

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1004-2018

---

## 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

**Ambient air—Determination of organic acids (acetate, formate and  
oxalate) in precipitation—Ion chromatography**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2018-12-26 发布

2019-06-01 实施

---

生态环境部 发布

# 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	5
13 注意事项.....	5
附录 A（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	6
附录 B（资料性附录） 氢氧根淋洗液体系的参考条件.....	8

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范降水中有有机酸（乙酸、甲酸和草酸）的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定降水中有有机酸（乙酸、甲酸和草酸）的离子色谱法。

本标准的附录A和附录B为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站。

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

本标准生态环境部2018年12月26日批准。

本标准自2019年6月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 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

警告：实验中使用的氢氧化钠等化学试剂具有强烈的腐蚀性，甲酸和乙酸标准物质具有挥发性，试剂配制过程应在通风橱内进行；操作时应按照要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

### 1 适用范围

本标准规定了测定降水中有有机酸（乙酸、甲酸和草酸）的离子色谱法。

本标准适用于降水中 3 种有机酸（乙酸、甲酸和草酸）的测定。

当进样体积为 200  $\mu\text{l}$  时，乙酸、甲酸和草酸的方法检出限分别为 0.005 mg/L、0.004 mg/L 和 0.005 mg/L，测定下限分别为 0.020 mg/L、0.016 mg/L 和 0.020 mg/L。

### 2 规范性引用文件

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

GB 13580.2 大气降水样品的采集与保存

HJ/T 165 酸沉降监测技术规范

### 3 方法原理

降水样品中的目标化合物随淋洗液进入离子色谱柱分离，经电导检测器检测后，根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。

### 4 干扰和消除

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。

### 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为不含目标化合物，且电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ （25 $^{\circ}\text{C}$ ）的去离子水。

5.1 氢氧化钠（NaOH）。

5.2 碳酸钠（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）。

使用前应于 105℃ ± 5℃ 烘干 2 h，置于干燥器内保存。

### 5.3 碳酸氢钠 (NaHCO<sub>3</sub>)。

使用前需在干燥器中平衡 24 h。

### 5.4 乙酸： $w(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \geq 99.5\%$ 。

### 5.5 甲酸： $w(\text{CH}_2\text{O}_2) \geq 99.6\%$ 。

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

### 5.7 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/L}$ 。

称取 1 g 氢氧化钠 (5.1)，用水溶解至 25 ml。

### 5.8 乙酸标准贮备液： $\rho(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 0.950 ml 乙酸 (5.4)，溶于少量水后移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，转移至试剂瓶中，4℃ 以下冷藏，可保存两个月。亦可购买市售有证标准溶液。

### 5.9 甲酸标准贮备液： $\rho(\text{CH}_2\text{O}_2) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 0.820 ml 甲酸 (5.5)，溶于少量水后移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，转移至试剂瓶中，4℃ 以下冷藏，可保存两个月。亦可购买市售有证标准溶液。

### 5.10 草酸标准贮备液： $\rho(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.4187 g 无水草酸钠 (5.6)，溶于少量水后移入 250 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，转移至试剂瓶中，4℃ 以下冷藏，可保存两个月。亦可购买市售有证标准溶液。

### 5.11 混合标准使用液： $\rho(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 10.0 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{CH}_2\text{O}_2) = 5.00 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 1.00 ml 乙酸标准贮备液 (5.8)，0.500 ml 甲酸标准贮备液 (5.9) 和 1.00 ml 草酸标准贮备液 (5.10) 于 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，转移至试剂瓶中，4℃ 以下冷藏保存，可保存 7 d。

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

准确称取 0.8480 g 碳酸钠 (5.2) 和 0.2016 g 碳酸氢钠 (5.3)，溶于适量水后移入 2000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。

