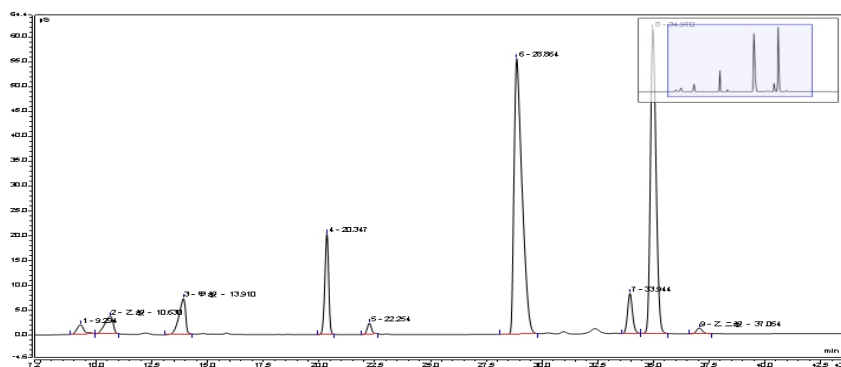


图 25 Dionex AS11-HC 柱氢氧根梯度淋洗体系分离实际样品色谱图

### 5.6.3 其他实验条件优化

#### 5.6.3.1 流速

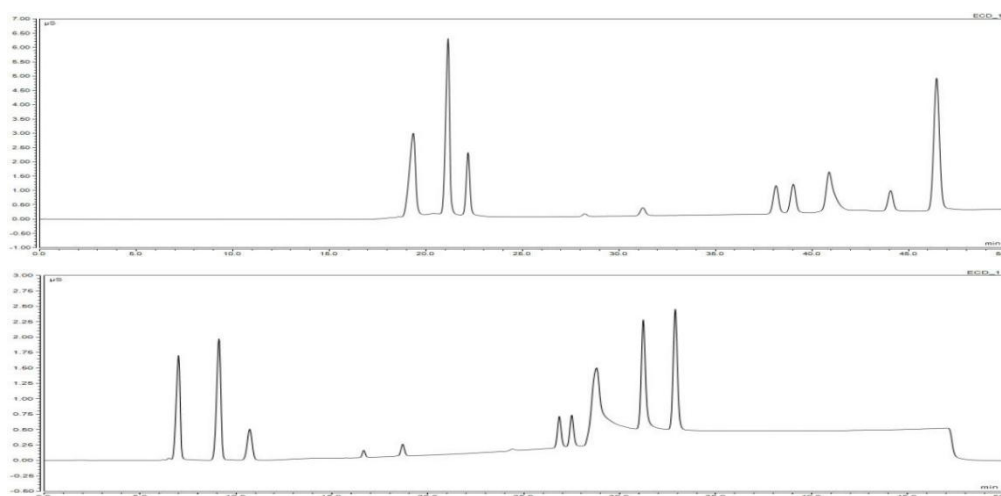


图 26 淋洗液流速 0.5 ml/min (上图) 与 1.5 ml/min (下图) 比较图

淋洗液的流速会影响各离子的保留时间。图 26 为在同等条件下, 当淋洗液流速分别为 0.5 ml/min 与 1.5 ml/min 时的有机酸色谱图。明显可看出当流速较小时, 目标物洗脱速度较为缓慢, 保留时间向后移动。如果实际样品中存在磷酸盐等强保留物质, 势必需要更长的进样时间才能保证将所有物质洗脱出, 否则会影响下一次的进样。相对地, 当流速较大时, 目标物洗脱速度较为迅速, 保留时间向前移动。虽缩短了实验周期, 但较快的洗脱会导致保留时间相近的物质出峰紧密、分离度不佳。同时流速加快导致柱压增大、流动不稳定以致重现性不佳, 柱压增大长期挤压色谱柱填料也减少了分析柱的使用寿命。图 27 由上至下分别为淋洗液流速为 0.8 ml/min、1.0 ml/min 和 1.2 ml/min 时的有机酸色谱图。

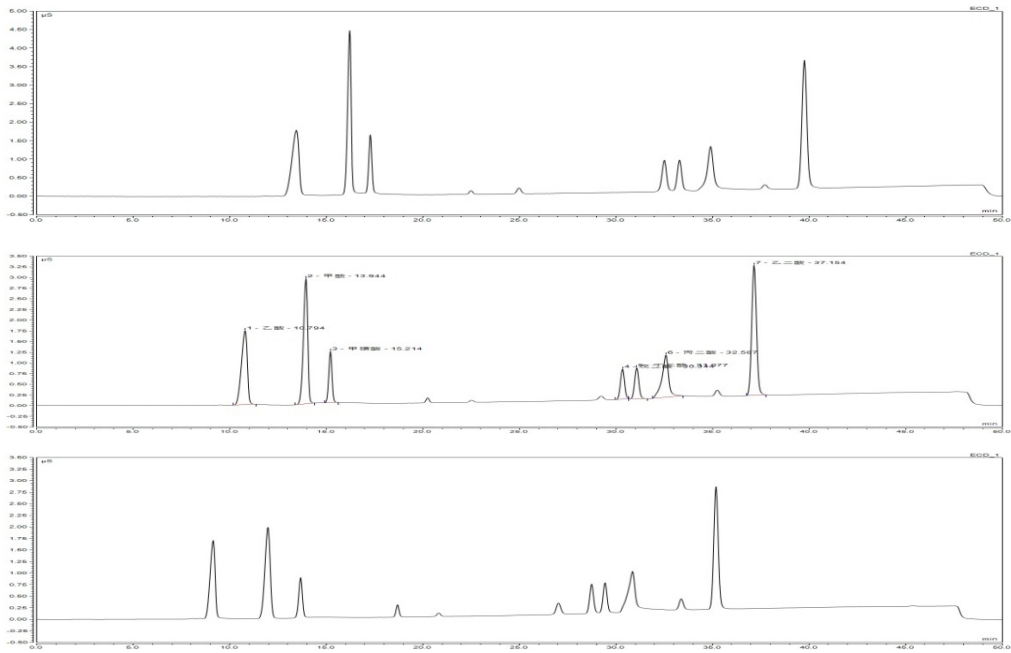


图 27 淋洗液流速为 0.8 ml/min (上)、1.0 ml/min (中) 与 1.2 ml/min (下) 的比较图

0.8 ml/min~1.2 ml/min 是适用于最常见的 4 mm 色谱柱的最佳推荐流速范围, 由图 19 可看出, 保留时间随流速增大逐渐前移, 但在色谱分离上差异很小, 均可满足分离需要。结合《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子 ( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ ) 的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016) 中有关流速的规定, 可选择与常规阴离子相匹配的流速。因此本标准推荐流速为 0.8 ml/min~1.2 ml/min, 综合考虑到既要缩短实验周期又要减小柱压延长色谱柱寿命, 以 1.0 ml/min 流速为更佳。

### 5.6.3.2 测定温度的选择

离子色谱测定过程中, 一旦色谱柱温度发生变化, 将会使固定相的质量传递特性出现变化, 同时在目标物和固定相离子的实际交换过程中, 对离子化的程度产生直接影响, 使得目标物的保留逐渐发生改变。对于温度的变化还往往会伴随着柱压变化, 最终结果都会影响到保留时间。对检测器来说, 在离子电导函数中, 温度作为一种主要影响因素会影响电导响应值, 波动的温度会造成响应值不固定, 导致重现性不佳。

离子色谱中离子的保留包括吸热和放热两种过程。当离子交换过程为放热时, 溶质的保留时间随温度的增加而减小; 当离子交换过程为吸热时, 溶质的保留时间随温度的增加而增加。即随着温度的改变, 某些离子的保留时间会增加, 另一些则会减小<sup>[79]</sup>。

因此, 温度的波动会造成样品保留时间的飘移, 为后续定性定量工作带来不便。为避免实验过程受温度影响以获得良好的重现性, 需注意在分析中保持温度稳定。本标准给出参考值为电导池温度 35 °C, 柱温 30 °C, 具体温度可根据不同品牌仪器和不同类型色谱柱等实际情况加以确定。

### 5.6.3.3 进样体积的选择

实验室内有多种规格进样环。一般来说:

(1) 较小的定量环适用于高浓度的样品，几十微升的进样量即足以获得较高的响应值，同时防止进样量过大造成柱容量超载，残留污染，影响色谱柱和检测器使用寿命等问题。

(2) 较大的定量环适用于痕量样品的检测，如溴酸盐、高氯酸盐等，这些物质在样品中含量往往极其低，需要尽可能地加大进样量以提高响应值，否则对积分定量造成困难，甚至无法明显出峰。

(3) 大小适中的定量环适用于高含量和低含量物质并存的样品测定，对于本标准，需综合考虑常规阴离子和目标物响应值灵敏度，既保证低含量的有机酸有明显可积分的峰用于定量，又要保证高含量的阴离子不会因进样量过大给低含量物质带来干扰。

为进一步验证，根据大气中可能的离子含量与比例，配制有机酸和常规阴离子（氯离子、硝酸根、硫酸根）混合溶液，此混合溶液常规阴离子的峰面积约高出有机酸两个数量级。选取市面上常见的 25  $\mu\text{l}$ 、200  $\mu\text{l}$ 、500  $\mu\text{l}$  3 种规格定量环依次进样，考察不同进样量下色谱图的变化。

图 28 为使用 25  $\mu\text{l}$  定量环进样的色谱图，3 个高峰依次为氯离子、硝酸根、硫酸根。经拉伸放大，如图 29 所示，低含量的有机酸峰高均不足 1  $\mu\text{S}$ ，响应值极低，易积分不准确导致定量结果错误；且随着梯度的抬升，色谱基线也逐渐升高，这种基线的轻微抬升虽对高含量物质无影响，但却可改变低含量物质的峰型，使其峰底变宽甚至与邻近峰分离度变差。

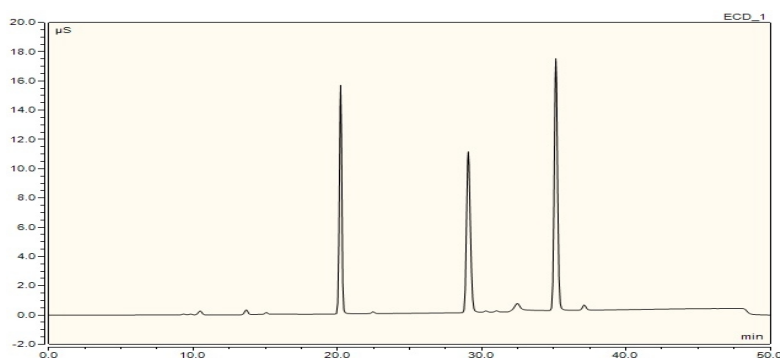


图 28 25  $\mu\text{l}$  定量环测定有机酸和阴离子混合物色谱图

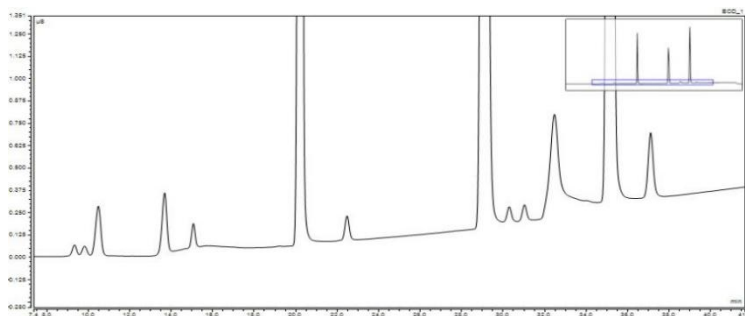


图 29 25  $\mu\text{l}$  定量环测定有机酸和阴离子混合物——拉伸放大图

图 30 为分别为使用 200  $\mu\text{l}$  和 500  $\mu\text{l}$  定量环进样的色谱图，右图中峰上端不如左图尖锐，峰底均有所加宽，尤其以硝酸根色谱峰最为显著并略带倾斜。虽然此现象对积分结果几乎无

影响，但此种峰型说明此种离子的进样量超过了色谱柱理论塔板数对其最佳固定-交换-洗脱范围。

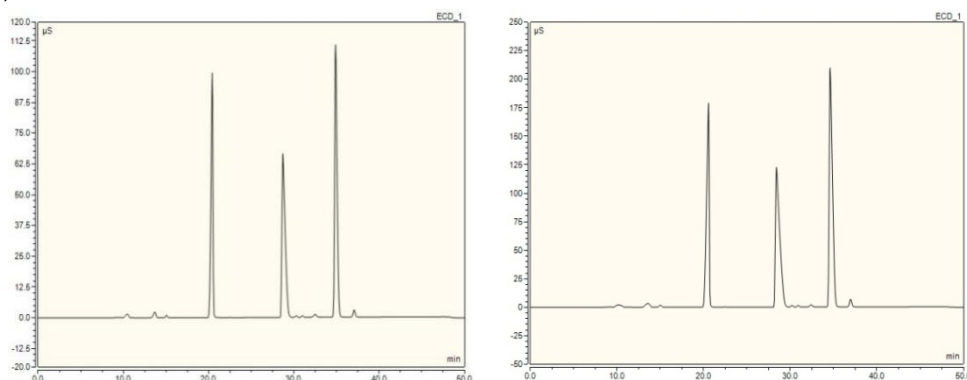


图 30 200  $\mu\text{l}$  (左图) 和 500  $\mu\text{l}$  (右图) 定量环测定有机酸和阴离子混合物色谱图

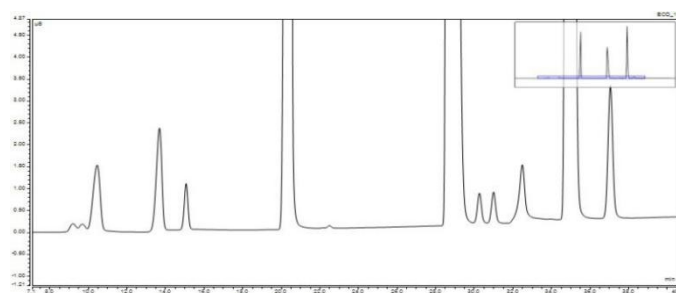


图 31 200  $\mu\text{l}$  定量环测定有机酸和阴离子混合物——拉伸放大图

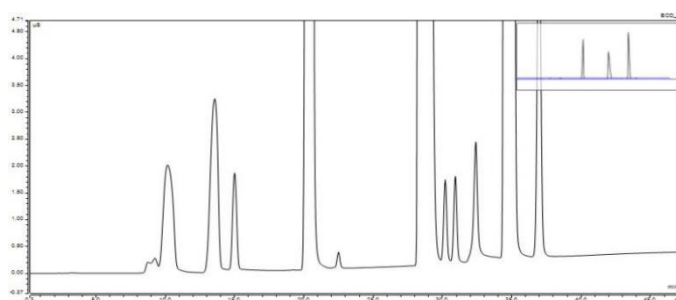


图 32 500  $\mu\text{l}$  定量环测定有机酸和阴离子混合物——拉伸放大图

从两者的拉伸放大图(图 31 和图 32)也可看出,由于 500  $\mu\text{l}$  进样量较大,硫酸根因拖尾与乙二酸分离情况欠佳。相对之下,200  $\mu\text{l}$  作为比较合适的进样量,得出的谱图分离度较好,基线较为平稳,峰型锐利,可得到较好的积分。

因此,本标准采用中体积进样量,推荐进样体积为 200  $\mu\text{l}$ 。

#### 5.6.3.4 检测器的选择

离子色谱法常用检测器有以下两大类。

##### (1) 电化学检测器

电化学检测器是一种利用电极两端电信号变化来定量分析的检测器。主要包括：电导检测器、直流安培检测器和积分安培检测器等<sup>[80,81]</sup>。其中电导检测器是离子色谱最常用的检测器，主要用于分析痕量无机阴阳离子、小分子有机酸<sup>[82]</sup>。安培检测器可用于测量在外加电压下能够在工作电极上产生氧化或还原反应的物质，直流安培检测器主要用于分析酚类化合物、碘离子、氰化物、硫化物等<sup>[83]</sup>；积分安培检测器主要适用于糖类和氨基酸类化合物的分析<sup>[84]</sup>。

##### (2) 光学检测器<sup>[85,86]</sup>

光学检测器是利用溶液对于入射光吸收的程度不同来进行定量分析的检测器，包括了紫外-可见分光光度计和荧光检测器等。如六价铬的检测就是首先发生显色反应，然后依据朗伯比尔定律，溶液对于光的吸收与溶液浓度、摩尔吸光系数和溶液宽度成正比进行测定。

离子色谱中常用的检测器和其主要应用范围见表 26<sup>[79]</sup>。

表 26 离子色谱检测器简介

检测器分类	检测原理	应用范围
电导检测器	电导	阴、阳离子，有机酸
安培检测器	在电极上发生氧化/还原反应	酚、碘离子、氰化物、硫化物、氨基酸、糖类、有机胺
紫外/可见光检测器	朗伯比尔定律	在柱前或柱后衍生反应后在紫外或可见区域有吸收的离子或化合物，如过渡金属、镧系元素、硅酸根离子、六价铬等
荧光检测器 (结合柱后衍生)	荧光激发和发射	砷、硒、锑、硒代氨基酸、有机胺类化合物

本标准选取检测器时既要求其适用于目标化合物，又需其具有较宽的定量检测线性范围、较高的灵敏度与较好的选择性及重现性，电导检测器可符合这两项要求。一般离子色谱仪电导检测器是基于离子化合物溶液具有导电性，其电导率与离子的性质和浓度相关而进行检测。当向电导池的两个电极施加电压时，溶液中的阴离子向阳极移动，阳离子向阴极移动。电解质溶液中的离子数目和离子的移动速率决定溶液的电阻大小，离子的移动速率取决于离子的电荷及其大小、介质类型、溶液温度和离子浓度。当施加的电压确定后，可测量出电路中的电流值，即能测出电导值。电导池的基本结构是在色谱柱流出液中放置两个电极，然后通过电子线路测量溶液的电导值。其主要优点有：

- (1) 灵敏度高，检出限可达微克级别；
- (2) 选择性好，可测定大量非电活性物质中极痕量的电活性物质；
- (3) 线性范围宽；
- (4) 结构简单，易于自动操作。

因此本标准选用电导检测器作为分析方法的检测器，且为降低背景噪声值、加大目标物

信号响应值，采用抑制型电导方式来提高信噪比以得到更高的灵敏度与更低的检出限。

#### 5.6.4 实验条件总结

经过优化条件，不同试验条件下的分离色谱图见上方的图 15~图 17 和图 27，各自的具体条件总结于表 27。

表 27 不同试验条件下分离有机酸参数设置

品牌	色谱柱	淋洗液	浓度	进样量	流速	色谱图
青岛普仁	Shodex IC 柱	碳酸盐	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2.5 mmol/L / NaHCO <sub>3</sub> 2.5 mmol/L	200 μl	0.70 ml/min	图 15
万通	Metrosep A Supp7 柱	碳酸盐	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4.0 mmol/L	100 μl	0.80 ml/min	图 16
赛默飞	Dionex AS22 柱	碳酸盐	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1.5 mmol/L / NaHCO <sub>3</sub> 0.45 mmol/L	200 μl	1.00 ml/min	图 17
赛默飞	Dionex AS11-HC 柱	氢氧根	梯度淋洗	200 μl	1.00 ml/min	图 25

#### 5.6.5 样品测定

##### 5.6.5.1 标准曲线建立

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。甲酸为99.6%液体、乙酸为99.8%液体、乙二酸为99.5%固体纯品，液体样品常温保存，固体样品干燥器内保存。

有机酸混合贮备液：移取称量2.50 g甲酸、5.00 g乙酸，再称量5.00 g乙二酸，用少量水溶解，转移至1000 ml容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为2500 mg/L、5000 mg/L、5000 mg/L的有机酸混合标准贮备液，可于0 °C~4 °C冷藏保存6个月。亦可购买市售有证标准物质。

有机酸混合标准中间液：准确移取 5.00 ml 有机酸混合标准贮备液于 250 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为 50.0 mg/L、100 mg/L、100 mg/L 的有机酸混合标准中间液。

有机酸混合标准使用液：准确移取 5.00 ml 有机酸混合标准中间液于 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为 2.50 mg/L、5.00 mg/L、5.00 mg/L 的有机酸混合标准使用液。

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 混合标准使用液置于 7 个 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀，配制成混合标准系列溶液，于 0 °C~4 °C 可冷藏保存 7 d。按浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，记录峰面积（或峰高），建立标准曲线。碳酸盐体系的标准系列浓度、保留时间、峰面积、回归方程和相关系数见表 28 至表 30，标准曲线图见图 33，色谱图见图 34。

表 28 碳酸盐体系-甲酸校准曲线

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	—	4.504	4.357	4.500	4.494	4.507	4.510
峰面积 (μS*min)	ND	0.0094	0.0193	0.0771	0.2947	0.5866	1.2003
回归方程和相关系数	$y = -2.41 \times 10^{-2} + 1.22 \times 10^{-3}x$ $r = 0.9993$						

表 29 碳酸盐体系-乙酸校准曲线

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	4.011	4.010	4.014	4.147	4.117	4.160
峰面积 (μS*min)	ND	0.0027	0.0161	0.0512	0.1247	0.2590	0.5080
回归方程和相关系数	$y = -4.28 \times 10^{-3} + 2.58 \times 10^{-4}x$ $r = 0.9996$						

表 30 碳酸盐体系-乙二酸校准曲线

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	17.114	17.264	17.254	17.264	17.297	17.304
峰面积 (μS*min)	ND	0.0310	0.0994	0.1995	0.4573	0.9387	1.8954
回归方程和相关系数	$y = -3.80 \times 10^{-3} + 9.48 \times 10^{-4}x$ $r = 0.9998$						