注：也可根据仪器型号及色谱柱说明书进行淋洗液的配制。

### 5.13 微孔滤膜：孔径 0.45 μm，材质为聚醚砜或亲水聚四氟乙烯（亲水 PTFE）。

## 6 仪器和设备

### 6.1 离子色谱仪：具电导检测器，抑制器。

6.2 阴离子色谱柱：长 250 mm，内径 4 mm，填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯或聚乙烯醇等，键合烷基季铵或烷醇基季铵等官能团，配相应阴离子保护柱。或其他等效色谱柱。

### 6.3 样品瓶：玻璃或聚乙烯等塑料材质。

### 6.4 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品采集

按照 GB 13580.2 和 HJ/T 165 的相关规定用进行样品采集。采集的样品经微孔滤膜(5.13)过滤后转移至样品瓶 (6.3)。

### 7.2 样品保存

样品于 4℃ 以下冷藏密封保存, 2 d 内测定, 若用氢氧化钠溶液 (5.7) 调节 pH 至 8~10, 可在 7 d 内测定。

注: 雪水等固态降水样品应待其自然融化后再过滤取样, 不得在其完全融化前取部分样品进行测定。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

阴离子色谱柱 (6.2), 柱温: 30℃。碳酸盐淋洗液 (5.12), 流速: 1.0 ml/min, 进样体积: 200 μl, 电导池温度: 30℃。

### 8.2 标准曲线的建立

分别准确移取 0 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml 混合标准使用液 (5.11) 于一组 100 ml 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 混匀。标准系列参考质量浓度见表 1。按照仪器参考条件 (8.1), 由低浓度到高浓度依次测定。以目标化合物的质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 峰面积或峰高为纵坐标, 建立标准曲线。

注: 可根据被测样品中目标离子的浓度水平选择合适的标准系列浓度范围。

表 1 标准系列参考质量浓度

单位: mg/L

目标化合物名称	1	2	3	4	5	6
乙酸	0	0.050	0.100	0.500	1.00	2.00
甲酸	0	0.025	0.050	0.250	0.500	1.00
草酸	0	0.050	0.100	0.500	1.00	2.00

### 8.3 样品测定

按照与标准曲线的建立 (8.2) 相同的条件和步骤, 进行样品的测定。如果样品浓度高于标准曲线最高点, 也可将样品稀释后测定, 同时记录稀释倍数  $D$ 。

## 8.4 空白试验

以实验用水代替样品，按照与样品测定（8.3）相同的条件和步骤进行空白样品的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间定性。在本标准参考条件下，三种有机酸混合标准溶液的离子色谱图见图 1。