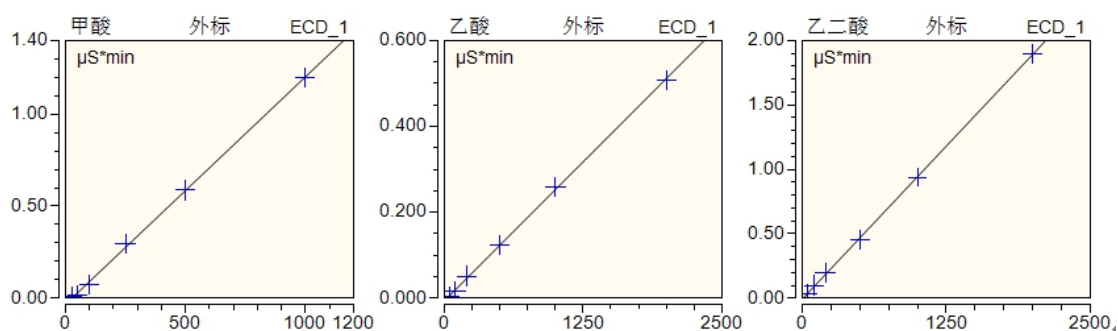


图 33 碳酸盐淋洗液测定甲酸、乙酸与乙二酸标准曲线图

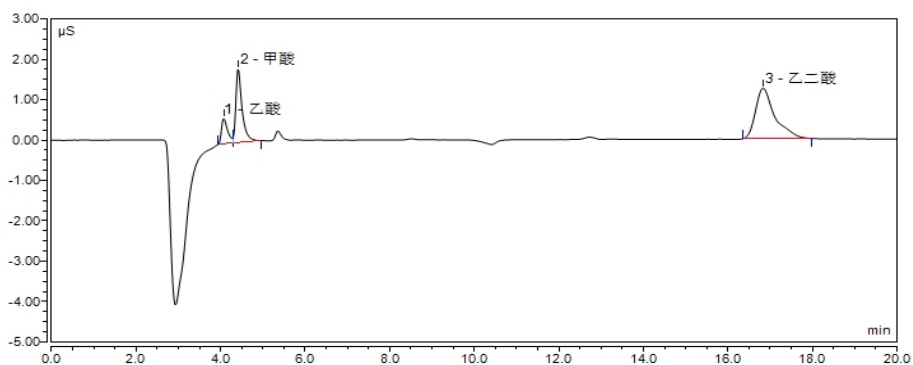


图 34 碳酸盐淋洗液测定甲酸、乙酸与乙二酸色谱图

氢氧根梯度淋洗体系的标准系列浓度、保留时间、峰面积、回归方程和相关系数见表 31 至表 33, 标准曲线图见图 35, 色谱图见图 36。

表 31 氢氧根梯度淋洗体系-甲酸校准曲线

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	—	12.547	12.087	12.447	12.711	12.911	13.104
峰面积 (μS*min)	ND	0.0479	0.0778	0.1532	0.4053	0.8241	1.6467
回归方程和相关系数	$y = -2.71 \times 10^{-3} + 1.65 \times 10^{-3}x$ $r = 0.9999$						

表 32 氢氧根梯度淋洗体系-乙酸校准曲线

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	9.004	9.391	9.657	9.871	10.044	10.214
峰面积 (μS*min)	ND	0.0441	0.0927	0.1763	0.4285	0.7856	1.5300
回归方程和相关系数	$y = 1.80 \times 10^{-2} + 7.61 \times 10^{-4}x$ $r = 0.9995$						

表 33 氢氧根梯度淋洗体系-乙二酸校准曲线

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	33.354	33.414	33.437	33.454	33.454	33.427
峰面积 (μS*min)	ND	0.1453	0.2170	0.3637	0.8555	1.6762	3.1754
回归方程和相关系数	$y = 5.24 \times 10^{-2} + 1.58 \times 10^{-3}x$ $r = 0.9995$						



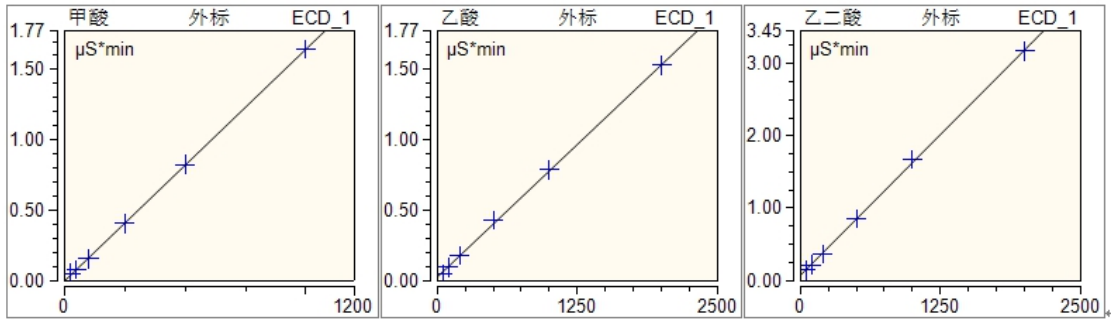


图 35 氢氧根梯度淋洗体系测定甲酸、乙酸与乙二酸标准曲线图

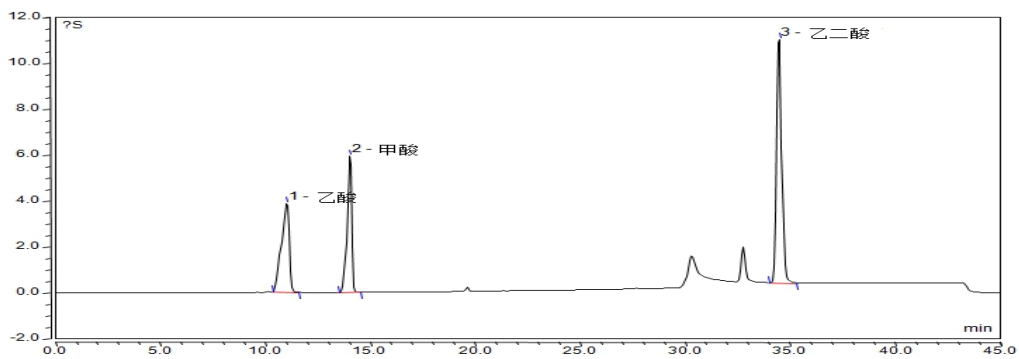


图 36 氢氧根梯度淋洗液测定甲酸、乙酸与乙二酸色谱图

#### 5.6.5.2 样品测定

在与建立标准曲线相同的条件下,将试样注入离子色谱仪测定甲酸、乙酸与乙二酸浓度,以保留时间定性,峰面积(或峰高)定量。按照试样的测定相同的步骤同时测定空白试样。

### 5.7 结果计算与表示

#### 5.7.1 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 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 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:  $\rho$ ——环境空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$\rho_1$ ——试样中甲酸、乙酸和乙二酸的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$V$ ——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,  $\text{m}^3$ ;

$D$ ——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,则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： $\omega$ ——颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的百分比含量，%；

$\rho$ ——环境空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\rho'$ ——颗粒物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

### 5.7.2 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（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）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。

### 5.8 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）附录 A 中有关方法检出限的规定，按照样品分析的全部步骤，重复 7 次空白加标试验。以估计方法检出限的 2~5 倍含量进行加标，具体加标量为标准曲线最低点浓度（甲酸 25.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、乙酸 50.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、乙二酸 50.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ ），即取 1 ml 有机酸混合标准使用液加到空白滤膜中，再按照样品分析的全部步骤进行测定。

按公式（3）计算方法检出限，以 4 倍检出限作为方法测定下限，结果见表 34。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s \quad (3)$$

其中， $t_{(n-1, 0.99)}$  为置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 $t$ 值； $n$ 为重复分析的样品数，连续分析7个样品，在99%的置信区间， $t_{(6, 0.99)}=3.143$ ； $S$ 为7次平行测定的标准偏差。

由表34可见，对于本实验室，甲酸、乙酸和乙二酸的溶液在氢氧根体系下检出限分别为 4  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、6  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。当环境空气颗粒物滤膜样品采样体积为144  $\text{m}^3$ （实际状态），提取液体积为100 ml，进样体积为200  $\mu\text{l}$ 时，检出限分别为0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.004  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为0.012  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.016  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.020  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。甲酸、乙酸和乙二酸的溶液在碳酸盐体系下检出限分别为5  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、6  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、6  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。当环境空气颗粒物滤膜样品采样体积为144  $\text{m}^3$ （实际状态），提取液体积为100 ml，进样体积为200  $\mu\text{l}$ 时，检出限分别为0.004  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为0.016  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.020  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.020  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。测定上限依据不同色谱柱容量，不作具体规定，较高浓度样品可采用少取样品膜或稀释提取液的方法进行测定。

表 34 方法检出限、测定下限测试数据表

平行号		氢氧根体系			碳酸盐体系		
		甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定 结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	20.8	44.9	56.4	26.5	44.4	53.1
	2	21.8	43.4	58.7	26.3	42.8	53.8
	3	24.7	44.7	57.3	25.7	47.2	52.0
	4	22.7	47.0	56.0	22.9	45.7	52.9
	5	23.0	47.3	53.2	26.2	44.4	50.4
	6	23.8	43.2	55.4	27.5	43.2	51.2
	7	22.9	45.1	57.0	27.7	42.9	48.5
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		22.8	45.1	56.3	26.1	44.4	51.7
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		1.27	1.59	1.73	1.59	1.63	1.83
溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		4	5	6	5	6	6
滤膜样品检出限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.003	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005
滤膜样品测定下限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.012	0.016	0.020	0.016	0.020	0.020

## 5.9 方法精密度和正确度

### 5.9.1 空白加标实验

分别选择低、中、高3个浓度水平的标准溶液加入空白膜中，按照与样品制备相同步骤超声提取制备试样后进行测定。

所得试样低浓度水平为曲线最低点，中、高浓度水平分别为低浓度的10倍、30倍。即试液中甲酸浓度分别为25.0  $\mu\text{g/L}$ 、250  $\mu\text{g/L}$ 、750  $\mu\text{g/L}$ ，乙酸和乙二酸浓度分别为50.0  $\mu\text{g/L}$ 、500  $\mu\text{g/L}$ 、1500  $\mu\text{g/L}$ 。每个浓度平行测定6次，计算平均值、相对标准偏差。

表 35 空白加标测试结果——氢氧根体系

平行号		氢氧根体系试样								
		甲酸 ( $\mu\text{g/L}$ )			乙酸 ( $\mu\text{g/L}$ )			乙二酸 ( $\mu\text{g/L}$ )		
		25.0	250	750	50.0	500	1500	50.0	500	1500
测定 结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	21.8	283	778	43.4	565	1555	58.7	556	1496
	2	24.7	280	764	44.7	605	1534	57.3	565	1556
	3	22.7	278	794	47.0	575	1598	56.0	548	1518
	4	23.0	269	796	47.3	592	1586	53.2	530	1532
	5	23.8	261	740	43.2	549	1469	55.4	530	1481
	6	22.9	282	748	45.1	592	1497	57.0	571	1443
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		23.2	276	770	45.1	580	1540	56.3	550	1504
相对标准偏差 (%)		4.3	3.2	3.1	3.9	3.6	3.3	3.4	3.2	2.7
加标回收率 (%)		92.8	110	103	90.2	116	103	113	110	100

由表35可见，氢氧根体系下，甲酸测定结果的相对标准偏差在3.1%~4.3%之间；乙酸测定结果的相对标准偏差在3.3%~3.9%之间；乙二酸测定结果的相对标准偏差在2.7%~3.4%之间。甲酸的加标回收率在92.8%~110%之间；乙酸的加标回收率在90.2%~116%之间；乙二酸的加标回收率在100%~113%之间。

表 36 空白加标测试结果——碳酸盐体系

平行号		碳酸盐体系试样								
		甲酸 (µg/L)			乙酸 (µg/L)			乙二酸 (µg/L)		
		25.0	250	750	50.0	500	1500	50.0	500	1500
测定 结果 (µg/L)	1	26.3	248	714	42.8	499	1520	53.8	504	1454
	2	25.7	246	693	47.2	513	1617	52.0	513	1446
	3	22.9	239	701	45.7	543	1604	52.9	505	1533
	4	26.2	228	712	44.4	500	1621	50.4	490	1510
	5	27.5	241	707	43.2	530	1614	51.2	492	1484
	6	27.7	216	697	42.9	534	1507	48.5	476	1444
平均值 (µg/L)		26.0	236	704	44.4	520	1580	51.7	497	1478
相对标准偏差 (%)		6.7	5.3	1.2	4.1	3.6	3.4	3.6	2.7	2.6
加标回收率 (%)		104	94.4	93.9	88.8	104	105	103	99.4	98.5

由表36可见，碳酸盐体系下，甲酸测定结果的相对标准偏差在1.2%~6.7%之间；乙酸测定结果的相对标准偏差在3.4%~4.1%之间；乙二酸测定结果的相对标准偏差在2.6%~3.6%之间。甲酸的加标回收率在93.9%~104%之间；乙酸的加标回收率在88.8%~105%之间；乙二酸的加标回收率在98.5%~103%之间。

### 5.9.2 实际样品加标实验

低浓度实验：采集2张平行样品膜，均分割成等4份。其中两份直接提取测定，另外6份加入标准曲线最低点浓度（甲酸25.0 µg/L、乙酸50.0 µg/L、乙二酸50.0 µg/L）再提取测定，计算6个加标样的平均值、相对标准偏差、加标回收率。具体操作过程为在6份滤膜上加入0.5 ml有机酸混合标准使用液（甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为1.25 µg、2.50 µg、2.50 µg）。提取用水量为50 ml，避免因采样膜分割造成浓度太低而无法准确测出的可能。结果见表37、表39。

高浓度实验：采集两张平行样品膜，均分割成等4份。因有机酸在环境空气中的实际含量很低，因此在8张分割膜上均加入0.5 ml有机酸混合标准中间液，以模拟实际本底存在下的高浓度样品。其中两份用100 ml水提取测定，作为原样品值。另外6份再额外分别加入0.5 ml有机酸混合标准中间液（甲酸、乙酸、乙二酸加标量分别为25.0 µg、50.0 µg、50.0 µg）后用100 ml水提取测定，计算6个加标样的平均值、相对标准偏差、加标回收率。结果见表38、表40。

表 37 氢氧根体系实际样品加标测试结果——低浓度

		甲酸		乙酸		乙二酸	
		浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
测定 结果	原液	80.3	—	72.5	—	181	—
	加标 1	98.2	71.6	120	95.0	226	90.0
	加标 2	111	123	126	107	224	86.0
	加标 3	107	107	137	129	245	128
	加标 4	106	103	122	99.0	219	76.0
	加标 5	112	127	132	119	237	112
	加标 6	106	103	115	85.0	220	78.0
加标平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		107		125		229	
相对标准偏差 (%)		4.6		6.5		4.6	
平均加标回收率 (%)		107		105		96.0	

表 38 氢氧根体系实际样品加标测试结果——高浓度

		甲酸		乙酸		乙二酸	
		浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
测定 结果	原液	279	—	532	—	528	—
	加标 1	535	102	988	91.2	957	85.8
	加标 2	532	101	995	92.6	957	85.8
	加标 3	539	104	1008	95.2	960	86.4
	加标 4	554	110	973	88.2	944	83.2
	加标 5	536	103	993	92.2	954	85.2
	加标 6	534	102	957	85.0	952	84.8
加标平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		538		986		954	
相对标准偏差 (%)		1.5		1.9		0.6	
平均加标回收率 (%)		104		90.8		85.2	

表 39 碳酸盐体系实际样品加标测试结果——低浓度

		甲酸		乙酸		乙二酸	
		浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
测定 结果	原液	96.9	—	797	—	570	—
	加标 1	127	120	860	126	626	112
	加标 2	117	80.4	858	122	634	128
	加标 3	127	120	860	126	606	72.0
	加标 4	119	88.4	833	72.0	609	78.0
	加标 5	121	96.4	855	116	610	80.0
	加标 6	128	124	851	108	613	86.0
加标平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		123		853		616	
相对标准偏差 (%)		3.9		1.3		1.9	
平均加标回收率 (%)		104		112		92.0	

表 40 碳酸盐体系实际样品加标测试结果——高浓度

		甲酸		乙酸		乙二酸	
		浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
测定 结果	原液	349	—	886	—	1150	—
	加标 1	621	109	1303	83.4	1561	82.2
	加标 2	596	98.8	1329	88.6	1549	79.8
	加标 3	613	106	1348	92.4	1528	75.6
	加标 4	614	106	1334	89.6	1542	78.4
	加标 5	626	111	1368	96.4	1574	84.8
	加标 6	628	112	1306	84.0	1583	86.6
加标平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		616		1331		1556	
相对标准偏差 (%)		1.9		1.9		1.4	
平均加标回收率 (%)		107		89.0		81.2	

由表 37、表 38 可知，氢氧根体系下，甲酸的加标回收率在 71.6%~127%之间；乙酸的加标回收率在 85.0%~129%之间；乙二酸的加标回收率在 76.0%~128%之间。

由表 39、表 40 可知，碳酸盐体系下，甲酸的加标回收率在 80.4%~124%之间；乙酸的加标回收率在 72.0%~126%之间；乙二酸的加标回收率在 72.0%~128%之间。

#### 5.10 全程序空白测定

使用与样品同批次的空白滤膜，与样品在相同的条件下保存，运输。将空白滤膜安装在环境空气颗粒物采样器上不进行采样，空白滤膜在采样现场暴露时间与样品滤膜从取出到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，按照试样的制备相同的步骤进行全程序空白试样的制备。使用不同品牌的滤膜，采集全程序空白样品，按照与试样的制备相同步骤制备试样，测定全程序空白值，结果见表 41、表 42。

表 41 4 种品牌滤膜全程序空白值浓度——氢氧根体系 ( $\mu\text{g/L}$ )

	P 品牌	M 品牌	W 品牌	国产某品牌
甲酸	ND	ND	ND	ND
乙酸	ND	ND	ND	ND
乙二酸	4	13	8	4

表 42 4 种品牌滤膜全程序空白值浓度——碳酸盐体系 ( $\mu\text{g/L}$ )

	P 品牌	M 品牌	W 品牌	国产某品牌
甲酸	ND	ND	ND	ND
乙酸	ND	ND	3	2
乙二酸	ND	4	8	5

## 5.11 质量控制与质量保证

### 5.11.1 采样

《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2017）中 9.3.2.3 滤膜采样法规定“总悬浮颗粒物、可吸入颗粒物和细颗粒物手工监测方法的质量保证和质量控制要求分别见 GB/T 15432、HJ 618 和 HJ 656”。

- (1) 环境空气颗粒物采样设备在每次采样前须进行流量校准；
- (2) 滤膜使用前均需进行检查，不得有针孔或任何缺陷；
- (3) 要经常检查采样头是否漏气，当滤膜安放正确，采样系统无漏气时，采样后滤膜上颗粒物与四周白边之间界限应清晰，如出现界线模糊时，则表明应更换滤膜密封垫，该样品作废；
- (4) 采样过程中应制备全程序空白滤膜，空白滤膜应与样品滤膜一起进行恒重、称量，并记录相关数据。空白滤膜应和样品滤膜一起被运送至采样地点，不采样并保持和样品滤膜相同的时间，与采样后的滤膜一起运回实验室；
- (5) 若采样过程中停电，导致累计采样时间未达到要求，则该样品作废；
- (6) 采样过程中，所有有关样品有效性和代表性的因素，如采样器受干扰或故障、异常气象条件、异常建设活动、火灾或沙尘暴等，均应详细记录，并根据质量控制数据进行审查，判断采样过程有效性。

### 5.11.2 校准

本标准曲线浓度为微克级别，不同品牌型号仪器因性能不同而灵敏度各异。验证结果表明，不同仪器条件下测得的线性相关系数均可 $\geq 0.995$ ，本标准规定标准曲线应包含至少 6 个浓度点（含零浓度点），相关系数应 $\geq 0.995$ 。

离子色谱仪器稳定性较好，无需每次测定新作曲线。为保证曲线可靠性，每 20 个或每批次样品（ $\leq 20$  个/批）应至少分析 1 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在 $\pm 10\%$ 以内。

### 5.11.3 空白试验

每批次样品，应至少分析 2 个实验室空白和 1 个全程序空白，以考察同批次滤膜对测定结果的影响。由 5.5.2 滤膜的选择与处理一节可知，滤膜经烘烤前处理较洁净，所得实验室空白测定结果均低于方法检出限。全程序空白采样膜接触外部空气，可能会引起有机酸的增高。由 5.10 全程序空白测定一节可知，全程序空白采样膜测定结果均低于方法测定下限。

综合其他验证单位的测定结果，本方法规定：每批次样品，应至少分析 2 个实验室空白和 1 个全程序空白。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。否则应查明原因，该批次样品应重新采集。

#### 5.11.4 正确度

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，由表 35、表 36 与各验证单位的测定结果可知，空白加标回收率在 72.8%~124%之间。因此规定加标回收率应控制在 70%~130%之间。

#### 5.12 废物处置

实验过程中会产生酸碱等废液，一次性耗材等废物，应分类收集，妥善保管，依法委托有资质的单位处理。

#### 5.13 干扰和消除

##### 5.13.1 氟离子干扰

氟离子和乙酸的保留时间相近，不易有效分离，需选用填料亲水性较强的离子色谱柱，且适当降低淋洗液浓度，可根据实际仪器情况采用增加柱长、减小进样量、降低流速等方式改善色谱峰的分离情况。如仍分离度不佳，色谱柱可能被污染，需进行清洗维护。

##### 5.13.2 水负峰干扰

对于碳酸盐体系淋洗液，其经抑制器抑制后的最终产物是  $H_2CO_3$ ，具有一定的电导性，可被电导检测器检出，因此无保留性质、无电导性的水，会在色谱图上产生一个负峰；对于氢氧化钾体系，虽然抑制器抑制后是水，但这只是理论情况，实际上还有会检测出极小的电导值，仍然存在水负峰。若因柱型、流速等离子色谱测定条件导致氟离子、乙酸、甲酸等保留时间与水负峰接近，则会对被测离子产生干扰。可采用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的方式，使其基体与淋洗液保持一致，即可消除水负峰干扰。

### 6 方法验证

依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求进行方法验证。

#### 6.1 验证方案

编制组根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，制订了《环境空气 颗粒物中有机酸的测定 离子色谱法验证方案》，组织 9 家实验室（氢氧根与碳酸盐体系各 6 组），开展方法特性指标的检验。12 组实验覆盖不同品牌、型号离子色谱仪，验证工作主要涉及校准曲线、空白测试、方法检出限、测定下限、方法精密度及正确度等实验。

##### 6.1.1 采样验证

各实验室选用不同型号采样器，按规定流量与时间采集各实验室所在地环境空气，以考察国内多区域实际样品情况。按照 GB/T 15432、HJ 618 和 HJ 194 的相关规定执行。使用环境



空气颗粒物采样器，采样流量100 L/min，采样时间24 h±1 h。样品采集后立即放于滤膜盒中，避免折叠或挤压，于0 °C~4 °C冷藏保存，3 d内测定。如需较长时间保存，应置于-20 °C冷冻条件下，10 d内测定。同时采集全程序空白样品。现场平行样品使用多通道采样器或者使用多台采样器在同一采样地点同条件同时采集。

### 6.1.2 校准曲线

移取称量 2.50 g 甲酸（优级纯）、5.00 g 乙酸（优级纯），称量 5.00 g 乙二酸（优级纯），用少量水溶解，转移至 1 000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，配制成甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为 2500 mg/L、5000 mg/L、5000 mg/L 的有机酸混合标准贮备液，可于 0 °C~4 °C 冷藏保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

准确移取 5.00 ml 有机酸混合标准贮备液于 250 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为 50.0 mg/L、100 mg/L、100 mg/L 的有机酸混合标准中间液。

准确移取 5.00 ml 有机酸混合标准中间液于 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成甲酸、乙酸、乙二酸浓度分别为 2.50 mg/L、5.00 mg/L、5.00 mg/L 的有机酸混合标准使用液。

分别准确移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、10.00 ml、20.00 ml、40.0 ml 混合标准使用液置于 7 个 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成混合标准系列（浓度见表 43）。可于 0 °C~4 °C 下可冷藏保存 7 d。按浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，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。

表 43 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

### 6.1.3 检出限和测定下限

各验证实验室取空白膜加标进行7次平行测定，具体加标量为标准曲线最低点浓度（甲酸25.0 μg/L、乙酸50.0 μg/L、乙二酸50.0 μg/L），即取1 ml有机酸混合标准使用液加到空白滤膜中，再按照样品分析的全部步骤进行测定。

按下公式计算方法检出限，以4倍检出限作为方法测定下限。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s$$

其中， $t_{(n-1, 0.99)}$  为置信度为 99%、自由度为  $n-1$  时的  $t$  值； $n$  为重复分析的样品数，连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ ； $s$  为 7 次平行测定的标准偏差。

以环境空气颗粒物滤膜样品采样体积为 144 m<sup>3</sup>（实际状态），提取液体积为 100 ml，进样体积为 200 μl 为条件，计算检出限和测定下限。

#### 6.1.4 空白验证

分别使用烘烤后的空白膜和全程序空白膜，按与样品测定相同步骤，测定实验室空白与全程序空白样品。

#### 6.1.5 精密度与正确度验证

##### 6.1.5.1 空白膜加标

分别选择低、中、高3个浓度水平的标准溶液加入空白膜中，按照与样品制备相同步骤超声提取制备试样后进行测定。

所得试样低浓度水平为曲线最低点，中、高浓度水平分别为低浓度的10倍、30倍。即试液中甲酸浓度分别为25.0 μg/L、250 μg/L、750 μg/L，乙酸和乙二酸浓度分别为50.0 μg/L、500 μg/L、1500 μg/L。每个浓度平行测定6次，计算平均值、相对标准偏差。

##### 6.1.5.2 实际样品膜加标

低浓度实验：采集 2 张平行样品膜，均分割成等 4 份。其中两份直接提取测定，另外 6 份加入标准曲线最低点浓度（甲酸 25.0 μg/L、乙酸 50.0 μg/L、乙二酸 50.0 μg/L）再提取测定，计算 6 个加标样的平均值、相对标准偏差、加标回收率。具体操作过程为在 6 份滤膜上加入 0.5 ml 有机酸混合标准使用液（甲酸、乙酸、乙二酸加标量分别为 1.25 μg、2.50 μg、2.50 μg）。提取用水量为 50 ml，避免因采样膜分割造成浓度太低而无法准确测出的可能。

高浓度实验：采集 2 张平行样品膜，均分割成等 4 份。因有机酸在环境空气中的实际含量很低，因此在 8 张分割膜上均加入 0.5 ml 有机酸混合标准中间液，以模拟实际本底存在下的高浓度样品。其中两份用 100 ml 水提取测定，作为原样品值。另外 6 份再额外分别加入 0.5 ml 有机酸混合标准中间液（甲酸、乙酸、乙二酸加标量分别为 25.0 μg、50.0 μg、50.0 μg）后用 100 ml 水提取测定，计算 6 个加标样的平均值、相对标准偏差、加标回收率。

#### 6.2 方法验证过程

确定方法验证单位，按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂、材料、仪器、设备和分析步骤应符合方法相关要求。

#### 6.3 方法验证数据统计

（1）本编制说明在进行方法验证报告数据统计时，均按照 GB/T 6379.6-2009 进行了异常数据的剔除。

（2）方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件 1《方法验证报告》。

## 6.4 方法验证结论

### (1) 检出限

环境空气颗粒物滤膜样品，当采样体积为 144 m<sup>3</sup>（实际状态），提取液体积为 100 ml，进样体积为 200 μl 时，6 个实验室测定甲酸、乙酸、乙二酸的方法检出限最大值分别为 0.006 μg/m<sup>3</sup>、0.02 μg/m<sup>3</sup>、0.02 μg/m<sup>3</sup>，测定下限分别为 0.024 μg/m<sup>3</sup>、0.08 μg/m<sup>3</sup>、0.08 μg/m<sup>3</sup>。

### (2) 精密度

两体系各 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 次平行测定，氢氧根体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸 0.2%~11%、乙酸 0.4%~11%、乙二酸 0.5%~8.4%；碳酸盐体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸 0.4%~8.4%、乙酸 0.4%~9.7%、乙二酸 0.3%~6.7%；氢氧根体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸 4.2%~15%、乙酸 3.9%~10%、乙二酸 5.2%~13%；碳酸盐体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸 11%~20%、乙酸 4.0%~6.7%、乙二酸 4.4%~14%。

当采样体积为 144 m<sup>3</sup>（实际状态），提取液体积为 100 ml，进样体积为 200 μl 时，氢氧根体系重复性限范围分别为：甲酸 0.003 μg/m<sup>3</sup>~0.032 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.006 μg/m<sup>3</sup>~0.065 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.005 μg/m<sup>3</sup>~0.047 μg/m<sup>3</sup>；碳酸盐体系重复性限范围分别为：甲酸 0.003 μg/m<sup>3</sup>~0.022 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.007 μg/m<sup>3</sup>~0.044 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.005 μg/m<sup>3</sup>~0.032 μg/m<sup>3</sup>；氢氧根体系再现性限范围分别为：甲酸 0.008 μg/m<sup>3</sup>~0.067 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.011 μg/m<sup>3</sup>~0.126 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.014 μg/m<sup>3</sup>~0.158 μg/m<sup>3</sup>；碳酸盐体系再现性限范围分别为：甲酸 0.010 μg/m<sup>3</sup>~0.166 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.009 μg/m<sup>3</sup>~0.176 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.015 μg/m<sup>3</sup>~0.133 μg/m<sup>3</sup>。

两体系各 6 家实验室对低高 2 种浓度实际样品分别进行了 6 次平行加标测定，加标量为高低两个统一规定值，氢氧根体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸 0.4%~15%、乙酸 0.6%~15%、乙二酸 0.4%~21%；碳酸盐体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸 0.8%~16%、乙酸 1.0%~16%、乙二酸 0.8%~14%；氢氧根体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸 5.5%~17%、乙酸 5.1%~9.5%、乙二酸 6.2%~12%；碳酸盐体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸 8.0%~12%、乙酸 3.8%~5.2%、乙二酸 5.7%~8.1%。

当采样体积为 144 m<sup>3</sup>（实际状态），提取液体积为 100 ml，进样体积为 200 μl 时，氢氧根体系重复性限范围分别为：甲酸 0.002 μg/m<sup>3</sup>~0.029 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.003 μg/m<sup>3</sup>~0.080 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.005 μg/m<sup>3</sup>~0.060 μg/m<sup>3</sup>；碳酸盐体系重复性限范围分别为：甲酸 0.002 μg/m<sup>3</sup>~0.025 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.004 μg/m<sup>3</sup>~0.050 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.004 μg/m<sup>3</sup>~0.042 μg/m<sup>3</sup>；氢氧根体系再现性限范围分别为：甲酸 0.004 μg/m<sup>3</sup>~0.038 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.005 μg/m<sup>3</sup>~0.088 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.007 μg/m<sup>3</sup>~0.081 μg/m<sup>3</sup>；碳酸盐体系再现性限范围分别为：甲酸 0.003 μg/m<sup>3</sup>~0.047 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.004 μg/m<sup>3</sup>~0.059 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.005 μg/m<sup>3</sup>~0.067 μg/m<sup>3</sup>。

### (3) 正确度

两体系各 6 家实验室对低高 2 种浓度实际样品分别进行了 6 次平行加标测定，氢氧根体系加标回收率范围分别为：甲酸 72.2%~118%、乙酸 86.8%~112%、乙二酸 82.4%~116%，低水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为 97.0%±31.2%、96.6%±18.6%、101%±23.8%，高水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为 101%±11.0%、97.4%±10.0%、101%±12.6%。碳酸盐体系加标回收率范围分别为：甲酸 78.8%~120%、

乙酸 94.2%~114%、乙二酸 87.2%~111%，低水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为 95.9%±21.8%、107%±11.6%、98.5%±15.6%，高水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为 104%±16.6%、99.2%±7.6%、103%±11.6%。

## 7 与开题报告的差异说明

(1) 根据“5.5.1 目标化合物的确定”和讨论会专家意见，明确了目标有机酸的种类为甲酸、乙酸、乙二酸 3 种，并将标准题目由《环境空气 颗粒物中有机酸的测定 离子色谱法》更改为《环境空气 颗粒物中有机酸（甲酸、乙酸、乙二酸）的测定 离子色谱法》。再经 2021 年 1 月 21 日国家环境保护标准征求意见稿技术审查会审查，将标准名称确定为《环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定 离子色谱法》。

(2) 增加了实际样品膜在常温、冷藏与冷冻条件下的保存实验，确定了保存时间。

(3) 增加了空白样品膜的前处理实验，确定了样品膜的前处理方式。

(4) 增加了超声处理的条件实验，确定了超声功率与超声温度。

(5) 通过试验确定方法特征参数，以各区域实际样品平行测定和加标回收率试验开展验证实验。

(6) 增加了膜切割方法规定。

(7) 编制说明中进一步完善目标化合物确定依据，细化样品采集和质量控制的相关说明。

(8) 文本中进一步完善检出限、结果表示和质量控制的文字表述。

## 8 参考文献

- [1] Kawamura K , Steinberg S , Kaplan I R. Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: Comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30 (7) : 1035-1052.
- [2] 褚永康, 胡静, 朱亚军, 等. 脂肪酸营养生理作用及其在动物生产中的应用饲料研究[J]. 2012, 22 (11) : 75-77.
- [3] 王箴. 化工辞典[M], 北京: 化学工业出版社, 2001: 443-444.
- [4] 王净, 田晶, 于玲, 等. 高效液相色谱法测定生物催化法生产中的己二酸[J]. *分析科学学报*, 2006, 22 (5) : 530-532.
- [5] Khare P, Satsangi G S, Kumar N, et al. HCHO, HCOOH and CH<sub>3</sub>COOH in air and rain water at a rural tropical site in North Central India[J]. *Atmos Environ* 1997, 31 (23) : 3867-3875.
- [6] 郭雪清, 王英锋, 李杏茹, 等. 2007 年春节期间北京大气细粒子有机酸浓度变化特征研究[C]. 第五届海峡两岸气溶胶技术研讨会论文集, 2008: 93-99.
- [7] Glasius M, Boel C, Bruun N, et al. The relative contribution of biogenic and anthropogenic sources to formic and acetic acids in the boundary layer[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106 (D7) : 7415-7426.
- [8] Andreae M O, Talbot R W, Andreae T W, et al. Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil. 1. Dry season[J]. *Journal of Geographical Research*, 1988, 93: 1616-1624.
- [9] Servant J, Kouadio C, Cros B, et al. Carboxylic monoacids in the air of Mayombe forest (Congo) : role of the forest as source or sink[J]. *Journal Atmosphere Chemistry*, 1991, 12: 367-380.
- [10] Talbot R W, Andreae M O, Berressein H, et al. Sources and sinks of formic acetic and pyruvic acids over central Amazonia. 2. Wet season[J]. *Journal of Geographical Research*, 1990, 95: 16799-16881.
- [11] Kawamura K, Steinberg S, Kaplan I R. Homologous series of C1-C10 monocarboxylic acids and C1-C6 carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34 (24) : 4175-4191.
- [12] Zhao Y L, Hu M, Slanina S, et al. Chemical compositions of fine particulate organic matter emitted from Chinese cooking[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41 (1) : 99-105.
- [13] 刘晨书, 李杏茹, 张珊珊, 等. 北京市大气颗粒物中一元羧酸的季节变化和来源分析[J]. *中国环境科学*, 2009, 29 (7) : 673-678.
- [14] 何翔, 钱枫, 李骁. 大气颗粒物中有机酸污染特征的分级研究, *环境科学与技术*[J]. 2013, 36 (6L) : 117-122.
- [15] Kundu S, Kawamura K, Andreae T W, et al. Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and  $\alpha$ -dicarbonyls in biomass burning aerosols : implications for

- photochemical production and degradation in smoke layers[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10 (5) : 2209-2225.
- [16] Jiang Y L, Hou X M, Zhuang G S, et al. The sources and seasonal variations of organic compounds in PM<sub>2.5</sub> in Beijing and Shanghai[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2009, 62 (3) : 175-192.
- [17] 许士玉, 胡敏. 气溶胶中水溶性有机物的进展[J]. *环境科学研究*, 2000, 13(1): 50-53.
- [18] Gromke C, Ruck B. On the impact of trees on dispersion processes of traffic emissions in street canyons[J]. *Boundary-Layer Meteorology*, 2009, 131: 19-34.
- [19] Wang Y, Zhuang G, Chen S, et al. Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Beijing, China[J]. *Atmospheric Research*, 2007, 84 (2): 169-181.
- [20] 黄晓锋, 胡敏, 何凌燕, 等. 北京市大气气溶胶 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性有机酸的测定[J]. *环境科学*, 2004, 25 (5) : 21-25.
- [21] Kawamura K, Ikushimak. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27: 2227-2235.
- [22] 段凤魁, 贺克斌, 刘咸德. 北京 PM<sub>2.5</sub> 中有机酸的污染特征及来源[J]. *环境科学学报*, 2009, 29 (6) : 1139-1145.
- [23] 龙晓娟. 大气有机酸和氮沉降的变化特征及影响因素分析——以鼎湖山与广州为例[D], 中山大学硕士学位论文, 2010年6月.
- [24] 宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等. 北京市能见度下降与颗粒物污染的关系[J]. *环境科学学报*, 2003, 23 (4) : 468-471.
- [25] 胡敏, 唐倩, 彭剑飞, 等. 我国大气颗粒物来源及特征分析[J]. *环境科学与发展*, 2011, 5: 15-19.
- [26] 唐小玲. 广州市大气总悬浮颗粒物中可提取有机物的分析及源析[J]. *中国环境科学*, 2011, 31 (10) : 1592-1599.
- [27] SAXENA P, HILDEMANN L M, MCMURRY P H, et al. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100 : 18755-18770.
- [28] 丁萌萌, 杨懂艳, 周健楠, 等. 离子色谱法同时测定大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性有机酸和无机阴离子的研究[J]. *中国环境监测*, 2016, 32 (6) : 100-106.
- [29] Galloway J N, Likens G E, Keene W C. The composition of precipitation in remote areas of the world[J]. *Geophys. Res.*, 1982, 87: 8771-8786.
- [30] Fornar O A, Gutz I G R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil: Part 2 contribution of formic and acetic acids[J]. *Atmos. Environ.*, 2003, 37: 117-128.
- [31] 郭朝晖, 廖柏寒, 黄昌勇. 酸雨对污染环境中重金属化学行为的影响[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4 (9) : 7-11.
- [32] Kawamura K, Kaplan I R. Motor exhaust emissions as a primary source for

- dicarboxylicacids in Los Angeles ambient air[J]. Environmental Science and Technology, 1987, 21 (1) : 105-110.
- [33] Wrigge H, Zinserling J, Neumann P, et al. Spontaneous breathing improves lung aeration in oleic acid-induced lung injury[J]. Anesthesiology, 2003, 99 (2) : 376-384.
- [34] 陈平, 赵淑莉, 范庆. 解析日本空气环境质量标准体系[J]. 环境与可持续发展, 2012, 4: 74-79.
- [35] 环境保护部.环发[2012]11号关于实施《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)的通知[EB/OL].北京: 环境保护部.
- [36] 杨晓波, 杨旭峰, 李新.国内外环境空气质量标准对比分析[J]. 环保科技, 2013, 5: 16-19.
- [37] 戴树桂, 朱坦, 白志鹏.受体模型在大气颗粒物源解析中的应用和进展[J].中国环境科学, 1995, 15 (4) : 252-257.
- [38] Talbot R W, Beecher K M , Harriss R C. Atmospheric geo chemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site[J].Geophys .Res., 1988, 93: 1638 -1652.
- [39] 王跃思. 雾霾形成的气象机理分析[R].雾霾天气成因分析与预报技术研讨会, 专题报告.2013/02/22. 北京.
- [40] 于娜, 魏永杰, 胡敏, 等. 北京城区和郊区大气细粒子有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学学报, 2009, 29 (29) : 243-251.
- [41] 徐敬, 丁国安, 颜鹏, 等. 北京地区 PM<sub>2.5</sub>的成分特征及来源分析[J]. 应用气象学报, 2007, 18 (5) : 645-654.
- [42] 于扬, 岑况, NORRA Stefan, 等. 北京市大气可吸入颗粒物的化学成分和来源[J].2012.31 (1) : 156-163.
- [43] 朱先磊, 张远航, 曾立民, 等. 北京市大气细颗粒物 PM<sub>2.5</sub>的来源研究[J]. 环境科学研究, 2005, 18 (5) : 1-5.
- [44] 宋宇, 唐孝炎, 张远航, 等. 北京市大气细粒子的来源分析[J]. 环境科学. 2002, 23 (6): 11-16.
- [45] 邹长武, 印红玲, 刘盛余, 等.大气颗粒物混合尘溯源解析方法[J]. 中国环境科学, 2011, 31 (6) : 881-885.
- [46] 张慧, 夏厚林, 杨孟妮, 等. 电位滴定法测定山楂及其炮制品总有机酸的含量[J]. 中药与临床, 2016, 7 (3) : 27-32.
- [47] 牛金刚, 梁晓静, 刘霞, 等. 分光光度法测定水溶液中的有机酸含量[J]. 应用化学, 2010, 27 (3) : 342-346.
- [48] 荆春海, 郭兆阳. 白酒中有机酸测定方法综述[J]. 山东轻工业学院学报, 2011, 25 (3): 30-33.
- [49] 周兴华, 董英, 李平. 气相色谱法测定食品中己二酸[J]. 分析科学学报, 2011, 27 (3): 343-346.
- [50] 何翔, 钱枫, 李晓. 大气颗粒物中有机酸的研究进展[J].中国环境科学学会学术年会论文集, 2012: 2060-2063.
- [51] 周耀斌, 赵艳菊, 周静, 等.气相色谱法测定化妆品中的壬二酸[J]. 香料香精化妆品, 2014,

12: 39-42.