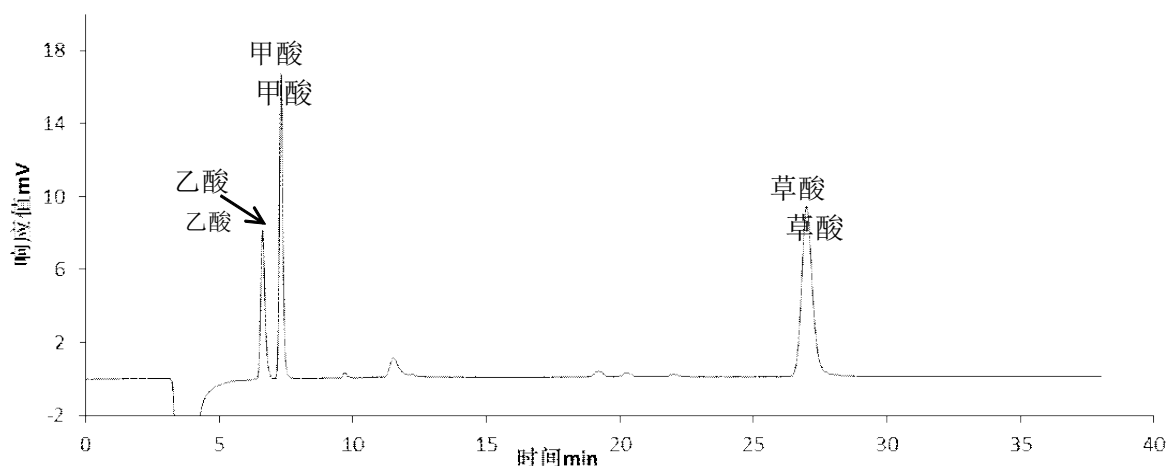


图 1 三种有机酸的离子色谱图（ $\rho=0.500\text{ mg/L}$ ）

### 9.2 结果计算

样品中目标化合物（乙酸、甲酸和草酸）的质量浓度（mg/L），按照公式（1）进行计算：

$$\rho_i = \rho_{is} \times D \quad (1)$$

式中： $\rho_i$ ——样品中第  $i$  种有机酸的质量浓度，mg/L；

$\rho_{is}$ ——由标准曲线得到的第  $i$  种有机酸的质量浓度，mg/L；

$D$ ——样品的稀释倍数。

### 9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6 个实验室对含乙酸和草酸浓度为 0.020 mg/L、0.100 mg/L、1.00 mg/L，甲酸浓度为 0.010 mg/L、0.050 mg/L、0.500 mg/L 的三种标准溶液进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为 0.1%~15%；实验室间相对标准偏差为 2.4%~20%；重复性限为 0.004 mg/L~0.089 mg/L；再现性限为 0.001 mg/L~0.11 mg/L。

6 个实验室对含乙酸、甲酸和草酸浓度为 ND~0.739 mg/L 的降水样品进行了 6 次重复加标测定，3 种有机酸加标浓度均为 0.020 mg/L 和 0.200 mg/L：实验室内相对标准偏差分别为 0.7%~29%；实验室间相对标准偏差为 7.5%~14%；重复性限为 0.007 mg/L~0.028 mg/L；再现性限为 0.010 mg/L~0.051 mg/L。

方法精密度具体测试结果参见附录 A 中的表 A.1 和表 A.2。

### 10.2 准确度

6 个实验室对含乙酸、甲酸和草酸浓度为 ND~0.739 mg/L 的降水样品进行了 6 次重复加标测定，三种有机酸加标浓度均为 0.020 mg/L 和 0.200 mg/L：加标回收率为 80.0%~119%。

方法准确度具体测试结果参见附录 A 中的表 A.3。

## 11 质量保证和质量控制

11.1 分析样品前应首先进行空白试验。每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）应至少做 1 个空白样品分析。空白样品中的目标化合物含量应低于方法检出限。

11.2 采用至少 6 个浓度点的标准系列（含零浓度点）建立标准曲线，曲线的相关系数应≥0.999。每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）应同时测定标准曲线。

11.3 每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）应至少测定一个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应≤30%。

11.4 每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）应至少做 1 个加标回收测定，加标回收率应控制在 80%~120%之间。

## 12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，做好标识，分类管理和处置。

## 13 注意事项

13.1 若使用具备梯度淋洗条件的离子色谱仪，也可选用氢氧根淋洗液体系。淋洗液条件和色谱图参见附录 B。

13.2 样品中金属离子浓度较高会影响色谱柱使用寿命，可用离子净化柱（Ag/Na 柱）处理减少其影响。Ag/Na 柱使用前需按照使用说明书进行活化。



附录 A  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

6 个实验室测定的精密度和准确度数据汇总见表 A.1、A.2 和 A.3。

表 A.1 方法的精密度 (空白样品加标)

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	平均值 (mg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
乙酸	0.020	0.022	2.4~12	19	0.023	0.051
	0.100	0.102	0.7~6.9	15	0.025	0.052
	1.00	1.00	0.1~4.3	3.2	0.060	0.11
甲酸	0.010	0.012	4.8~15	20	0.004	0.008
	0.050	0.048	1.1~3.5	5.9	0.004	0.001
	0.500	0.485	0.2~2.6	4.9	0.021	0.076
草酸	0.020	0.022	2.0~11	13	0.089	0.009
	0.100	0.096	1.0~5.0	2.4	0.008	0.010
	1.00	1.01	0.5~1.7	2.8	0.027	0.089

表 A.2 方法的精密度 (实际样品加标)

目标化合物名称	原始浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	总均值 (mg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
乙酸	ND~	0.020	0.021	2.5~13	13	0.007	0.010
	0.739	0.200	0.206	0.5~9.7	7.8	0.028	0.051
甲酸	ND~	0.020	0.020	3.3~21	14	0.008	0.010
	0.700	0.200	0.190	0.7~8.8	7.5	0.022	0.045
草酸	ND~	0.020	0.020	3.0~29	12	0.008	0.010
	0.107	0.200	0.185	0.6~5.2	8.5	0.014	0.046

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 方法的准确度（实际样品加标）

目标化合物名称	原始浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 $\bar{P}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
乙酸	ND~0.739	0.020	80.0~119	103±24.4
		0.200	89.1~115	102±14.2
甲酸	ND~0.700	0.020	82.7~119	95.9±18.0
		0.200	85.9~104	96.0±11.8
草酸	ND~0.107	0.020	86.8~115	101±21.4
		0.200	80.2~101	94.4±13.0

注：ND 表示样品中目标化合物测定值低于方法检出限。

附录 B  
(资料性附录)  
氢氧根淋洗液体系的参考条件

参考色谱条件：梯度淋洗条件是：0 min~6 min 时， $c(\text{OH}^-)$  为 1 mmol/L；6 min~15 min 时， $c(\text{OH}^-)$  由 1 mmol/L 升至 8 mmol/L；15 min~45 min 时， $c(\text{OH}^-)$  由 8 mmol/L 升至 20 mmol/L；45.1 min~55 min 时， $c(\text{OH}^-)$  为 1 mmol/L。淋洗液流速 1.0 ml/min。进样体积：200  $\mu\text{l}$ 。柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ 。电导池温度：30 $^{\circ}\text{C}$ 。色谱图见图 B.1。

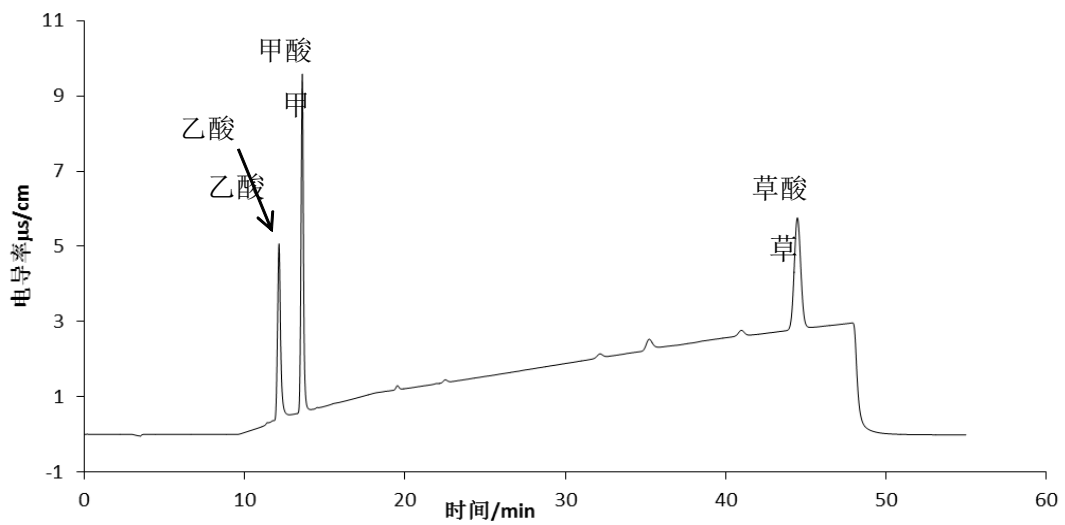


图 B.1 氢氧根淋洗体系三种有机酸的离子色谱图 ( $\rho=1.00 \text{ mg/L}$ )