- [52] 郭雪清, 王英锋, 施燕之, 等. 采暖期北京大气气溶胶中有机酸的测定[J]. 分析测试学报, 2007, 26: 181-183.
- [53] Domingosa J, Regisa A, Santosb J, et al. A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1266: 17-23.
- [54] Ramya S, Hopkea P K. An ion chromatographic analysis of water-soluble, short-chain organic acids in ambient particulate matter [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2006, 86 (10) : 767-777.
- [55] Mkoma S L, Rochab G, Andrade J. Determination of carboxylic acids and water-soluble inorganic ions by ion chromatography in atmospheric aerosols from Tanzania[J]. *South African Journal of Chemistry*, 2014, 67: 118-123.
- [56] 张勤, 吴涛, 刘春红. 离子色谱法测定电厂水中的有机酸和无机阴离子[J]. *化学分析计量*, 2015, 24 (4) : 78-80.
- [57] 谢永洪, 郑昌杰, 杨坪, 等. 离子色谱法同时测定水中的甲酸、乙酸、丙烯酸和氯乙酸[J]. *四川环境*, 2011, 30 (3) : 24-28.
- [58] 谢永洪, 杨坪, 钱蜀, 等. 离子色谱法测定废气中甲酸[J]. *冶金分析*, 2009, 29 (11) : 13-18.
- [59] 韦进进, 刘维明. 梯度洗脱离子色谱法同时测定降水中9种有机及无机阴离子[J]. *环境科学导刊*, 2013, 32 (4) : 109-112.
- [60] 牛彘文, 顾骏强, 俞向明. 有机酸对长江三角洲大气背景区降水酸化的影响[J]. *中国环境科学*, 2010, 30 (2) : 150-154.
- [61] 余学春, 贺克斌, 马永亮, 等. 气溶胶水溶性无机物及有机物的离子色谱测定[J]. *环境化学*, 2004, 23 (2) : 218-222.
- [62] Khare P, Kumar N, Kumari K M. Atmospheric formic and acetic acids : an overview[J]. *Rev. Geophys*, 1999, 37(2): 227-248.
- [63] Limbeck A. Organic acids in continental background aerosols[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 33: 1847-1852.
- [64] Saxena P, Hildemann L M. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1996, 24: 57-109.
- [65] Sempere K, Kawamura K. Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmospheres[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28: 449-459.
- [66] Zappoli S, Andracchio A, Fuzzi S, et al. Inorganic, organic, and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 2733-2743.
- [67] Loflund M, Kasper-Giebl A, Schuster B. Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid



- concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water[J]. *Atmos. Environ.* 2002, 36: 1553-1558.
- [68] 国家环境保护总局.《空气和废气监测分析方法》(第四版)[M].中国环境科学出版社, 2003: 333.
- [69] SAVOIE D L, PROSPER J M, ARIMOTO R, et al. Non-sea-salt sulfate and methanesulfonate at American Samoa[J]. *Journal of Geophysical Research(Atmos.)*, 1994, 99(D2): 3587-3596.
- [70] Wang H B, Kawamura K, Ho K F, et al. Low molecular weight dicarboxylic acids, ketoacids, and dicarbonyls in the fine particles from a roadway tunnel: possible secondary production from the precursors[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(20): 6255-6260.
- [71] Narukawa M, Kawamura K, Takeuchi N, et al. Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires[J]. *Geophysical Research Letters*, 1999, 26(20): 3101-3104.
- [72] E.L.John, K.K.Haak. *Anion Analysis by Ion Chromatography*[M]. *Contemporary Instrumentation and Analysis*, Canada: Health and Welfare Canada, 1984:263-300.
- [73] 杨懂艳, 刘保献, 魏强, 等. PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子采样及前处理注意事项的探讨[J]. *化学研究与应用*, 2015, 27(9): 1398-1402.
- [74] 唐永良. 溶剂萃取法综述[J]. *杭州化工*, 2003, 33(4): 9-10.
- [75] 魏黎明, 李菊白, 欧庆瑜, 等. 固相微萃取法在环境监测中的应用分析[J]. *分析化学*, 2004, 32(12): 1667-1672.
- [76] 胡爱军, 郑捷. 食品工业中的超声提取技术[J]. *食品与机械*, 2004, 20(4): 57-60.
- [77] 秦梅颂. 超声提取技术在中药中的研究进展[J]. *安徽农学通报*, 2010, 16(13): 54-55.
- [78] 孙红杰, 赵轶男, 安晓雯, 等. 超声萃取-GC/MS法测定污泥生态稳定化中多环芳烃[J]. *大连海事大学学报*, 2010, 54(3): 116-119.
- [79] 牟世芬, 朱岩, 刘克纳. *离子色谱方法及应用*[M]. 化学工业出版社, 2018年5月第3版, 16-49: 117.
- [80] 王琰, 王明娟, 姚尚辰. 电化学检测器及其在中美欧药典中的应用与展望[J]. *中国抗生素*, 2012, 37(11): 801-805.
- [81] 徐溢, 熊开生, 兰宇卫. 微型全分析系统中的电化学检测方法[J]. *分析测试学报*, 2004, 23(3): 123-127.
- [82] 刘霞, 袁帅, 李军. 电导检测器离子色谱法测氰根的应用[J]. *仪器仪表学报*, 2011, 32(4): 898-902.
- [83] 刘克纳, 牟世芬. 离子色谱法测定微量碘的检测器应用研究[J]. *理化检验*, 2001, 37(8): 337-342.
- [84] 王勇, 闫秋成, 朱莉萍. 离子色谱/积分脉冲安培检测法测定淀粉糖中糖组分[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(21): 238-241.
- [85] 鲁蕴甜. 离子色谱技术在环境监测中的应用探讨[J]. *重庆工商大学学报*, 2013, 30(5): 81-85.

- [86] 王照丽. 流动注射分光光度法及低压离子色谱法测定金属元素的方法研究[D].四川, 四川大学, 2005: 1-10.

附件一

# 方法验证报告

方法名称：环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸、乙二酸的测定  
离子色谱法

项目主编单位：天津市生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站

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、四川省川环源创检测科技有限公司

项目负责人及职称：王琳（高级工程师）

通讯地址：天津市南开区复康路 19 号 电话：022-87671670

报告编写人及职称：林冬（工程师）

报告日期：2020 年 01 月      日

依照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，组织离子色谱淋洗液分别为氢氧根与碳酸盐体系的各 6 家有资质的实验室进行验证。氢氧根体系为 1~6 号实验室，1 为北京市生态环境监测中心、2 为辽宁省大连生态环境监测中心、3 为广东省疾病预防控制中心、4 为江苏省环境监测中心、5 为浙江省生态环境监测中心、6 为山东省生态环境监测中心。碳酸盐体系为 7~12 号实验室，7 为山东省青岛生态环境监测中心、8 为江苏省环境监测中心、9 为广东省疾病预防控制中心、10 山东省生态环境监测中心、11 为四川赛纳斯分析检测有限公司、12 为四川省川环源创检测科技有限公司。

## A.1 原始测试数据

### A.1.1 实验室基本情况

表 A.1-1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析工作年限
北京市生态环境监测中心	周健楠	女	31	工程师	应用化学	8
辽宁省大连生态环境监测中心	刘莲莲	女	32	工程师	环境科学	8
广东省疾病预防控制中心	钟志雄	男	54	主任技师	分析化学	33
江苏省环境监测中心	李媛	女	38	高级工程师	环境监测	17
	李佩纹	女	30	助理工程师	化学	1
浙江省生态环境监测中心	刘铮铮	女	38	高级工程师	化学	13
	陆佳锋	男	34	助理工程师	应用化学	11
山东省生态环境监测中心	王梅	女	44	高级工程师	环境工程	20
	翟振国	男	31	工程师	环境工程	5
山东省青岛生态环境监测中心	楚翠娟	女	38	工程师	环境工程	10
四川赛纳斯分析检测有限公司	罗进	男	35	高级工程师	化学	10
	张剑	男	35	高级工程师	食品工程	10
	杨肖	男	24	助理工程师	理化检验	4
四川省川环源创检测科技有限公司	王跃武	男	29	初级	制药工程	7
	王梅	女	27	初级	食品加工与安全	3

表 A.1-1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器编号	性能状况(计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
北京市生态环境	离子色谱仪	赛默飞	ICS-5000+	17030187	良好	氢氧根体系
	大气采样器	赛默飞	Thermo 2025i	2025I 202861209	良好	—

验证单位	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器编号	性能状况(计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
环境监测中心	超声波清洗仪	舒美	KQ-500DA 型	无	良好	—
辽宁省大连生态环境监测中心	离子色谱仪	赛默飞	AQUION	160840421	良好	氢氧根体系
	大气采样器	青岛崂应环境科技有限公司	崂应 2050	Q02171165	良好	—
	超声波清洗仪	昆山市超声仪器有限公司	KQ5200DE	JC033000160	良好	—
广东省疾病预防控制中心	离子色谱仪	赛默飞	ICS-5000	12121603	良好	氢氧根体系/ 碳酸盐体系
	全自动大气/颗粒物采样器	青岛明华电子仪器有限公司	MH1200	A1001180820	良好	—
	超声波清洗仪	Branson	2510E-MT	1510	良好	—
江苏省环境监测中心	离子色谱仪	瑞士万通	940 Professional	03010201631	良好	碳酸盐体系
	离子色谱仪	赛默飞	Integrion HPIC	03010201644	良好	氢氧根体系
	大气采样器	青岛明华电子仪器有限公司	MH 1200	AD0139180524	良好	—
	超声波清洗仪	上海生析超声仪器有限公司	DS-7510DTH	7510H1708	良好	—
浙江省生态环境监测中心	离子色谱仪	赛默飞	ICS-2000	ZF08001	良好	氢氧根体系
	大气采样器	青岛明华电子仪器有限公司	MH1200 型	ZC11030	良好	—
	超声波清洗仪	昆山市超声仪器有限公司	KQ-1000DE	ZQ28010	良好	—
山东省生态环境监测中心	离子色谱仪	赛默飞	ICS-5000+	15110059	良好	氢氧根体系
	离子色谱仪	瑞士万通	925 型	2.925.0020	良好	碳酸盐体系
	空气重金属采样仪	青岛崂山应用技术研究	崂应 2034	y10288 (2H01030780)	良好	—
	空气重金属采样仪	青岛崂山应用技术研究	崂应 2034	y10289 (2H01030620)	良好	—

验证单位	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器编号	性能状况(计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
	超声波清洗仪	昆山市超声仪器有限公司	KQ-250DB	S10016	良好	—
山东省青岛生态环境监测中心	离子色谱仪	青岛普仁	PIC-10	1102126	良好	碳酸盐体系
	大气采样器	青岛崂应环境科技有限公司	崂应 2030	M03045025 Y	良好	—
	超声波清洗仪	宁波新芝生物科技股份有限公司	SB-5200DTD	11190447	良好	—
四川赛纳斯分析检测有限公司	离子色谱仪	瑞士万通	940	SNS-IN-YX -006	良好	碳酸盐体系
	大气采样器	深圳国技仪器有限公司	ADS-2062E	SNS-IN-HF-101	良好	—
	超声波清洗仪	昆山市超声仪器有限公司	KQ-500DE /22.5L	SNS-IN-YX -039	良好	—
四川省川环源创检测科技有限公司	离子色谱仪	青岛盛瀚	CIC-D100	CHYC/01-3030	良好	碳酸盐体系
	大气采样器	青岛众瑞	ZR-3922	CHYC/01-4094	良好	—
	超声波清洗仪	昆山市超声仪器有限公司	KQ-300E	CHYC//01-3022	良好	—

表 A. 1-1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	试剂及溶剂名称	生产厂家	纯度规格
北京市生态环境监测中心	甲酸	Adamas	≥99%, 250 ml
	乙酸	Aladdin	0.101000 mol/L, 250 ml
	乙二酸	Aladdin	0.05 mol/L, 250 ml
辽宁省大连生态环境监测中心	甲酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 ml
	乙酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 1 L
	乙二酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 g
广东省疾病预防控制中心	甲酸	天津科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 ml
	乙酸	天津科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 1 L
	乙二酸	天津科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 g

验证单位	试剂及溶剂名称	生产厂家	纯度规格
	碳酸钠	Acros 化学试剂公司	优级纯, 100 g
	碳酸氢钠	Acros 化学试剂公司	优级纯, 100 g
江苏省环境监测中心	甲酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 ml
	乙酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 1 L
	乙二酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 g
	碳酸钠	阿拉丁	优级纯, 100 g
	硫酸	上海凌峰	分析纯, 500 ml
浙江省生态环境监测中心	甲酸标准溶液	o2si	1000 µg/ml
	乙酸标准溶液	o2si	1000 µg/ml
	乙二酸标准溶液	o2si	1000 µg/ml
山东省生态环境监测中心	甲酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯, 500 ml
	乙酸钠	天际光复科技发展有限公司	优级纯, 500 g
	草酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯, 500 g
	无水碳酸钠	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 100 g
	碳酸氢钠	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 100 g
山东省青岛生态环境监测中心	甲酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 ml
	乙酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 1 L
	乙二酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 g
	无水碳酸钠	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 100 g
	碳酸氢钠	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 100 g
四川赛纳斯分析检测有限公司	甲酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 ml
	乙酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 1 L
	乙二酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 g
	碳酸钠	成都科隆化学品有限公司	99.95%, 100 g
	碳酸氢钠	成都科龙化工试剂厂	99.5%, 500 g
四川省川环源创检测科技有限公司	甲酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 ml
	乙酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 1 L
	乙二酸	科密欧化学试剂有限公司	优级纯, 500 g
	碳酸钠	Acros 化学试剂公司	优级纯, 100 g
	碳酸氢钠	Acros 化学试剂公司	优级纯, 100 g

A. 1. 2 标准曲线

表 A. 1-2-1 甲酸、乙酸、乙二酸标准曲线（氢氧根体系）

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.5

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	13.780	13.780	13.777	13.773	13.773	13.780	13.780
峰面积 (μS*min)	0.0012	0.0059	0.0114	0.0226	0.0582	0.1213	0.2453
回归方程和相关系数	$y=2.45 \times 10^{-4}x - 9.12 \times 10^{-4} r=0.9997$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	12.277	12.273	12.270	12.273	12.283	12.297
峰面积 (μS*min)	ND	0.0061	0.0130	0.0282	0.0771	0.1565	0.3039
回归方程和相关系数	$y=1.53 \times 10^{-4}x - 8.06 \times 10^{-4} r=0.9996$						
乙二酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	32.080	31.857	1.853	31.847	31.843	31.847	31.840
峰面积 (μS*min)	0.0002	0.0116	0.0226	0.0451	0.1153	0.2375	0.4874
回归方程和相关系数	$y=2.44 \times 10^{-4}x - 2.61 \times 10^{-4} r=0.9997$						

表 A. 1-2-2 甲酸、乙酸、乙二酸标准曲线（氢氧根体系）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2019.11.26

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	4.197	4.207	4.214	4.235	4.251	4.281	4.321
峰面积 (μS*min)	0.0083	0.1893	0.3427	0.6688	1.5805	3.0547	5.7270
回归方程和相关系数	$y=5.72 \times 10^{-3}x + 7.95 \times 10^{-2} r=0.9994$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	3.800	3.851	3.867	3.885	3.924	3.954	3.987
峰面积 (μS*min)	-0.0096	0.2692	0.3617	0.7426	1.1318	1.9475	3.8361
回归方程和相关系数	$y=1.83 \times 10^{-3}x + 0.176 r=0.996$						
乙二酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	32.684	32.497	32.448	32.374	32.214	32.197
峰面积 (μS*min)	ND	0.3180	0.5047	1.0094	2.3691	4.7836	9.5764
回归方程和相关系数	$y=4.78 \times 10^{-3}x + 3.02 \times 10^{-2} r=0.9999$						

表 A. 1-2-3 甲酸、乙酸、乙二酸标准曲线（氢氧根体系）

验证单位：广东省疾病预防控制中心

测试日期：2019.12.4

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	15.907	15.903	15.900	15.923	15.950	15.983	16.027
峰面积 (μS*min)	0.007	0.0485	0.107	0.162	0.397	0.780	1.524
回归方程和相关系数	$y=1.50 \times 10^{-3}x + 2.24 \times 10^{-2} r=0.9998$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	13.877	13.813	13.743	13.867	13.920	13.967	14.020
峰面积 (μS*min)	0.009	0.053	0.108	0.201	0.458	0.832	1.477
回归方程和相关系数	$y=7.31 \times 10^{-4}x + 4.97 \times 10^{-2} r=0.997$						



乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	41.893	41.930	41.880	41.923	41.907	41.887	41.853
峰面积 (μS*min)	0.003	0.087	0.176	0.354	0.867	1.665	3.175
回归方程和相关系数	$y=1.59 \times 10^{-3}x + 3.28 \times 10^{-2}r=0.9996$						

表 A. 1-2-4 甲酸、乙酸、乙酸标准曲线 (氢氧根体系)

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2019.12.13

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	—	13.730	13.733	13.753	13.797	13.850	13.937
峰面积 (μS*min)	ND	0.0370	0.0789	0.1659	0.4359	0.7864	1.4330
回归方程和相关系数	$y=1.44 \times 10^{-3}x + 1.98 \times 10^{-2}r=0.998$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	15.620	15.623	15.623	15.627	15.640	15.660	15.703
峰面积 (μS*min)	0.0014	0.0239	0.0531	0.1236	0.3382	0.7013	1.3715
回归方程和相关系数	$y=6.93 \times 10^{-4}x - 7.90 \times 10^{-3}r=0.9998$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	38.873	38.863	38.847	38.813	38.787	38.767
峰面积 (μS*min)	ND	0.0717	0.1390	0.2870	0.7326	1.4348	2.7604
回归方程和相关系数	$y=1.39 \times 10^{-3}x + 1.31 \times 10^{-2}r=0.9998$						

表 A. 1-2-5 甲酸、乙酸、乙酸标准曲线 (氢氧根体系)

验证单位: 浙江省生态环境监测中心

测试日期: 2020.01.10-11

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	—	15.887	15.884	15.894	15.917	15.950	16.003
峰面积 (μS*min)	ND	0.0656	0.1323	0.2516	0.5686	1.0788	2.0702
回归方程和相关系数	$y=2.11 \times 10^{-3}x + 2.92 \times 10^{-2}r=0.9996$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	14.030	14.037	14.067	14.124	14.184	14.267
峰面积 (μS*min)	ND	0.0767	0.1459	0.2844	0.6284	1.1288	1.9875
回归方程和相关系数	$y=9.91 \times 10^{-4}x + 6.26 \times 10^{-2}r=0.996$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	40.954	40.947	40.940	40.917	40.897	40.857
峰面积 (μS*min)	ND	0.0894	0.1884	0.3765	1.0273	2.0371	3.8750
回归方程和相关系数	$y=2.02 \times 10^{-3}x + 1.06 \times 10^{-2}r=0.9995$						

表 A. 1-2-6 甲酸、乙酸、乙酸标准曲线 (氢氧根体系)

验证单位: 山东省生态环境监测中心

测试日期: 2020.01.14

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	—	14.70	14.65	14.71	14.70	14.71	14.68
峰面积 (μS*min)	ND	0.0268	0.0326	0.1292	0.3232	0.6533	1.3250

回归方程和相关系数	$y=1.34\times 10^{-3}x-1.14\times 10^{-2}r=0.9997$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	12.07	12.05	12.11	12.09	12.13	12.12
峰面积 (μS*min)	ND	0.0354	0.0624	0.1687	0.4625	0.7303	1.4599
回归方程和相关系数	$y=7.28\times 10^{-4}x+1.68\times 10^{-2}r=0.997$						
乙二酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	38.507	38.517	38.510	38.500	38.510	38.500
峰面积 (μS*min)	ND	0.0801	0.1965	0.2849	0.6915	1.3970	2.6859
回归方程和相关系数	$y=1.34\times 10^{-3}x+2.66\times 10^{-2}r=0.9996$						

表 A. 1-2-7 甲酸、乙酸、乙二酸标准曲线 (碳酸盐体系)

验证单位: 山东省青岛生态环境监测中心

测试日期: 2019.12.18

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	—	6.992	6.991	6.981	6.987	6.992	7.009
峰面积 (μV*s)	ND	5668	12845	29279	73288	153186	327399
回归方程和相关系数	$y=-328x+4.14\times 10^3r=0.9994$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	6.319	6.354	3.362	6.375	6.376	6.384
峰面积 (μV*s)	ND	1810	3181	8319	22036	47998	98520
回归方程和相关系数	$y=-49.7x+1.34\times 10^3r=0.9996$						
乙二酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	34.486	34.546	34.539	34.511	34.481	34.443
峰面积 (μV*s)	ND	11131	27740	61580	165224	348225	729118
回归方程和相关系数	$y=366x-9.63\times 10^3r=0.9996$						

表 A. 1-2-8 甲酸、乙酸、乙二酸标准曲线 (碳酸盐体系)

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2019.12.13

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	—	7.80	7.80	7.81	7.80	7.81	7.83
峰面积 (μS*min)	ND	0.0297	0.0592	0.1207	0.3274	0.6924	1.396
回归方程和相关系数	$y=1.40\times 10^{-3}x-1.17\times 10^{-2}r=0.9998$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	7.03	7.04	7.04	7.04	7.05	7.07
峰面积 (μS*min)	ND	0.0397	0.0774	0.1552	0.3734	0.6990	1.249
回归方程和相关系数	$y=6.27\times 10^{-4}x+2.55\times 10^{-2}r=0.997$						
乙二酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	35.83	35.83	35.83	35.79	35.76	35.71
峰面积 (μS*min)	ND	0.0631	0.1218	0.2522	0.6619	1.391	2.856
回归方程和相关系数	$y=1.43\times 10^{-3}x-2.36\times 10^{-2}r=0.9998$						

表 A. 1-2-9 甲酸、乙酸、乙二酸标准曲线（碳酸盐体系）

验证单位：广东省疾病预防控制中心

测试日期：2019.11.27~2019.12.9

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	—	5.15	5.153	5.16	5.177	5.18	5.183
峰面积 (μS*min)	ND	0.015	0.031	0.061	0.151	0.300	0.613
回归方程和相关系数	$y=6.12 \times 10^{-4}x - 1.11 \times 10^{-3} r = 0.9999$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	4.567	4.567	4.567	4.583	4.587	4.590
峰面积 (μS*min)	ND	0.007	0.015	0.028	0.067	0.131	0.262
回归方程和相关系数	$y=1.30 \times 10^{-4}x + 1.20 \times 10^{-3} r = 0.9999$						
乙二酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	31.210	31.180	31.547	31.637	31.593	31.583
峰面积 (μS*min)	ND	0.016	0.040	0.084	0.222	0.437	0.817
回归方程和相关系数	$y=4.12 \times 10^{-4}x + 4.93 \times 10^{-3} r = 0.9991$						

表 A. 1-2-10 甲酸、乙酸、乙二酸标准曲线（碳酸盐体系）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.14

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	—	7.30	7.28	7.30	7.31	7.30	7.31
峰面积 (μS*min)	ND	0.023	0.048	0.094	0.233	0.475	0.966
回归方程和相关系数	$y = -9.65 \times 10^{-4}x + 2.67 \times 10^{-3} r = 0.9999$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	6.54	6.52	6.53	6.54	6.53	6.54
峰面积 (μS*min)	ND	0.014	0.023	0.050	0.114	0.224	0.439
回归方程和相关系数	$y = 2.19 \times 10^{-4}x + 3.10 \times 10^{-3} r = 0.9998$						
乙二酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	29.93	29.98	29.91	29.88	29.83	29.77
峰面积 (μS*min)	ND	0.045	0.065	0.167	0.455	0.769	1.870
回归方程和相关系数	$y = -9.18 \times 10^{-4}x + 2.35 \times 10^{-2} r = 0.996$						

表 A. 1-2-11 甲酸、乙酸、乙二酸标准曲线（碳酸盐体系）

验证单位：四川赛纳斯分析检测有限公司

测试日期：2020.01.02

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	—	7.02	7.03	7.02	7.01	7.02	7.02
峰面积 (μS*min)	ND	0.020	0.033	0.064	0.168	0.370	0.791
回归方程和相关系数	$y = -7.95 \times 10^{-4}x + 1.41 \times 10^{-2} r = 0.9991$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	6.16	6.16	6.14	6.12	6.13	6.13
峰面积 (μS*min)	ND	0.020	0.037	0.076	0.198	0.401	0.769
回归方程和相关系数	$y = 3.87 \times 10^{-4}x + 1.62 \times 10^{-3} r = 0.9997$						

乙二酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	30.99	30.87	30.77	30.72	30.68	30.64
峰面积 (μS*min)	ND	0.030	0.047	0.092	0.235	0.505	1.071
回归方程和相关系数	$y=-5.36\times 10^{-4}x+1.39\times 10^{-2}r=0.9993$						

表 A. 1-2-12 甲酸、乙酸、乙二酸标准曲线 (碳酸盐体系)

验证单位: 四川省川环源创检测科技有限公司

测试日期: 2019.12.7

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
甲酸浓度 (μg/L)	0.00	25.0	50.0	100	250	500	1000
保留时间 (min)	—	4.730	4.795	4.873	4.778	4.797	4.967
峰面积 (μS*10 <sup>-6</sup> *min)	ND	85091	393627	626288	1642717	3700211	7016229
回归方程和相关系数	$y=7.11\times 10^3x-3.09\times 10^4r=0.9992$						
乙酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	4.230	4.243	4.427	4.262	4.280	4.422
峰面积 (μS*10 <sup>-6</sup> *min)	ND	78895	302455	386826	1398037	2802772	4745656
回归方程和相关系数	$y=2.44\times 10^3x+4.75\times 10^4r=0.995$						
乙二酸浓度 (μg/L)	0.00	50.0	100	200	500	1000	2000
保留时间 (min)	—	31.402	31.332	31.443	31.390	31.432	32.645
峰面积 (μS*10 <sup>-6</sup> *min)	ND	290470	2121594	3829135	7394544	13382121	23683565
回归方程和相关系数	$y=1.18\times 10^5x+7.58\times 10^6r=0.995$						

### A. 1.3 实验室空白、全程序空白数据

各实验室分别使用烘烤后的空白膜和全程序空白膜, 按与样品测定相同步骤, 测定实验室空白与全程序空白样品。

表 A. 1-3-1 实验室空白、全程序空白数据表 (氢氧根体系)

验证单位: 北京市生态环境监测中心

测试日期: 2019.12.5

平行号	实验室空白			全程序空白			
	甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸	
测定结果 (μg/L)	1	ND	ND	ND	6	11	ND
	2	ND	ND	ND	10	14	ND

表 A. 1-3-2 实验室空白、全程序空白数据表 (氢氧根体系)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2019.11.26

平行号	实验室空白			全程序空白		
	甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 (μg/L)	1	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND

表 A. 1-3-3 实验室空白、全程序空白数据表（氢氧根体系）

验证单位：广东省疾病预防控制中心

测试日期：2019.12.4

平行号		实验室空白			全程序空白		
		甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	2	2	4	4	7	13
	2	2	2	2	3	4	9

表 A. 1-3-4 实验室空白、全程序空白数据表（氢氧根体系）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2019.12.17

平行号		实验室空白			全程序空白		
		甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	ND	ND	23	27	7
	2	ND	ND	ND	20	24	6

表 A. 1-3-5 实验室空白、全程序空白数据表（氢氧根体系）

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.10-11

平行号		实验室空白			全程序空白		
		甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 A. 1-3-6 实验室空白、全程序空白数据表（氢氧根体系）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.18

平行号		实验室空白			全程序空白		
		甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	ND	ND	ND	15	8
	2	ND	ND	ND	ND	16	8

表 A. 1-3-7 实验室空白、全程序空白数据表（碳酸盐体系）

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2019.12.10

平行号		实验室空白			全程序空白		
		甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 A. 1-3-8 实验室空白、全程序空白数据表（碳酸盐体系）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2019.12.18

平行号		实验室空白			全程序空白		
		甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	ND	ND	14	27	2
	2	ND	ND	ND	14	26	2

表 A. 1-3-9 实验室空白、全程序空白数据表（碳酸盐体系）

验证单位：广东省疾病预防控制中心

测试日期：2019.11.29

平行号		实验室空白			全程序空白		
		甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	ND	ND	4	ND	1
	2	ND	ND	ND	10	ND	3

表 A. 1-3-10 实验室空白、全程序空白数据表（碳酸盐体系）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.18

平行号		实验室空白			全程序空白		
		甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	ND	ND	ND	7	9
	2	ND	ND	ND	ND	7	9

表 A. 1-3-11 实验室空白、全程序空白数据表（碳酸盐体系）

验证单位：四川赛纳斯分析检测有限公司

测试日期：2019.12.24

平行号		实验室空白			全程序空白		
		甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 A. 1-3-12 实验室空白、全程序空白数据表（碳酸盐体系）

验证单位：四川省川环源创检测科技有限公司

测试日期：2019.12.4

平行号		实验室空白			全程序空白		
		甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND

由验证实验可知，滤膜经烘烤前处理较洁净，所得实验室空白测定结果均低于方法检出限。全程序空白采样膜接触外部空气，可能会引起有机酸的增高，全程序空白采样膜测定结果均低于方法测定下限。检出限与测定下限详见 A.1.4。

#### A.1.4 方法检出限、测定下限测试数据

各验证实验室取空白膜加标进行7次平行测定，具体加标量为标准曲线最低点浓度（甲酸25.0 μg/L、乙酸50.0 μg/L、乙二酸50.0 μg/L），即取1ml有机酸混合标准使用液加到空白滤膜中，再按照样品分析的全部步骤进行测定。

以环境空气颗粒物滤膜样品采样体积 144 m<sup>3</sup>（实际状态），提取液体积 100 ml，进样体积 200 μl 为条件，计算检出限和测定下限。

表 A.1-4-1 方法检出限、测定下限测试数据表（氢氧根体系）

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.5

氢氧根体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 (μg/L)	1	18.4	47.0	56.0
	2	18.1	37.7	56.1
	3	16.4	40.6	55.4
	4	16.4	42.6	58.4
	5	16.0	44.6	58.0
	6	15.9	43.7	62.2
	7	19.7	42.3	56.4
平均值 (μg/L)		17.3	42.6	57.5
标准偏差 (μg/L)		1.47	2.97	2.35
溶液检出限 (μg/L)		5	10	8
滤膜样品检出限 (μg/m <sup>3</sup> )		0.004	0.007	0.006
滤膜样品测定下限 (μg/m <sup>3</sup> )		0.016	0.028	0.024

表 A.1-4-2 方法检出限、测定下限测试数据表（氢氧根体系）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2019.11.26

氢氧根体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 (μg/L)	1	25.8	45.4	49.8
	2	26.7	47.6	46.5
	3	27.3	45.7	49.2
	4	28.7	44.5	48.3
	5	27.0	47.2	45.6
	6	24.3	46.7	45.3
	7	26.2	44.2	47.3
平均值 (μg/L)		26.6	45.9	47.4
标准偏差 (μg/L)		1.37	1.32	1.75
溶液检出限 (μg/L)		5	5	6
滤膜样品检出限 (μg/m <sup>3</sup> )		0.004	0.004	0.005
滤膜样品测定下限 (μg/m <sup>3</sup> )		0.016	0.016	0.020

表 A. 1-4-3 方法检出限、测定下限测试数据表（氢氧根体系）

验证单位：广东省疾病预防控制中心

测试日期：2019.12.6~9

氢氧根体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	27.2	58.6	59.8
	2	29.7	53.3	57.0
	3	29.1	59.5	56.1
	4	29.1	54.1	56.0
	5	28.9	56.4	55.5
	6	29.0	57.6	56.5
	7	29.9	57.1	54.4
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		29.0	56.7	56.5
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.873	2.27	1.69
溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		3	8	6
滤膜样品检出限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.003	0.006	0.005
滤膜样品测定下限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.012	0.024	0.020

表 A. 1-4-4 方法检出限、测定下限测试数据表（氢氧根体系）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2019.12.18

氢氧根体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	20.2	46.9	56.1
	2	22.8	39.5	56.0
	3	20.8	55.8	49.0
	4	20.4	45.5	56.6
	5	27.2	49.8	47.1
	6	20.8	49.0	47.1
	7	23.0	48.4	52.5
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		22.2	47.8	52.1
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		2.49	4.92	4.31
溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		8	16	14
滤膜样品检出限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.006	0.012	0.010
滤膜样品测定下限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.024	0.048	0.040

表 A. 1-4-5 方法检出限、测定下限测试数据表（氢氧根体系）

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.10-11

氢氧根体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	25.9	26.1	42.2
	2	25.6	23.2	38.4
	3	23.2	22.8	38.3
	4	23.6	23.6	37.8
	5	24.2	24.9	37.1
	6	23.6	22.7	37.1
	7	23.3	24.4	36.7
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		24.2	24.0	38.2
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		1.11	1.25	1.87
溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		4	4	6
滤膜样品检出限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.003	0.003	0.005
滤膜样品测定下限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.012	0.012	0.020



表 A. 1-4-6 方法检出限、测定下限测试数据表（氢氧根体系）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.18

氢氧根体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	16.6	48.3	48.6
	2	16.9	47.5	48.6
	3	18.7	47.3	49.8
	4	19.6	50.8	46.3
	5	18.7	50.3	47.4
	6	17.2	47.3	45.1
	7	18.0	48.9	44.9
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		18.0	48.6	47.2
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		1.11	1.45	1.89
溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		4	5	6
滤膜样品检出限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.003	0.004	0.005
滤膜样品测定下限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.012	0.016	0.020

表 A. 1-4-7 方法检出限、测定下限测试数据表（碳酸盐体系）

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2019.12.18

碳酸盐体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	26.5	49.6	60.6
	2	29.6	47.2	64.5
	3	33.5	52.8	58.1
	4	33.3	48.6	61.8
	5	31.5	55.6	55.4
	6	31.2	54.9	66.6
	7	33.1	49.5	54.4
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		31.2	51.2	60.2
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		2.52	3.27	4.54
溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		8	11	15
滤膜样品检出限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.006	0.008	0.011
滤膜样品测定下限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.024	0.032	0.044

表 A. 1-4-8 方法检出限、测定下限测试数据表（碳酸盐体系）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2019.12.18

氢氧根体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	17.1	48.5	39.9
	2	16.6	44.5	38.1
	3	18.0	53.0	37.5
	4	16.9	43.0	40.6
	5	18.0	51.2	41.4
	6	17.1	43.6	41.6
	7	19.3	52.8	41.8
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		17.6	48.1	40.1
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.931	4.38	1.73
溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		3	14	6
滤膜样品检出限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.003	0.010	0.005
滤膜样品测定下限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.012	0.040	0.020

表 A. 1-4-9 方法检出限、测定下限测试数据表（碳酸盐体系）

验证单位：广东省疾病预防控制中心

测试日期：2019.12.04

碳酸盐体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	21.2	44.5	51.3
	2	22.6	59.7	56.2
	3	23.7	53.4	55.5
	4	24.2	53.3	56.6
	5	24.1	53.2	56.7
	6	23.7	63.1	57.4
	7	24.7	57.6	51.5
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		23.5	55.0	55.0
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		1.19	5.97	2.54
溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		4	19	8
滤膜样品检出限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.003	0.014	0.006
滤膜样品测定下限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.012	0.056	0.024

表 A. 1-4-10 方法检出限、测定下限测试数据表（碳酸盐体系）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.18

氢氧根体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	24.2	48.3	50.6
	2	24.5	51.1	51.3
	3	23.9	48.5	50.6
	4	24.6	49.6	46.7
	5	26.8	47.4	50.4
	6	26.3	49.0	48.6
	7	25.7	52.1	53.0
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		25.1	49.4	50.2
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		1.13	1.66	2.01
溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		4	6	7
滤膜样品检出限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.003	0.005	0.005
滤膜样品测定下限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.012	0.020	0.020

表 A. 1-4-11 方法检出限、测定下限测试数据表（碳酸盐体系）

验证单位：四川赛纳斯分析检测有限公司

测试日期：2019.12.24

碳酸盐体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	18.1	50.2	54.3
	2	17.5	50.4	49.5
	3	21.0	55.0	55.0
	4	17.3	49.3	51.7
	5	18.3	50.0	49.1
	6	20.9	51.1	51.1
	7	20.5	51.0	52.4
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		19.1	51.0	51.9
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		1.65	1.87	2.24
溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		6	6	8
滤膜样品检出限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.005	0.005	0.006
滤膜样品测定下限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.020	0.020	0.024

表 A. 1-4-12 方法检出限、测定下限测试数据表（碳酸盐体系）

验证单位：四川省川环源检测科技有限公司

测试日期：2019.12.7

碳酸盐体系		甲酸	乙酸	乙二酸
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	25.5	58.9	49.6
	2	26.7	56.4	50.5
	3	25.5	58.6	51.4
	4	24.7	60.0	50.8
	5	26.2	53.2	48.3
	6	25.7	56.5	53.7
	7	27.8	55.9	52.6
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		26.0	57.1	51.0
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		1.01	2.29	1.81
溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		4	8	6
滤膜样品检出限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.003	0.006	0.005
滤膜样品测定下限 ( $\mu\text{g/m}^3$ )		0.012	0.024	0.020

环境空气颗粒物滤膜样品，当采样体积为  $144 \text{ m}^3$ （实际状态），提取液体积为  $100 \text{ ml}$ ，进样体积为  $200 \mu\text{l}$  时，12 个实验室测定甲酸、乙酸、乙二酸的方法检出限最大值分别为  $0.006 \mu\text{g/m}^3$ 、 $0.02 \mu\text{g/m}^3$ 、 $0.02 \mu\text{g/m}^3$ ，测定下限分别为  $0.024 \mu\text{g/m}^3$ 、 $0.08 \mu\text{g/m}^3$ 、 $0.08 \mu\text{g/m}^3$ 。

#### A. 1.5 方法精密度测试数据

分别选择低、中、高3个浓度水平的标准溶液加入空白膜中，按照与样品制备相同步骤超声提取制备试样后进行测定。

所得试样低浓度水平为曲线最低点，中、高浓度水平分别为低浓度的10倍、30倍。即试液中甲酸加标量分别为  $2.5 \mu\text{g}$ 、 $25 \mu\text{g}$ 、 $75 \mu\text{g}$ ，乙酸和乙二酸加标量分别为  $5.0 \mu\text{g}$ 、 $50 \mu\text{g}$ 、 $150 \mu\text{g}$ 。每个浓度平行测定6次，计算平均值、相对标准偏差。

表 A. 1-5-1 精密度测试数据（空白加标，氢氧根体系）

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.5

氢氧根体系	甲酸 ( $\mu\text{g}$ )			乙酸 ( $\mu\text{g}$ )			乙二酸 ( $\mu\text{g}$ )			
	2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	1.92	23.4	71.8	4.70	62.2	142.8	5.48	48.0	142.9
	2	1.76	23.0	71.8	3.77	61.0	144.7	5.45	47.5	143.1
	3	1.82	22.0	69.9	4.06	57.7	138.9	5.43	44.9	138.1
	4	1.82	21.7	68.4	4.26	56.3	133.6	5.46	44.3	133.9
	5	1.83	21.0	67.8	4.46	51.7	131.1	5.44	41.8	132.4
	6	1.80	21.6	67.2	4.37	53.7	130.6	5.39	44.2	131.1
平均值 ( $\mu\text{g}$ )		1.82	22.1	69.5	4.27	57.1	137.0	5.44	45.1	136.9
标准偏差 ( $\mu\text{g}$ )		0.05	0.9	2.0	0.32	4.1	6.1	0.03	2.3	5.3
相对标准偏差 (%)		2.9	4.1	2.9	7.6	7.1	4.4	0.6	5.1	3.8
平均值回收率 (%)		72.8	88.4	92.7	85.4	114	91.3	109	90.2	91.3

表 A. 1-5-2 精密度测试数据（空白加标，氢氧根体系）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2019.11.26

氢氧根体系		甲酸 (μg)			乙酸 (μg)			乙二酸 (μg)		
		2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150
测定结果 (μg)	1	2.78	27.8	74.5	4.54	48.5	144.9	5.70	52.4	155.4
	2	2.67	26.8	76.2	4.69	47.6	145.8	5.53	51.8	153.2
	3	2.73	26.3	78.2	4.57	47.9	146.3	5.78	53.2	150.8
	4	2.79	26.2	77.6	4.45	46.9	147.8	5.35	54.1	155.4
	5	2.86	25.8	75.2	4.50	47.6	143.2	5.56	52.9	154.7
	6	2.68	26.7	76.7	4.67	45.7	143.5	5.26	52.7	155.8
平均值 (μg)		2.75	26.6	76.4	4.57	47.4	145.3	5.53	52.9	154.2
标准偏差 (μg)		0.07	0.7	1.4	0.09	1.0	1.7	0.20	0.8	1.9
相对标准偏差 (%)		2.6	2.6	1.8	2.1	2.0	1.2	3.6	1.5	1.2
平均值回收率 (%)		110	106	102	91.4	94.8	96.8	111	106	103

表 A. 1-5-3 精密度测试数据（空白加标，氢氧根体系）

验证单位：广东省疾病预防控制中心

测试日期：2019.12.4

氢氧根体系		甲酸 (μg)			乙酸 (μg)			乙二酸 (μg)		
		2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150
测定结果 (μg)	1	2.72	22.4	74.2	5.86	52.2	142.5	5.98	48.4	153.9
	2	2.97	25.2	76.9	5.33	52.7	149.8	5.70	49.8	155.2
	3	2.91	22.9	76.3	5.95	49.1	154.2	5.61	49.4	153.7
	4	2.91	23.8	76.1	5.41	53.5	155.4	5.60	50.9	155.2
	5	2.89	22.4	74.9	5.64	49.4	153.9	5.55	49.0	153.8
	6	2.90	24.6	77.0	5.76	53.3	154.9	5.65	50.5	155.1
平均值 (μg)		2.88	23.6	75.9	5.66	51.7	151.8	5.68	49.7	154.5
标准偏差 (μg)		0.08	1.2	1.1	0.25	2.0	5.0	0.15	0.9	0.8
相对标准偏差 (%)		2.9	5.0	1.5	4.4	3.8	3.3	2.7	1.9	0.5
平均值回收率 (%)		115	94.4	101	113	103	101	114	99.4	103

表 A. 1-5-4 精密度测试数据（空白加标，氢氧根体系）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2019.12.14

氢氧根体系		甲酸 (μg)			乙酸 (μg)			乙二酸 (μg)		
		2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150
测定结果 (μg)	1	2.28	29.7	76.0	3.95	49.1	143.3	5.60	52.2	147.9
	2	2.08	29.9	76.7	5.58	48.8	145.2	4.90	54.3	150.0
	3	2.04	28.7	76.5	4.55	48.3	145.0	5.66	51.6	149.5
	4	2.72	29.0	76.0	4.98	47.8	143.9	4.71	50.7	148.6
	5	2.08	28.7	76.3	4.90	48.1	144.2	4.71	51.2	148.7
	6	2.30	28.5	76.3	4.84	47.6	144.3	5.25	51.0	149.0
平均值 (μg)		2.25	29.1	76.3	4.80	48.3	144.3	5.14	51.8	149.0
标准偏差 (μg)		0.26	0.6	0.3	0.54	0.6	0.7	0.43	1.3	0.7
相对标准偏差 (%)		11	2.0	0.4	11	1.2	0.5	8.4	2.5	0.5
平均值回收率 (%)		90.0	116	102	96.0	96.6	96.2	103	104	99.3

表 A. 1-5-5 精密度测试数据（空白加标，氢氧根体系）

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.10-11

氢氧根体系		甲酸 (μg)			乙酸 (μg)			乙二酸 (μg)		
		2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150
测定结果 (μg)	1	2.59	26.0	76.2	4.95	51.8	149.4	4.22	53.0	146.4
	2	2.56	26.1	76.0	4.84	51.6	148.8	3.84	49.4	146.2
	3	2.52	26.1	76.4	4.79	51.9	149.6	3.83	48.9	146.4
	4	2.36	26.1	76.0	4.79	52.2	149.5	3.78	48.4	144.8
	5	2.42	26.1	76.5	4.85	52.2	150.5	3.71	48.0	145.5
	6	2.36	26.1	76.2	5.00	52.0	149.7	3.71	50.1	144.7
平均值 (μg)		2.47	26.1	76.2	4.87	52.0	149.6	3.85	49.6	145.7
标准偏差 (μg)		0.10	0.04	0.2	0.09	0.2	0.5	0.19	1.8	0.8
相对标准偏差 (%)		4.1	0.2	0.3	1.8	0.5	0.4	5.0	3.6	0.5
平均值回收率 (%)		98.8	104	102	97.4	104	99.7	77.0	99.2	97.1

表 A. 1-5-6 精密度测试数据（空白加标，氢氧根体系）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.19

氢氧根体系		甲酸 (μg)			乙酸 (μg)			乙二酸 (μg)		
		2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150
测定结果 (μg)	1	2.48	24.8	76.4	5.23	55.5	152.9	5.60	49.9	160.1
	2	2.76	24.8	68.7	5.22	55.4	150.7	5.12	48.9	158.7
	3	2.76	24.5	69.2	5.08	54.7	152.1	5.20	50.4	160.0
	4	2.75	25.1	70.5	5.33	52.1	150.9	5.74	49.8	157.4
	5	2.48	25.3	68.9	5.51	49.8	151.7	5.04	49.2	158.7
	6	2.44	25.1	72.4	5.21	52.7	152.4	5.12	50.0	158.2
平均值 (μg)		2.61	24.9	71.0	5.26	53.4	151.8	5.30	49.7	158.8
标准偏差 (μg)		0.16	0.3	3.0	0.14	2.2	0.9	0.29	0.6	1.0
相对标准偏差 (%)		6.1	1.2	4.2	2.7	4.2	0.6	5.5	1.1	0.7
平均值回收率 (%)		104	99.6	94.7	105	107	101	106	99.4	106

表 A. 1-5-7 精密度测试数据（空白加标，碳酸盐体系）

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2019.12.6~18

碳酸盐体系		甲酸 (μg)			乙酸 (μg)			乙二酸 (μg)		
		2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150
测定结果 (μg)	1	2.65	24.8	81.4	4.96	48.0	146.8	6.06	49.0	151.8
	2	2.96	24.8	81.9	4.72	48.1	145.0	6.45	48.5	152.2
	3	3.35	25.4	80.3	5.28	47.5	148.9	5.81	49.5	151.9
	4	3.33	25.5	80.8	4.86	49.3	148.0	6.18	49.2	152.5
	5	3.15	26.8	83.8	5.56	48.4	149.7	5.54	50.2	152.9
	6	3.12	26.4	83.2	5.49	47.6	148.9	6.66	49.9	153.1
平均值 (μg)		3.09	25.6	81.9	5.14	48.2	147.9	6.12	49.4	152.4
标准偏差 (μg)		0.26	0.8	1.4	0.35	0.7	1.7	0.41	0.6	0.5
相对标准偏差 (%)		8.4	3.2	1.7	6.8	1.4	1.2	6.7	1.3	0.3
平均值回收率 (%)		124	102	109	103	96.4	98.6	122	98.8	102

表 A. 1-5-8 精密度测试数据（空白加标，碳酸盐体系）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2019.12.14

碳酸盐体系		甲酸 (µg)			乙酸 (µg)			乙二酸 (µg)		
		2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150
测定结果 (µg)	1	1.71	22.6	72.7	4.85	51.6	147.1	3.99	45.6	146.0
	2	1.80	22.6	72.6	4.45	51.7	148.6	3.81	45.3	146.1
	3	1.69	22.5	73.0	5.30	52.7	148.3	4.06	45.3	147.0
	4	1.80	22.6	73.2	4.30	51.0	148.5	4.14	45.5	147.0
	5	1.71	23.0	73.4	5.12	52.0	148.9	4.16	45.7	147.4
	6	1.93	23.2	72.7	5.28	53.1	148.2	4.18	46.6	146.4
平均值 (µg)		1.77	22.8	72.9	4.88	52.0	148.3	4.06	45.7	146.6
标准偏差 (µg)		0.09	0.3	0.3	0.43	0.8	0.6	0.14	0.5	0.6
相对标准偏差 (%)		5.1	1.2	0.4	8.8	1.5	0.4	3.5	1.1	0.4
平均值回收率 (%)		70.9	91.0	97.2	97.7	104	98.8	81.2	91.3	97.7

表 A. 1-5-9 精密度测试数据（空白加标，碳酸盐体系）

验证单位：广东省疾病预防控制中心

测试日期：2019.12.9

碳酸盐体系		甲酸 (µg)			乙酸 (µg)			乙二酸 (µg)		
		2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150
测定结果 (µ定)	1	2.12	26.3	79.8	4.45	48.7	143.6	5.13	51.2	155.6
	2	2.26	27.0	80.2	5.97	49.4	144.3	5.62	51.4	151.6
	3	2.37	27.2	81.1	5.34	47.7	143.0	5.55	52.5	152.5
	4	2.42	27.2	79.4	5.33	49.5	144.4	5.66	51.9	154.4
	5	2.41	27.3	79.7	5.32	45.6	145.4	5.67	51.7	148.3
	6	2.47	26.1	81.8	5.76	49.8	144.6	5.15	51.3	153.6
平均值 (µg)		2.34	26.8	80.3	5.36	48.4	144.2	5.46	51.7	152.7
标准偏差 (µg)		0.13	0.5	0.9	0.52	1.6	0.8	0.25	0.5	2.6
相对标准偏差 (%)		5.5	1.9	1.2	9.7	3.3	0.6	4.7	0.9	1.7
平均值回收率 (%)		93.6	107	107	107	96.8	96.1	109	103	102

表 A. 1-5-10 精密度测试数据（空白加标，碳酸盐体系）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.19

碳酸盐体系		甲酸 (µg)			乙酸 (µg)			乙二酸 (µg)		
		2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150
测定结果 (µg)	1	2.61	26.8	78.0	4.92	52.1	152.3	4.91	51.2	151.0
	2	2.68	27.9	75.6	5.09	51.2	151.7	4.86	51.9	150.9
	3	2.43	26.4	77.0	4.86	51.6	150.9	4.68	50.6	151.3
	4	2.84	27.8	76.5	4.97	53.2	153.4	4.71	52.0	152.4
	5	2.54	26.5	77.0	4.75	51.9	157.7	4.81	51.4	150.8
	6	2.63	25.6	75.6	4.98	52.2	152.6	4.96	52.8	150.7
平均值 (µg)		2.62	26.8	76.6	4.93	52.0	153.1	4.82	51.6	151.2
标准偏差 (µg)		0.14	0.9	0.9	0.12	0.7	2.4	0.11	0.8	0.6
相对标准偏差 (%)		5.2	3.3	1.2	2.4	1.3	1.6	2.3	1.5	0.4
平均值回收率 (%)		105	107	102	98.6	104	102	96.4	103	101

表 A. 1-5-11 精密度测试数据（空白加标，碳酸盐体系）

验证单位：四川赛纳斯分析检测有限公司

测试日期：2020.01.02

碳酸盐体系		甲酸 (μg)			乙酸 (μg)			乙二酸 (μg)		
		2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150
测定结果 (μg)	1	2.38	22.7	76.0	4.78	49.1	147.1	4.62	46.6	142.9
	2	2.02	23.0	73.5	4.71	50.0	152.0	4.38	46.2	148.2
	3	2.08	22.5	73.7	4.82	50.3	150.9	4.47	45.3	148.8
	4	2.34	22.5	73.6	5.11	49.4	151.8	4.94	46.4	148.2
	5	2.31	22.6	73.0	5.16	49.2	151.9	4.99	46.1	147.9
	6	2.37	22.4	73.4	5.16	46.3	151.8	4.37	44.6	148.4
平均值 (μg)		2.25	22.6	73.9	4.96	49.0	150.9	4.63	45.9	147.4
标准偏差 (μg)		0.16	0.2	1.1	0.21	1.4	1.9	0.28	0.8	2.2
相对标准偏差 (%)		7.0	0.9	1.5	4.2	2.9	1.3	6.0	1.7	1.5
平均值回收率 (%)		90.0	90.5	98.5	99.2	98.0	101	92.6	91.8	98.3

表 A. 1-5-12 精密度测试数据（空白加标，碳酸盐体系）

验证单位：四川省川环源创检测科技有限公司

测试日期：2019. 12 月 4~5,18~19

碳酸盐体系		甲酸 (μg)			乙酸 (μg)			乙二酸 (μg)		
		2.5	25	75	5.0	50	150	5.0	50	150
测定结果 (μg)	1	1.85	18.0	60.1	5.76	53.8	169.4	5.29	52.8	167.4
	2	1.93	18.3	57.2	5.84	53.4	167.4	5.38	50.5	163.2
	3	1.95	18.7	56.6	5.78	51.9	163.2	5.43	53.1	164.4
	4	1.95	18.3	56.6	5.67	53.0	173.7	5.43	52.6	167.8
	5	2.07	18.1	59.2	5.79	50.7	167.2	5.68	51.6	164.1
	6	1.93	18.8	59.4	5.83	51.4	173.9	5.46	51.3	164.6
平均值 (μg)		1.95	18.4	58.2	5.78	52.4	169.1	5.44	52.0	165.2
标准偏差 (μg)		0.07	0.3	1.6	0.06	1.2	4.1	0.13	1.0	1.9
相对标准偏差 (%)		3.6	1.7	2.7	1.1	2.3	2.4	2.4	1.9	1.1
平均值回收率 (%)		77.9	73.6	77.6	116	105	113	109	104	110

甲酸、乙酸、乙二酸的氢氧根体系实验室内相对标准偏差分别为：0.2%~11%、0.4%~11%、0.5%~8.4%；碳酸盐体系实验室内相对标准偏差为：0.4%~8.4%、0.4%~9.7%、0.3%~6.7%。

#### A. 1.6 方法正确度测试数据

低浓度实验：采集两张平行样品膜，均分割成等 4 份。其中两份直接提取测定，另外 6 份加入标准曲线最低点浓度（甲酸 25.0 μg/L、乙酸 50.0 μg/L、乙二酸 50.0 μg/L）再提取测定，计算 6 个加标样回收量的平均值、相对标准偏差。具体操作过程为在 6 份滤膜上加入 0.5 ml 有机酸混合标准使用液（甲酸、乙酸、乙二酸加标量分别为 1.25 μg、2.50 μg、2.50 μg）。提取用水量为 50 ml，避免因采样膜分割造成浓度太低而无法准确测出的可能。计算 6 个加标样回收量的平均值、相对标准偏差、加标回收率及加标平均值回收率。

高浓度实验：采集两张平行样品膜，均分割成等 4 份。因有机酸在环境空气中的实际含量很低，因此在 8 张分割膜上均加入 0.5 ml 有机酸混合标准中间液，以模拟实际本底存在下的高浓度样品。其中两份用 100 ml 水提取测定，作为原样品值。另外 6 份再额外分别加

入 0.5 ml 有机酸混合标准中间液（甲酸、乙酸、乙二酸加标量分别为 25.0  $\mu\text{g}$ 、50.0  $\mu\text{g}$ 、50.0  $\mu\text{g}$ ）后用 100 ml 水提取测定。计算 6 个加标样回收量的平均值、相对标准偏差、加标回收率及加标平均值回收率。



表 A. 1-6-1 正确度测试数据（氢氧根体系）

验证单位：北京市生态环境监测中心

测试日期：2019.12.5

氢氧根体系 低浓度实际样品加标		甲酸（1.25 μg）			乙酸（2.50 μg）			乙二酸（2.50 μg）		
		含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）
测定结果	原液	0.17	—	—	2.01	—	—	ND	—	—
	加标 1	1.05	0.88	70.4	4.36	2.35	94.0	2.72	2.72	109
	加标 2	1.08	0.91	72.8	4.04	2.03	81.2	2.72	2.72	109
	加标 3	1.08	0.91	72.8	4.14	2.13	85.2	2.73	2.73	109
	加标 4	1.08	0.91	72.8	4.24	2.23	89.2	2.72	2.72	109
	加标 5	1.07	0.90	72.0	4.20	2.19	87.6	2.70	2.70	108
	加标 6	1.08	0.91	72.8	4.12	2.11	84.4	2.70	2.70	108
回收量平均值（μg）		0.903			2.17			2.72		
标准偏差（μg）		0.01			0.11			0.01		
相对标准偏差（%）		1.1			5.1			0.4		
加标平均值回收率（%）		72.2			86.8			109		
氢氧根体系 高浓度实际样品加标		甲酸（25.0 μg）			乙酸（50.0 μg）			乙二酸（50.0 μg）		
		含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）
测定结果	原液	20.7	—	—	53.5	—	—	40.8	—	—
	加标 1	43.8	23.1	92.4	99.6	46.1	92.2	85.8	45.0	90.0
	加标 2	42.4	21.7	86.8	96.4	42.9	85.8	82.9	42.1	84.2
	加标 3	42.6	21.9	87.6	98.2	44.7	89.4	83.1	42.3	84.6
	加标 4	48.4	27.7	111	111	57.5	115	95.7	54.9	110
	加标 5	41.5	20.8	83.2	90.4	36.9	73.8	80.4	39.6	79.2
	加标 6	44.6	23.9	95.6	105	51.5	103	85.1	44.3	88.6
回收量平均值（μg）		23.2			46.6			44.7		
标准偏差（μg）		2.5			7.1			5.3		
相对标准偏差（%）		11			15			12		
加标平均值回收率（%）		92.8			93.2			89.4		

表 A.1-6-2 正确度测试数据（氢氧根体系）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2019.11.26

氢氧根体系 低浓度实际样品加标		甲酸（1.25 μg）			乙酸（2.50 μg）			乙二酸（2.50 μg）		
		含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）
测定结果	原液	3.76	—	—	4.32	—	—	3.92	—	—
	加标 1	5.25	1.49	119	6.40	2.08	83.2	6.80	2.88	115
	加标 2	5.35	1.59	127	6.50	2.18	87.2	6.70	2.78	111
	加标 3	5.20	1.44	115	6.60	2.28	91.2	6.90	2.98	119
	加标 4	5.10	1.34	107	6.55	2.23	89.2	6.95	3.03	121
	加标 5	5.20	1.44	115	6.55	2.23	89.2	6.75	2.83	113
	加标 6	5.35	1.59	127	6.45	2.13	85.2	6.85	2.93	117
回收量平均值（μg）		1.48			2.19			2.90		
标准偏差（μg）		0.10			0.07			0.09		
相对标准偏差（%）		6.8			3.2			3.1		
加标平均值回收率（%）		118			87.6			116		
氢氧根体系 高浓度实际样品加标		甲酸（25.0 μg）			乙酸（50.0 μg）			乙二酸（50.0 μg）		
		含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）
测定结果	原液	28.3	—	—	53.6	—	—	52.4	—	—
	加标 1	56.8	28.5	114	99.5	45.9	91.8	106	53.6	107
	加标 2	55.1	26.8	107	101	47.4	94.8	107	54.6	109
	加标 3	56.9	28.6	114	98.4	44.8	89.6	109	56.6	113
	加标 4	54.5	26.2	105	100	46.4	92.8	106	53.6	107
	加标 5	55.8	27.5	110	101	47.4	94.8	108	55.6	111
	加标 6	55.7	27.4	110	99.3	45.7	91.4	104	51.6	103
回收量平均值（μg）		27.5			46.3			54.3		
标准偏差（μg）		0.9			1.0			1.8		
相对标准偏差（%）		3.3			2.2			3.3		
加标平均值回收率（%）		110			92.6			109		

表 A. 1-6-3 正确度测试数据 (氢氧根体系)

验证单位: 广东省疾病预防控制中心

测试日期: 2019.12.12

氢氧根体系 低浓度实际样品加标		甲酸 (1.25 µg)			乙酸 (2.5 µg)			乙二酸 (2.5 µg)		
		含量 (µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	0.30	—	—	0.44	—	—	0.34	—	—
	加标 1	1.46	1.16	92.8	2.95	2.51	100	2.83	2.49	99.6
	加标 2	1.64	1.34	107	3.04	2.60	104	3.00	2.66	106
	加标 3	1.44	1.14	91.2	3.02	2.58	103	2.87	2.53	101
	加标 4	1.43	1.13	90.4	2.82	2.38	95.2	2.98	2.64	106
	加标 5	1.44	1.14	91.2	2.96	2.52	101	2.96	2.62	105
	加标 6	1.60	1.30	104	2.88	2.44	97.6	2.94	2.6	104
回收量平均值 (µg)		1.20			2.50			2.59		
标准偏差 (µg)		0.09			0.08			0.07		
相对标准偏差 (%)		7.5			3.2			2.7		
加标平均值回收率 (%)		96.0			100			104		
氢氧根体系 高浓度实际样品加标		甲酸 (25.0 µg)			乙酸 (50.0 µg)			乙二酸 (50.0 µg)		
		含量 (µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	26.2	—	—	49.6	—	—	54.3	—	—
	加标 1	52.0	25.8	103	98.0	48.4	96.8	105	51.0	102
	加标 2	51.9	25.7	103	97.4	47.8	95.6	105	50.9	102
	加标 3	51.8	25.6	102	97.1	47.5	95.0	105	50.4	101
	加标 4	52.0	25.8	103	98.6	49.0	98.0	105	50.9	102
	加标 5	51.8	25.6	102	101	51.4	103	105	50.9	102
	加标 6	51.8	25.6	102	97.5	47.9	95.8	105	50.6	101
回收量平均值 (µg)		25.7			48.7			50.8		
标准偏差 (µg)		0.1			1.4			0		
相对标准偏差 (%)		0.4			2.9			0.4		
加标平均值回收率 (%)		103			97.4			102		

表 A. 1-6-4 正确度测试数据（氢氧根体系）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2019.12.15~18

氢氧根体系 低浓度实际样品加标		甲酸（1.25 μg）			乙酸（2.5 μg）			乙二酸（2.5 μg）		
		含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）
测定结果	原液	2.42	—	—	1.38	—	—	3.02	—	—
	加标 1	4.03	1.61	129	4.06	2.68	107	5.35	2.33	93.2
	加标 2	3.70	1.28	102	3.54	2.16	86.4	5.70	2.68	107
	加标 3	3.82	1.40	112	3.76	2.38	95.2	5.90	2.88	115
	加标 4	3.70	1.28	102	3.72	2.34	93.6	5.35	2.33	93.2
	加标 5	3.41	0.990	79.2	3.50	2.12	84.8	5.10	2.08	83.2
	加标 6	3.76	1.34	107	3.97	2.59	104	5.60	2.58	103
回收量平均值（μg）		1.32			2.38			2.48		
标准偏差（μg）		0.20			0.22			0.29		
相对标准偏差（%）		15			9.3			12		
加标平均值回收率（%）		106			95.2			99.2		
氢氧根体系 高浓度实际样品加标		甲酸（25.0 μg）			乙酸（50.0 μg）			乙二酸（50.0 μg）		
		含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）
测定结果	原液	29.3	—	—	51.4	—	—	52.1	—	—
	加标 1	55.5	26.2	105	106	54.6	109	104	51.9	104
	加标 2	53.7	24.4	97.6	102	50.6	101	100	47.9	95.8
	加标 3	54.2	24.9	99.6	104	52.6	105	102	49.9	99.8
	加标 4	53.0	23.7	94.8	101	49.6	99.2	99.2	47.1	94.2
	加标 5	58.6	29.3	117	110	58.6	117	110	57.9	116
	加标 6	54.1	24.8	99.2	103	51.6	103	100	47.9	95.8
回收量平均值（μg）		25.6			52.9			50.4		
标准偏差（μg）		2.0			3.3			4.1		
相对标准偏差（%）		7.8			6.2			8.1		
加标平均值回收率（%）		102			106			101		

表 A. 1-6-5 正确度测试数据（氢氧根体系）

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.10-11

氢氧根体系 低浓度实际样品加标		甲酸（1.25 μg）			乙酸（2.5 μg）			乙二酸（2.5 μg）		
		含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）
测定结果	原液	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	加标 1	1.14	1.14	91.2	2.37	2.37	94.8	1.88	1.88	75.2
	加标 2	1.13	1.13	90.4	2.42	2.42	96.8	1.96	1.96	78.4
	加标 3	1.12	1.12	89.6	2.44	2.44	97.6	2.13	2.13	85.2
	加标 4	1.10	1.10	88.0	2.42	2.42	96.8	2.10	2.10	84.0
	加标 5	1.12	1.12	89.6	2.56	2.56	102	2.13	2.13	85.2
	加标 6	1.07	1.07	85.6	2.50	2.50	100	2.15	2.15	86.0
回收量平均值（μg）		1.11			2.45			2.06		
标准偏差（μg）		0.03			0.07			0.11		
相对标准偏差（%）		2.2			2.9			5.3		
加标平均值回收率（%）		88.8			98.0			82.4		
氢氧根体系 高浓度实际样品加标		甲酸（25.0 μg）			乙酸（50.0 μg）			乙二酸（50.0 μg）		
		含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）
测定结果	原液	25.2	—	—	51.8	—	—	52.8	—	—
	加标 1	50.5	25.3	101	99.4	47.6	95.2	104	51.2	102
	加标 2	50.1	24.9	99.6	99.0	47.2	94.4	103	50.2	100
	加标 3	50.6	25.4	102	99.6	47.8	95.6	104	51.2	102
	加标 4	50.8	25.6	102	99.4	47.6	95.2	104	51.2	102
	加标 5	50.5	25.3	101	99.7	47.9	95.8	104	51.2	102
	加标 6	50.3	25.1	100	99.7	47.9	95.8	105	52.2	104
回收量平均值（μg）		25.3			47.7			51.2		
标准偏差（μg）		0.2			0.3			0.6		
相对标准偏差（%）		0.8			0.6			1.2		
加标平均值回收率（%）		101			95.4			102		

表 A.1-6-6 正确度测试数据（氢氧根体系）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2020.01.19

氢氧根体系 低浓度实际样品加标		甲酸（1.25 μg）			乙酸（2.5 μg）			乙二酸（2.5 μg）		
		含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）
测定结果	原液	0.975	—	—	2.12	—	—	8.95	—	—
	加标 1	2.16	1.18	94.4	5.15	3.03	121	10.7	1.75	70.0
	加标 2	2.12	1.14	91.2	5.15	3.03	121	10.9	1.95	78.0
	加标 3	2.15	1.18	94.4	4.69	2.57	103	11.0	2.05	82.0
	加标 4	2.14	1.16	92.8	4.92	2.80	112	11.4	2.45	98.0
	加标 5	2.40	1.42	114	4.66	2.54	102	11.9	2.95	118
	加标 6	2.44	1.46	117	4.86	2.74	110	11.8	2.85	114
回收量平均值（μg）		1.26			2.79			2.33		
标准偏差（μg）		0.14			0.21			0.50		
相对标准偏差（%）		11			7.7			21		
加标平均值回收率（%）		101			112			93.2		
氢氧根体系 高浓度实际样品加标		甲酸（25.0 μg）			乙酸（50.0 μg）			乙二酸（50.0 μg）		
		含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）	含量（μg）	回收量（μg）	加标回收率（%）
测定结果	原液	22.8	—	—	57.9	—	—	46.5	—	—
	加标 1	46.2	23.4	93.6	102	44.1	88.2	93.5	47.0	94.0
	加标 2	49.1	26.3	105	106	48.1	96.2	100	53.5	107
	加标 3	46.9	24.1	96.4	109	51.1	102	95.8	49.3	98.6
	加标 4	46.0	23.2	92.8	101	43.1	86.2	94.2	47.7	95.4
	加标 5	49.4	26.6	106	117	59.1	118	98.7	52.2	104
	加标 6	48.9	26.1	104	112	54.1	108	99.4	52.9	106
回收量平均值（μg）		25.0			49.9			50.4		
标准偏差（μg）		1.6			6.1			2.8		
相对标准偏差（%）		6.4			12			5.6		
加标平均值回收率（%）		100			99.8			101		

表 A. 1-6-7 正确度测试数据 (碳酸盐体系)

验证单位: 山东省青岛生态环境监测中心

测试日期: 2019.12.10

碳酸盐体系 低浓度实际样品加标		甲酸 (1.25 µg)			乙酸 (2.50 µg)			乙二酸 (2.50 µg)		
		含量 (µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	2.88	—	—	2.80	—	—	3.64	—	—
	加标 1	3.89	1.01	80.8	5.15	2.35	94.0	5.85	2.21	88.4
	加标 2	4.35	1.47	118	5.50	2.70	108	6.05	2.41	96.4
	加标 3	4.41	1.53	122	5.00	2.20	88.0	5.90	2.26	90.4
	加标 4	4.26	1.38	110	5.75	2.95	118	6.45	2.81	112
	加标 5	4.43	1.55	124	5.90	3.10	124	6.00	2.36	94.4
	加标 6	4.02	1.14	91.2	4.95	2.15	86.0	6.25	2.61	104
回收量平均值 (µg)		1.35			2.58			2.44		
标准偏差 (µg)		0.22			0.40			0.23		
相对标准偏差 (%)		16			16			9.4		
加标平均值回收率 (%)		108			103			97.6		
碳酸盐体系 高浓度实际样品加标		甲酸 (25.0 µg)			乙酸 (50.0 µg)			乙二酸 (50.0 µg)		
		含量 (µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	31.4	—	—	52.8	—	—	53.4	—	—
	加标 1	55.1	23.7	94.8	101	48.2	96.4	107	53.6	107
	加标 2	57.1	25.7	103	105	52.2	104	106	52.6	105
	加标 3	60.7	29.3	117	100	47.2	94.4	108	54.6	109
	加标 4	54.6	23.2	92.8	106	53.2	106	107	53.6	107
	加标 5	55.9	24.5	98.0	105	52.2	104	107	53.6	107
	加标 6	58.5	27.1	108	102	49.2	98.4	108	54.6	109
回收量平均值 (µg)		25.6			50.4			53.8		
标准偏差 (µg)		2.3			2.5			0.8		
相对标准偏差 (%)		9.0			5.0			1.5		
加标平均值回收率 (%)		102			101			108		

表 A. 1-6-8 正确度测试数据 (碳酸盐体系)

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2019.12.15~18

碳酸盐体系 低浓度实际样品加标		甲酸 (1.25 μg)			乙酸 (2.5 μg)			乙二酸 (2.5 μg)		
		含量 (μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)	含量(μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)	含量(μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	1.43	—	—	2.68	—	—	2.16	—	—
	加标 1	2.41	0.980	78.4	5.50	2.82	113	4.37	2.21	88.4
	加标 2	2.42	0.990	79.2	5.45	2.77	111	4.33	2.17	86.8
	加标 3	2.36	0.930	74.4	5.30	2.62	105	4.31	2.15	86.0
	加标 4	2.39	0.960	76.8	5.30	2.62	105	4.33	2.17	86.8
	加标 5	2.49	1.06	84.8	5.45	2.77	111	4.37	2.21	88.4
	加标 6	2.42	0.990	79.2	5.40	2.72	109	4.34	2.18	87.2
回收量平均值 (μg)		0.985			2.72			2.18		
标准偏差 (μg)		0.04			0.08			0.02		
相对标准偏差 (%)		4.1			2.9			0.9		
加标平均值回收率 (%)		78.8			109			87.2		
碳酸盐体系 高浓度实际样品加标		甲酸 (25.0 μg)			乙酸 (50.0 μg)			乙二酸 (50.0 μg)		
		含量 (μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)	含量(μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)	含量(μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	23.1	—	—	53.7	—	—	45.7	—	—
	加标 1	48.1	25.0	100	104	50.3	101	96.3	50.6	101
	加标 2	47.8	24.7	98.8	105	51.3	103	95.8	50.1	100
	加标 3	47.6	24.5	98.0	103	49.3	98.6	95.7	50.0	100
	加标 4	48.3	25.2	101	104	50.3	101	96.2	50.5	101
	加标 5	48.1	25.0	100	106	52.3	105	96.1	50.4	101
	加标 6	47.7	24.6	98.4	103	49.3	98.6	95.3	49.6	99.2
回收量平均值 (μg)		24.8			50.5			50.2		
标准偏差 (μg)		0.3			1.2			0.4		
相对标准偏差 (%)		1.2			2.4			0.8		
加标平均值回收率 (%)		99.2			101			100		



表 A. 1-6-9 正确度测试数据 (碳酸盐体系)

验证单位: 广东省疾病预防控制中心

测试日期: 2019.12.12

碳酸盐体系 低浓度实际样品加标		甲酸 (1.25 µg)			乙酸 (2.5 µg)			乙二酸 (2.5 µg)		
		含量 (µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	0.219	—	—	ND	—	—	0.332	—	—
	加标 1	1.38	1.16	92.9	2.57	2.57	103	3.05	2.72	109
	加标 2	1.49	1.27	102	2.74	2.74	110	2.85	2.52	101
	加标 3	1.55	1.33	106	2.68	2.68	107	2.81	2.48	99.1
	加标 4	1.58	1.36	109	2.73	2.73	109	3.03	2.70	108
	加标 5	1.38	1.16	92.9	2.70	2.70	108	2.88	2.55	102
	加标 6	1.53	1.31	105	2.69	2.69	108	3.06	2.73	109
回收量平均值 (µg)		1.27			2.68			2.61		
标准偏差 (µg)		0.09			0.06			0.11		
相对标准偏差 (%)		7.1			2.2			4.2		
加标平均值回收率 (%)		102			107			104		
碳酸盐体系 高浓度实际样品加标		甲酸 (25.0 µg)			乙酸 (50.0 µg)			乙二酸 (50.0 µg)		
		含量 (µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	26.6	—	—	53.4	—	—	53.4	—	—
	加标 1	53.1	26.5	106	105	51.6	103	105	51.6	103
	加标 2	53.1	26.5	106	106	52.6	105	103	49.6	99.2
	加标 3	53.1	26.5	106	105	51.6	103	102	48.6	97.2
	加标 4	53.1	26.5	106	105	51.6	103	105	51.6	103
	加标 5	52.9	26.3	105	106	52.6	105	105	51.6	103
	加标 6	53.4	26.8	107	106	52.6	105	105	51.6	103
回收量平均值 (µg)		26.5			52.1			50.8		
标准偏差 (µg)		0.2			0.5			1.3		
相对标准偏差 (%)		0.8			1.0			2.6		
加标平均值回收率 (%)		106			104			102		

表 A. 1-6-10 正确度测试数据 (碳酸盐体系)

验证单位: 山东省生态环境监测中心

测试日期: 2020.01.19

碳酸盐体系 低浓度实际样品加标		甲酸 (1.25 μg)			乙酸 (2.5 μg)			乙二酸 (2.5 μg)		
		含量 (μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)	含量(μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)	含量(μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	0.970	—	—	2.13	—	—	8.95	—	—
	加标 1	2.01	1.04	83.2	4.99	2.86	114	11.6	2.65	106
	加标 2	2.03	1.06	84.8	5.05	2.92	117	11.2	2.25	90.0
	加标 3	2.11	1.14	91.2	4.83	2.70	108	10.8	1.85	74.0
	加标 4	2.10	1.13	90.4	4.93	2.80	112	11.7	2.75	110
	加标 5	2.16	1.19	95.2	4.88	2.75	110	11.6	2.65	106
	加标 6	2.12	1.15	92.0	5.15	3.02	121	11.4	2.45	98.0
回收量平均值 (μg)		1.12			2.84			2.43		
标准偏差 (μg)		0.06			0.12			0.34		
相对标准偏差 (%)		5.4			4.2			14		
加标平均值回收率 (%)		89.6			114			97.2		
碳酸盐体系 高浓度实际样品加标		甲酸 (25.0 μg)			乙酸 (50.0 μg)			乙二酸 (50.0 μg)		
		含量 (μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)	含量(μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)	含量(μg)	回收量(μg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	22.8	—	—	57.9	—	—	46.5	—	—
	加标 1	47.1	24.3	97.2	102	44.1	88.2	94.5	48.0	96.0
	加标 2	46.9	24.1	96.4	103	45.1	90.2	96.3	49.8	99.6
	加标 3	48.3	25.5	102	107	49.1	98.2	98.1	51.6	103
	加标 4	49.2	26.4	106	107	49.1	98.2	97.3	50.8	102
	加标 5	46.5	23.7	94.8	105	47.1	94.2	99.0	52.5	105
	加标 6	48.1	25.3	101	106	48.1	96.2	95.8	49.3	98.6
回收量平均值 (μg)		24.9			47.1			50.3		
标准偏差 (μg)		1.0			2.1			1.6		
相对标准偏差 (%)		4.0			4.5			3.2		
加标平均值回收率 (%)		99.6			94.2			101		

表 A. 1-6-11 正确度测试数据 (碳酸盐体系)

验证单位: 四川赛纳斯分析检测有限公司

测试日期: 2019.12.24

碳酸盐体系 低浓度实际样品加标		甲酸 (1.25 µg)			乙酸 (2.5 µg)			乙二酸 (2.5 µg)		
		含量 (µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	4.44	—	—	4.23	—	—	9.35	—	—
	加标 1	5.50	1.06	84.8	6.65	2.42	96.8	11.7	2.35	94.0
	加标 2	5.60	1.16	92.8	6.65	2.42	96.8	11.8	2.45	98.0
	加标 3	5.65	1.21	96.8	6.85	2.62	105	12.1	2.75	110
	加标 4	5.45	1.01	80.8	6.55	2.32	92.8	11.6	2.25	90.0
	加标 5	5.55	1.11	88.8	6.90	2.67	107	11.5	2.15	86.0
	加标 6	5.85	1.41	113	6.45	2.22	88.8	11.7	2.35	94.0
回收量平均值 (µg)		1.16			2.44			2.38		
标准偏差 (µg)		0.14			0.17			0.21		
相对标准偏差 (%)		12			7.0			8.8		
加标平均值回收率 (%)		92.8			97.6			95.2		
碳酸盐体系 高浓度实际样品加标		甲酸 (25.0 µg)			乙酸 (50.0 µg)			乙二酸 (50.0 µg)		
		含量 (µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	21.3	—	—	56.2	—	—	47.8	—	—
	加标 1	45.8	24.5	98.0	103	46.8	93.6	96.0	48.2	96.4
	加标 2	45.3	24.0	96.0	104	47.8	95.6	95.2	47.4	94.8
	加标 3	47.0	25.7	103	106	49.8	99.6	95.0	47.2	94.4
	加标 4	45.4	24.1	96.4	104	47.8	95.6	94.9	47.1	94.2
	加标 5	46.2	24.9	99.6	103	46.8	93.6	95.3	47.5	95.0
	加标 6	45.3	24.0	96.0	102	45.8	91.6	94.9	47.1	94.2
回收量平均值 (µg)		24.5			47.5			47.4		
标准偏差 (µg)		0.7			1.4			0.4		
相对标准偏差 (%)		2.9			2.9			0.8		
加标平均值回收率 (%)		98.0			95.0			94.8		

表 A. 1-6-12 正确度测试数据 (碳酸盐体系)

验证单位: 四川省川环源创检测科技有限公司

测试日期: 2019.12.4~5.12~13

碳酸盐体系 低浓度实际样品加标		甲酸 (1.25 µg)			乙酸 (2.5 µg)			乙二酸 (2.5 µg)		
		含量 (µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	加标 1	1.34	1.34	107	2.71	2.71	108	2.72	2.72	109
	加标 2	1.29	1.29	103	2.77	2.77	111	2.80	2.80	112
	加标 3	1.32	1.32	106	2.66	2.66	106	2.70	2.70	108
	加标 4	1.27	1.27	102	2.77	2.77	111	2.78	2.78	111
	加标 5	1.35	1.35	108	2.74	2.74	110	2.67	2.67	107
	加标 6	1.20	1.20	96.0	2.93	2.93	117	2.82	2.82	113
回收量平均值 (µg)		1.30			2.76			2.75		
标准偏差 (µg)		0.06			0.09			0.06		
相对标准偏差 (%)		4.6			3.3			2.2		
加标平均值回收率 (%)		104			110			110		
碳酸盐体系 高浓度实际样品加标		甲酸 (25.0 µg)			乙酸 (50.0 µg)			乙二酸 (50.0 µg)		
		含量 (µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)	含量(µg)	回收量(µg)	加标回收率 (%)
测定结果	原液	29.8	—	—	60.1	—	—	59.8	—	—
	加标 1	61.0	31.2	125	111	50.9	102	124	64.2	128
	加标 2	61.5	31.7	127	104	43.9	87.8	110	50.2	100
	加标 3	61.4	31.6	126	109	48.9	97.8	114	54.2	108
	加标 4	58.8	29.0	116	116	55.9	112	115	55.2	110
	加标 5	59.1	29.3	117	115	54.9	110	112	52.2	104
	加标 6	57.4	27.6	110	105	44.9	89.8	116	56.2	112
回收量平均值 (µg)		30.1			49.9			55.4		
标准偏差 (µg)		1.7			5.0			4.8		
相对标准偏差 (%)		5.6			10			8.7		
加标平均值回收率 (%)		120			99.8			111		

## A. 2 方法验证数据汇总

以下结果按照 GB/T 6379.6-2009 进行了异常数据的剔除，未发现异常数据，均予以采纳。

### A. 2.1 标准曲线线性系数汇总

表 A. 2-1 标准曲线线性系数汇总表

实验室编号	甲酸	乙酸	乙二酸
1	0.9997	0.9996	0.9997
2	0.9994	0.996	0.9999
3	0.9998	0.997	0.9996
4	0.998	0.9998	0.9998
5	0.9996	0.996	0.9995
6	0.9997	0.997	0.9996
7	0.9994	0.9996	0.9996
8	0.9998	0.997	0.9998
9	0.9999	0.9999	0.9991
10	0.9999	0.9998	0.996
11	0.9991	0.9997	0.9993
12	0.9992	0.995	0.995

小结：本标准曲线浓度为微克级别，不同品牌型号仪器因性能不同而灵敏度各异。验证结果表明，不同仪器条件下测得的线性系数均可 $\geq 0.995$ ，本标准规定标准曲线回归方程的相关系数应 $\geq 0.995$ 。

### A. 2.2 实验室空白、全程序空白汇总

表 A. 2-2 实验室空白、全程序空白汇总表

实验室编号	实验室空白 ( $\mu\text{g/L}$ )			全程序空白 ( $\mu\text{g/L}$ )		
	甲酸	乙酸	乙二酸	甲酸	乙酸	乙二酸
1	ND	ND	ND	6	11	ND
	ND	ND	ND	10	14	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	2	2	4	4	7	13
	2	2	2	3	4	9
4	ND	ND	ND	23	27	7
	ND	ND	ND	20	24	6
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	ND	ND	ND	ND	15	8
	ND	ND	ND	ND	16	8
7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND	14	27	2
	ND	ND	ND	14	26	2
9	ND	ND	ND	4	ND	1
	ND	ND	ND	10	ND	3
10	ND	ND	ND	ND	7	9
	ND	ND	ND	ND	7	9
11	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND	ND

小结：每批次（≤20个）样品，应至少分析2个实验室空白和1个全程序空白，滤膜经烘烤前处理较洁净，全程序空白采样膜接触外部空气，可能会引起有机酸的增高。由验证结果可知，经前处理的实验室空白膜测定结果均低于方法检出限，全程序空白采样膜测定结果均低于方法测定下限。

#### A. 2.3 方法检出限、测定下限数据汇总

表 A. 2-3 方法检出限、测定下限数据汇总表

实验室编号	甲酸		乙酸		乙二酸	
	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	0.004	0.016	0.007	0.028	0.006	0.024
2	0.004	0.016	0.004	0.016	0.005	0.020
3	0.003	0.012	0.006	0.024	0.005	0.020
4	0.006	0.024	0.012	0.048	0.010	0.040
5	0.003	0.012	0.003	0.012	0.005	0.020
6	0.003	0.012	0.004	0.016	0.005	0.020
7	0.006	0.024	0.008	0.032	0.011	0.044
8	0.003	0.012	0.010	0.040	0.005	0.020
9	0.003	0.012	0.014	0.056	0.006	0.024
10	0.003	0.012	0.005	0.020	0.005	0.020
11	0.005	0.020	0.005	0.020	0.006	0.024
12	0.003	0.012	0.006	0.024	0.005	0.020

小结：环境空气颗粒物滤膜样品，当采样体积为  $144 \text{ m}^3$ （实际状态），提取液体积为  $100 \text{ ml}$ ，进样体积为  $200 \mu\text{l}$  时，12个氢氧根体系实验室测定甲酸、乙酸、乙二酸的方法最大值分别为  $0.006 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限分别为  $0.024 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

#### A. 2.4 方法精密度测试数据汇总

表 A. 2-4-1 甲酸精密度测试数据汇总表（空白样品加标）

氢氧根体系	低浓度			中浓度			高浓度		
	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
1	1.82	0.05	2.9	22.1	0.9	4.1	69.5	2.0	2.9
2	2.75	0.07	2.6	26.6	0.7	2.6	76.4	1.4	1.8
3	2.88	0.08	2.9	23.6	1.2	5.0	75.9	1.1	1.5
4	2.25	0.26	11	29.1	0.6	2.0	76.3	0.3	0.4
5	2.47	0.10	4.1	26.1	0.04	0.2	76.2	0.2	0.3
6	2.61	0.16	6.1	24.9	0.3	1.2	71.0	3.0	4.2
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	2.46			25.4			74.2		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.38			2.4			3.1		
$RSD'$ (%)	15			9.6			4.2		

重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.4			2.0			4.6		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	1.1			7.1			9.7		
碳酸盐 体系	低浓度			中浓度			高浓度		
	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
7	3.09	0.26	8.4	25.6	0.8	3.2	81.9	1.4	1.7
8	1.77	0.09	5.1	22.8	0.3	1.2	72.9	0.3	0.4
9	2.34	0.13	5.5	26.8	0.5	1.9	80.3	0.9	1.2
10	2.62	0.14	5.2	26.8	0.9	3.3	76.6	0.9	1.2
11	2.25	0.16	7.0	22.6	0.2	0.9	73.9	1.1	1.5
12	1.95	0.07	3.6	18.4	0.3	1.7	58.2	1.6	2.7
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	2.34			23.8			74.0		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.47			3.3			8.5		
$RSD'$ (%)	20			14			11		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.4			1.6			3.1		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	1.4			9.2			23.9		

表 A. 2-4-2 乙酸精密度测试数据汇总表 (空白样品加标)

氢氧根 体系	低浓度			中浓度			高浓度		
	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
1	4.27	0.32	7.6	57.1	4.1	7.1	137.0	6.1	4.4
2	4.57	0.09	2.1	47.4	1.0	2.0	145.3	1.7	1.2
3	5.66	0.25	4.4	51.7	2.0	3.8	151.8	5.0	3.3
4	4.80	0.54	11	48.3	0.6	1.2	144.3	0.7	0.5
5	4.87	0.09	1.8	52.0	0.2	0.5	149.6	0.5	0.4
6	5.26	0.14	2.7	53.4	2.2	4.2	151.8	0.9	0.6
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	4.90			51.6			146.6		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.49			3.5			5.7		
$RSD'$ (%)	10			6.8			3.9		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.8			5.9			9.3		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	1.6			11.3			18.1		
碳酸盐 体系	低浓度			中浓度			高浓度		
	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
7	5.14	0.35	6.8	48.2	0.7	1.4	147.9	1.7	1.2
8	4.88	0.43	8.8	52.0	0.8	1.5	148.3	0.6	0.4
9	5.36	0.52	9.7	48.4	1.6	3.3	144.2	0.8	0.6
10	4.93	0.12	2.4	52.0	0.7	1.3	153.1	2.4	1.6
11	4.96	0.21	4.2	49.0	1.4	2.9	150.9	1.9	1.3
12	5.78	0.06	1.1	52.4	1.2	2.3	169.1	4.1	2.4
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	5.18			50.3			152.2		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.34			2.0			8.8		
$RSD'$ (%)	6.7			4.0			5.8		

重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.9	3.1	6.3
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	1.3	6.3	25.3

表 A. 2-4-3 乙二酸精密度测试数据汇总表（空白样品加标）

氢氧根体系	低浓度			中浓度			高浓度		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
1	5.44	0.03	0.6	45.1	2.3	5.1	136.9	5.3	3.8
2	5.53	0.20	3.6	52.9	0.8	1.5	154.2	1.9	1.2
3	5.68	0.15	2.7	49.7	0.9	1.9	154.5	0.8	0.5
4	5.14	0.43	8.4	51.8	1.3	2.5	149.0	0.7	0.5
5	3.85	0.19	5.0	49.6	1.8	3.6	145.7	0.8	0.5
6	5.30	0.29	5.5	49.7	0.6	1.1	158.8	1.0	0.7
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	5.16			49.8			149.8		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.67			2.7			7.8		
$RSD'$ (%)	13			5.4			5.2		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.7			4.0			6.7		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	2.0			8.3			22.8		
碳酸盐体系	低浓度			中浓度			高浓度		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
7	6.12	0.41	6.7	49.4	0.6	1.3	152.4	0.5	0.3
8	4.06	0.14	3.5	45.7	0.5	1.1	146.6	0.6	0.4
9	5.46	0.25	4.7	51.7	0.5	0.9	152.7	2.6	1.7
10	4.82	0.11	2.3	51.6	0.8	1.5	151.2	0.6	0.4
11	4.63	0.28	6.0	45.9	0.8	1.7	147.4	2.2	1.5
12	5.44	0.13	2.4	52.0	1.0	1.9	165.2	1.9	1.1
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	5.09			49.4			152.6		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.73			2.9			6.7		
$RSD'$ (%)	14			5.9			4.4		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.7			2.0			4.6		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	2.1			8.4			19.2		

小结：6家实验室对低、中、高3种统一浓度（甲酸加标量分别为2.5  $\mu\text{g}$ 、25  $\mu\text{g}$ 、75  $\mu\text{g}$ ，乙酸和乙二酸加标量分别为5.0  $\mu\text{g}$ 、50  $\mu\text{g}$ 、150  $\mu\text{g}$ ；按采样体积为144  $\text{m}^3$ （实际状态）折算甲酸浓度分别为0.017  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.174  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.521  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，乙酸和乙二酸浓度分别为0.035  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.347  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）空白加标样品进行了6次平行测定，氢氧根体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸0.2%~11%、乙酸0.4%~11%、乙二酸0.5%~8.4%；碳酸盐体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸0.4%~8.4%、乙酸0.4%~9.7%、乙二酸0.3%~6.7%；氢氧根体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸4.2%~15%、乙酸3.9%~10%、乙二酸5.2%~13%；碳酸盐体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸11%~20%、乙酸4.0%~6.7%、乙二酸4.4%~14%。

氢氧根体系重复性限范围分别为：甲酸0.4  $\mu\text{g}$ ~4.6  $\mu\text{g}$ 、乙酸0.8  $\mu\text{g}$ ~9.3  $\mu\text{g}$ 、乙二酸0.7  $\mu\text{g}$ ~6.7  $\mu\text{g}$ ；碳酸盐体系重复性限范围分别为：甲酸0.4  $\mu\text{g}$ ~3.1  $\mu\text{g}$ 、乙酸0.9  $\mu\text{g}$ ~6.3  $\mu\text{g}$ 、



乙二酸 0.7  $\mu\text{g}$ ~4.6  $\mu\text{g}$ ; 氢氧根体系再现性限范围分别为: 甲酸 1.1  $\mu\text{g}$ ~9.7  $\mu\text{g}$ 、乙酸 1.6  $\mu\text{g}$ ~18.1  $\mu\text{g}$ 、乙二酸 2.0  $\mu\text{g}$ ~22.8  $\mu\text{g}$ ; 碳酸盐体系再现性限范围分别为: 甲酸 1.4  $\mu\text{g/L}$ ~23.9  $\mu\text{g/L}$ 、乙酸 1.3  $\mu\text{g}$ ~25.3  $\mu\text{g}$ 、乙二酸 2.1  $\mu\text{g}$ ~19.2  $\mu\text{g}$ 。当采样体积为 144  $\text{m}^3$  (实际状态), 提取液体积为 100 ml, 进样体积为 200  $\mu\text{l}$  时, 氢氧根体系重复性限范围分别为: 甲酸 0.003  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.032  $\mu\text{g/m}^3$ 、乙酸 0.006  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.065  $\mu\text{g/m}^3$ 、乙二酸 0.005  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.047  $\mu\text{g/m}^3$ ; 碳酸盐体系重复性限范围分别为: 甲酸 0.003  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.022  $\mu\text{g/m}^3$ 、乙酸 0.006  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.044  $\mu\text{g/m}^3$ 、乙二酸 0.005  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.032  $\mu\text{g/m}^3$ ; 氢氧根体系再现性限范围分别为: 甲酸 0.008  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.067  $\mu\text{g/m}^3$ 、乙酸 0.011  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.126  $\mu\text{g/m}^3$ 、乙二酸 0.014  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.158  $\mu\text{g/m}^3$ ; 碳酸盐体系再现性限范围分别为: 甲酸 0.010  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.166  $\mu\text{g/m}^3$ 、乙酸 0.009  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.176  $\mu\text{g/m}^3$ 、乙二酸 0.015  $\mu\text{g/m}^3$ ~0.133  $\mu\text{g/m}^3$ 。

表 A. 2-4-4 甲酸精密度测试数据汇总表 (实际样品加标)

氢氧根体系	低浓度			高浓度		
	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
1	0.903	0.01	1.1	23.2	2.5	11
2	1.48	0.10	6.8	27.5	0.9	3.3
3	1.20	0.09	7.5	25.7	0.1	0.4
4	1.32	0.20	15	25.6	2.0	7.8
5	1.11	0.03	2.2	25.3	0.2	0.8
6	1.26	0.14	11	25.0	1.6	6.4
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	1.21			25.4		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.20			1.4		
$RSD'$ (%)	17			5.5		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.3			4.2		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	0.6			5.5		
碳酸盐体系	低浓度			高浓度		
	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
7	1.35	0.22	16	25.6	2.3	9.0
8	0.985	0.04	4.1	24.8	0.3	1.2
9	1.27	0.09	7.1	26.5	0.2	0.8
10	1.12	0.06	5.4	24.9	1.0	4.0
11	1.16	0.14	12	24.5	0.7	2.9
12	1.30	0.06	4.6	30.1	1.7	5.6
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	1.20			26.1		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.14			2.1		
$RSD'$ (%)	12			8.0		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.3			3.6		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	0.5			6.7		

表 A. 2-4-5 乙酸精密密度测试数据汇总表 (实际样品加标)

氢氧根 体系	低浓度			高浓度		
	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
1	2.17	0.11	5.1	46.6	7.1	15
2	2.19	0.07	3.2	46.3	1.0	2.2
3	2.50	0.08	3.2	48.7	1.4	2.9
4	2.38	0.22	9.3	52.9	3.3	6.2
5	2.45	0.07	2.9	47.7	0.3	0.6
6	2.79	0.21	7.7	49.9	6.1	12
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	2.41			48.7		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.23			2.5		
$RSD'$ (%)	9.5			5.1		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.4			11.5		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	0.7			12.6		
碳酸盐 体系	低浓度			高浓度		
	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
7	2.58	0.40	16	50.4	2.5	5.0
8	2.72	0.08	2.9	50.5	1.2	2.4
9	2.68	0.06	2.2	52.1	0.5	1.0
10	2.84	0.12	4.2	47.1	2.1	4.5
11	2.44	0.17	7.0	47.5	1.4	2.9
12	2.76	0.09	3.3	49.9	5.0	10
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	2.67			49.6		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.14			1.9		
$RSD'$ (%)	5.2			3.8		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.5			7.2		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	0.6			8.5		

表 A. 2-4-6 乙二酸精密密度测试数据汇总表 (实际样品加标)

氢氧根 体系	低浓度			高浓度		
	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)
1	2.72	0.01	0.4	44.7	5.3	12
2	2.90	0.09	3.1	54.3	1.8	3.3
3	2.59	0.07	2.7	50.8	0.2	0.4
4	2.48	0.29	12	50.4	4.1	8.1
5	2.06	0.11	5.3	51.2	0.6	1.2
6	2.33	0.50	21	50.4	2.8	5.6
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	2.51			50.3		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.30			3.1		
$RSD'$ (%)	12			6.2		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.7			8.6		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	1.0			11.7		
碳酸盐 体系	低浓度			高浓度		
	$x_i$	$s_i$ ( $\mu\text{g}$ )	$RSD_i$ (%)	$x_i$	$s_i$	$RSD_i$ (%)

	( $\mu\text{g}$ )			( $\mu\text{g}$ )	( $\mu\text{g}$ )	
7	2.44	0.23	9.4	53.8	0.8	1.5
8	2.18	0.02	0.9	50.2	0.4	0.8
9	2.61	0.11	4.2	50.8	1.3	2.6
10	2.43	0.34	14	50.3	1.6	3.2
11	2.38	0.21	8.8	47.4	0.4	0.8
12	2.75	0.06	2.2	55.4	4.8	8.7
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	2.46			51.3		
$S'$ ( $\mu\text{g}$ )	0.20			2.9		
$RSD'$ (%)	8.1			5.7		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	0.5			6.1		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	0.7			9.7		

小结：6家实验室对低、高2种统一加标浓度（甲酸加标量分别为1.25  $\mu\text{g}$ 、25.0  $\mu\text{g}$ ，乙酸和乙二酸加标量分别为2.5  $\mu\text{g}$ 、50.0  $\mu\text{g}$ ，按采样体积为144  $\text{m}^3$ （实际状态）折算甲酸浓度分别为0.009  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.174  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，乙酸和乙二酸浓度分别为0.017  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.347  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）实际样品进行了6次平行测定，氢氧根体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸0.4%~15%、乙酸0.6%~15%、乙二酸0.4%~21%；碳酸盐体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸0.8%~16%、乙酸1.0%~16%、乙二酸0.8%~14%；氢氧根体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸5.5%~17%、乙酸5.1%~9.5%、乙二酸6.2%~12%；碳酸盐体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸8.0%~12%、乙酸3.8%~5.2%、乙二酸5.7%~8.1%。

氢氧根体系重复性限范围分别为：甲酸0.3  $\mu\text{g}$ ~4.2  $\mu\text{g}$ 、乙酸0.4  $\mu\text{g}$ ~11.5  $\mu\text{g}$ 、乙二酸0.7  $\mu\text{g}$ ~8.6  $\mu\text{g}$ ；碳酸盐体系重复性限范围分别为：甲酸0.3  $\mu\text{g}$ ~3.6  $\mu\text{g}$ 、乙酸0.5  $\mu\text{g}$ ~7.2  $\mu\text{g}$ 、乙二酸0.5  $\mu\text{g}$ ~6.1  $\mu\text{g}$ ；氢氧根体系再现性限范围分别为：甲酸0.6  $\mu\text{g}$ ~5.5  $\mu\text{g}$ 、乙酸0.7  $\mu\text{g}$ ~12.6  $\mu\text{g}$ 、乙二酸1.0  $\mu\text{g}$ ~11.7  $\mu\text{g}$ ；碳酸盐体系再现性限范围分别为：甲酸0.5  $\mu\text{g}$ ~6.7  $\mu\text{g}$ 、乙酸0.6  $\mu\text{g}$ ~8.5  $\mu\text{g}$ 、乙二酸0.7  $\mu\text{g}$ ~9.7  $\mu\text{g}$ 。当采样体积为144  $\text{m}^3$ （实际状态），提取液体积为100 ml，进样体积为200  $\mu\text{l}$ 时，氢氧根体系重复性限范围分别为：甲酸0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.029  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙酸0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.080  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙二酸0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.060  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；碳酸盐体系重复性限范围分别为：甲酸0.002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.025  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙酸0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.050  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙二酸0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.042  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；氢氧根体系再现性限范围分别为：甲酸0.004  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.038  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙酸0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.088  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙二酸0.007  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.081  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；碳酸盐体系再现性限范围分别为：甲酸0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.047  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙酸0.004  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.059  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙二酸0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.067  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

#### A.2.5 方法正确度测试数据汇总

表 A.2-5 方法正确度测试数据汇总表

实验室编号	氢氧根体系——低浓度加标实际样		
	甲酸	乙酸	乙二酸
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	72.2	86.8	109
2	118	87.6	116

3	96.0	100	104
4	106	95.2	99.2
5	88.8	98.0	82.4
6	101	112	93.2
$\bar{P}$ (%)	97.0	96.6	101
$S_{\bar{P}}$ (%)	15.6	9.3	11.9
加标回收率最终值 (%)	97.0±31.2	96.6±18.6	101±23.8
实验室编号	氢氧根体系——高浓度加标实际样		
	甲酸	乙酸	乙二酸
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	92.8	93.2	89.4
2	110	92.6	109
3	103	97.4	102
4	102	106	101
5	101	95.4	102
6	100	99.8	101
$\bar{P}$ (%)	101	97.4	101
$S_{\bar{P}}$ (%)	5.5	5.0	6.3
加标回收率最终值 (%)	101±11.0	97.4±10.0	101±12.6
实验室编号	碳酸盐体系——低浓度加标实际样		
	甲酸	乙酸	乙二酸
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
7	108	103	97.6
8	78.8	109	87.2
9	102	107	104
10	89.6	114	97.2
11	92.8	97.6	95.2
12	104	110	110
$\bar{P}$ (%)	95.9	107	98.5
$S_{\bar{P}}$ (%)	10.9	5.8	7.8
加标回收率最终值 (%)	95.9±21.8	107±11.6	98.5±15.6
实验室编号	碳酸盐体系——高浓度加标实际样		
	甲酸	乙酸	乙二酸
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
7	102	101	108
8	99.2	101	100
9	106	104	102
10	99.6	94.2	101
11	98.0	95.0	94.8
12	120	99.8	111
$\bar{P}$ (%)	104	99.2	103
$S_{\bar{P}}$ (%)	8.3	3.8	5.8
加标回收率最终值 (%)	104±16.6	99.2±7.6	103±11.6

小结：两体系各6家实验室对低高2种浓度样品（浓度范围为：甲酸ND~0.218  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙酸ND~0.417  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙二酸ND~0.415  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）进行了6次平行加标测定，加标量为统一规定值（甲酸加标量为1.25  $\mu\text{g}$ 、25  $\mu\text{g}$ ，乙酸和乙二酸加标量分别均为2.5  $\mu\text{g}$ 、50  $\mu\text{g}$ ），氢氧根体系加标回收率范围分别为：甲酸72.2%~118%、乙酸86.8%~112%、乙二酸82.4%~116%，低水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为97.0% $\pm$ 31.2%、96.6% $\pm$ 18.6%、101% $\pm$ 23.8%，高水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为101% $\pm$ 11.0%、97.4% $\pm$ 10.0%、101% $\pm$ 12.6%。碳酸盐体系加标回收率范围分别为：甲酸78.8%~120%、乙酸94.2%~114%、乙二酸87.2%~111%，低水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为95.9% $\pm$ 21.8%、107% $\pm$ 11.6%、98.5% $\pm$ 15.6%，高水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为104% $\pm$ 16.6%、99.2% $\pm$ 7.6%、103% $\pm$ 11.6%。

### A.3 方法验证结论

#### （1）方法检出限

环境空气颗粒物滤膜样品，当采样体积为144  $\text{m}^3$ （实际状态），提取液体积为100 ml，进样体积为200  $\mu\text{l}$ 时，6个实验室测定甲酸、乙酸、乙二酸的方法检出限最大值分别为0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限分别为0.024  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。见表A.3-1。

#### （2）精密度

两体系各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次平行测定，氢氧根体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸0.2%~11%、乙酸0.4%~11%、乙二酸0.5%~8.4%；碳酸盐体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸0.4%~8.4%、乙酸0.4%~9.7%、乙二酸0.3%~6.7%；氢氧根体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸4.2%~15%、乙酸3.9%~10%、乙二酸5.2%~13%；碳酸盐体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸11%~20%、乙酸4.0%~6.7%、乙二酸4.4%~14%。

当采样体积为144  $\text{m}^3$ （实际状态），提取液体积为100 ml，进样体积为200  $\mu\text{l}$ 时，氢氧根体系重复性限范围分别为：甲酸0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.032  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙酸0.006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.065  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙二酸0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.047  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；碳酸盐体系重复性限范围分别为：甲酸0.003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.022  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙酸0.007  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.044  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙二酸0.005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.032  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；氢氧根体系再现性限范围分别为：甲酸0.008  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.067  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙酸0.011  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.126  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙二酸0.014  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.158  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；碳酸盐体系再现性限范围分别为：甲酸0.010  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.166  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙酸0.009  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.176  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙二酸0.015  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.133  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。见表A.3-2。

两体系各6家实验室对低高2种浓度实际样品分别进行了6次平行加标测定，加标量为高低两个统一规定值，氢氧根体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸0.4%~15%、乙酸0.6%~15%、乙二酸0.4%~21%；碳酸盐体系实验室内相对标准偏差范围分别为：甲酸0.8%~16%、乙酸1.0%~16%、乙二酸0.8%~14%；氢氧根体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸5.5%~17%、乙酸5.1%~9.5%、乙二酸6.2%~12%；碳酸盐体系实验室间相对标准偏差范围分别为：甲酸8.0%~12%、乙酸3.8%~5.2%、乙二酸5.7%~8.1%。

当采样体积为 144 m<sup>3</sup>（实际状态），提取液体积为 100 ml，进样体积为 200 μl 时，氢氧根体系重复性限范围分别为：甲酸 0.002 μg/m<sup>3</sup>~0.029 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.003 μg/m<sup>3</sup>~0.080 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.005 μg/m<sup>3</sup>~0.060 μg/m<sup>3</sup>；碳酸盐体系重复性限范围分别为：甲酸 0.002 μg/m<sup>3</sup>~0.025 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.004 μg/m<sup>3</sup>~0.050 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.004 μg/m<sup>3</sup>~0.042 μg/m<sup>3</sup>；氢氧根体系再现性限范围分别为：甲酸 0.004 μg/m<sup>3</sup>~0.038 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.005 μg/m<sup>3</sup>~0.088 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.007 μg/m<sup>3</sup>~0.081 μg/m<sup>3</sup>；碳酸盐体系再现性限范围分别为：甲酸 0.003 μg/m<sup>3</sup>~0.047 μg/m<sup>3</sup>、乙酸 0.004 μg/m<sup>3</sup>~0.059 μg/m<sup>3</sup>、乙二酸 0.005 μg/m<sup>3</sup>~0.067 μg/m<sup>3</sup>。见表 A.3-3。

### (3) 正确度

两体系各6家实验室对低高2种浓度实际样品分别进行了6次平行加标测定，氢氧根体系加标回收率范围分别为：甲酸72.2%~118%、乙酸86.8%~112%、乙二酸82.4%~116%，低水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为97.0%±31.2%、96.6%±18.6%、101%±23.8%，高水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为101%±11.0%、97.4%±10.0%、101%±12.6%。碳酸盐体系加标回收率范围分别为：甲酸78.8%~120%、乙酸94.2%~114%、乙二酸87.2%~111%，低水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为95.9%±21.8%、107%±11.6%、98.5%±15.6%，高水平浓度甲酸、乙酸、乙二酸加标回收率最终值分别为104%±16.6%、99.2%±7.6%、103%±11.6%。见表A.3-4。

表 A. 3-1 方法检出限和测定下限

有机酸名称	环境空气			无组织排放监控点空气		
	最低检出量 (μg)	检出限 (μg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (μg/m <sup>3</sup> )	最低检出量 (μg)	检出限 (μg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (μg/m <sup>3</sup> )
甲酸	0.8	0.006	0.024	0.8	0.2	0.8
乙酸	1.9	0.02	0.08	1.9	0.4	1.6
乙二酸	1.5	0.02	0.08	1.5	0.3	1.2

表 A. 3-2 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

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)
	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 A. 3-3 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)	加标含量 (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

淋洗液 类型	目标化 合物名 称	精密度						
		含量 ( $\mu\text{g}$ )	加标含量 ( $\mu\text{g}$ )	回收量总 均值 ( $\mu\text{g}$ )	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ( $\mu\text{g}$ )	再现性限 ( $\mu\text{g}$ )
		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 A. 3-4 方法的正确度

淋洗液 类型	目标化 合物名 称	正确度			
		含量 ( $\mu\text{g}$ )	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	加标回收率 $P_i$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
氢氧根 体系	甲酸	ND~3.76	1.25	72.2~118	97.0 $\pm$ 31.2
		20.7~29.3	25.0	92.8~110	101 $\pm$ 11.0
	乙酸	ND~4.32	2.50	86.8~112	96.6 $\pm$ 18.6
		49.6~57.9	50.0	92.6~106	97.4 $\pm$ 10.0
	乙二酸	ND~8.95	2.50	82.4~116	101 $\pm$ 23.8
		40.8~54.3	50.0	89.4~109	101 $\pm$ 12.6
碳酸盐 体系	甲酸	ND~4.44	1.25	78.8~104	95.9 $\pm$ 21.8
		21.3~31.4	25.0	98.0~120	104 $\pm$ 16.6
	乙酸	ND~4.23	2.50	97.6~114	107 $\pm$ 11.6
		52.8~60.1	50.0	94.2~104	99.2 $\pm$ 7.6
	乙二酸	ND~9.35	2.50	87.2~110	98.5 $\pm$ 15.6
		45.7~59.8	50.0	94.8~111	103 $\pm$ 11.6

注：ND 表示样品中目标化合物测定值低于方法检出限。