

附件 13

《环境空气 降水中有机酸（甲酸、乙酸、
草酸）的测定 离子色谱法（征求意见稿）》

编制说明

《环境空气 降水中有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的测定 离子色谱法》

标准编制组

二〇一七年九月

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.....	3
2.1 有机酸的环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	5
3 国内外相关分析方法研究.....	6
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.2 国内相关分析方法研究.....	7
3.3 与本标准的关系.....	10
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	10
4.1 标准修订的基本原则.....	10
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	11
4.3 标准修订的技术路线.....	11
5 方法研究报告.....	12
5.1 方法研究的目标.....	12
5.2 方法原理.....	12
5.3 试剂和材料.....	13
5.4 仪器和设备.....	13
5.5 样品.....	16
5.6 分析步骤.....	17
5.7 结果计算与表示.....	22
5.8 质量控制和质量保证.....	22
5.9 注意事项.....	22
6 方法验证.....	23
6.1 方法验证方案.....	23
6.2 方法验证过程.....	24
6.3 方法验证数据的取舍.....	25
6.4 方法验证结论.....	25
7 与开题报告的差异说明.....	26
8 标准实施建议.....	26
9 参考文献.....	26
附 1：方法验证报告.....	29

《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》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据 2008 年国家环境保护总局制订的年度环境保护标准制修订项目计划，新疆生产建设兵团环境监测中心站（以下简称“兵团站”）承担了《环境空气 降水中有有机酸的测定 离子色谱法》的标准制订工作，项目统一编号为 853。

兵团站于 2010 年完成了标准的开题论证，经环境保护部科技标准司批准，该标准的制订工作于 2015 年 5 月移交中国环境监测总站（以下简称“总站”），由总站承担并完成方法研究、组织验证等相关工作。

1.2 工作过程

1.2.1 兵团站的工作过程

2008 年接到标准制订任务后，兵团站组织成立了标准方法编制组（以下简称编制组）。编制组检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对现有分析方法和监测工作需求进行调研，提出工作方案和技术路线。2010 年 10 月 17 日，环境保护部科技标准司在乌鲁木齐组织召开了该标准的开题论证会。

2015 年经环境保护部科技标准司批准，该标准的制订工作移交总站，由总站承担并完成方法研究、组织验证等相关工作。

1.2.2 总站的工作过程

1.2.2.1 成立标准编制小组

2015 年 5 月接到标准制订任务后，总站立即组织成立了标准方法编制组。小组成员由多年从事环境监测分析工作的高级工程师及工程师组成。

1.2.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

编制组检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对现有分析方法和监测工作需求进行调研，提出工作方案和技术路线。此外，根据已有的实验数据，结合现有仪器水平及

实际工作情况，确定了本标准制订的相关技术参数指标。

1.2.2.3 开题论证，制定标准制定的技术路线

2010年10月17日，环境保护部科技标准司在乌鲁木齐组织召开了该标准的开题论证会。与会专家标准的开题报告和方法草案进行质询和讨论，按照专家论证意见，标准名称由原来的《环境空气 降水中有机酸的测定 离子色谱法》改为《大气降水 甲酸根和乙酸根的测定 离子色谱法》。

2015年11月17日~18日，由环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准的技术研讨会，与会专家通过质询、讨论，认为本标准定位准确，适用范围合理，主要内容及编制标准的技术路线可行，同时提出具体修改意见。论证意见主要有：①标准名称确定为《环境空气 降水中有机酸的测定 离子色谱法》；②补充环境空气降水中有机酸种类、含量研究的相关调研结果，目标化合物主要包括甲酸、乙酸、草酸；③细化保存和前处理的实验内容；④按照HJ168-2010的要求开展验证，验证时注意覆盖国内外的主流仪器，考虑采集不同地域且不少于2种样品；⑤完善技术路线的描述。

2016年9月28日，编制组在北京再次组织召开该标准的技术研讨会。专家委员会听取了标准征求意见稿（初稿）和编制说明内容介绍，形成具体修改意见和建议有：①标准名称建议修改为《环境空气 降水中有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的测定 离子色谱法》。②在编制说明中增加对国产仪器的调研和适用性分析。③在文本中增加氢氧根淋洗液体系的参考色谱条件。④根据样品采集与测试特点，提出有针对性的质量控制质量保证要求。

1.2.2.4 开展实验研究工作，组织方法验证

2015年11月至2016年8月，编制组根据研讨会确定的技术方案和论证意见，结合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），开展方法研究工作。编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展课题实验研究工作。优化方法各项技术参数和条件，确定具体的技术内容及检出限、测定下限、实验室内的精密度等方法特性指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。2016年7~9月组织6家有资质的实验室对方法进行验证，完成了方法验证报告的编写。

1.2.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2017年1月，编制组完成《环境空气 降水中有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的测定 离子色谱法》征求意见稿及编制说明的编制。

1.2.2.6 征求意见稿技术审查

2017年2月10日,由环境保护部环境监测司在北京组织召开了标准的征求意见稿技术审查会,与会专家通过质询、讨论,认为标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、对国内外相关标准及文献调研充分、技术路线可行。同时提出具体修改意见。论证意见主要有:①标准和文本的表述保持一致并进一步梳理规范性引用文件;②考虑增加离子色谱仪器结构示意图;③样品描述保持一致。专家组一致通过本标准征求意见稿的技术审查,建议按上述意见修改完善后公开征求意见。

按照专家意见,编制组对标准文本和编制说明进一步修改完善,形成征求意见稿和编制说明(含方法验证报告)。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 有机酸的环境危害

2.1.1 有机酸的理化性质

有机酸(Organic acids)是指分子结构中含有羧基(-COOH)的化合物,可用通式(Ar)R-COOH表示。有机酸多溶于水或乙醇,呈显著的酸性反应,难溶于其他有机溶剂,有挥发性或无。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个碳原子的有机酸为具有腐败气味的油状液体。二元有机酸和芳香酸都是结晶性固体。有机酸的沸点随着相对分子质量的增加而升高,且比相对分子质量相近的醇高^[1]。

甲酸(Formic acid, Methanoic acid)俗名蚁酸,化学式为CH₂O₂,存在于蜂类、蚁类等昆虫的分泌物中。甲酸是具有刺激性的无色液体,易溶于水,不溶于烃类,可混溶于醇。熔点为8.4℃,沸点为100.5℃,相对水的密度是1.22,具有很强的腐蚀性。

乙酸(Acetic Acid)是食醋的主要成分,俗名醋酸,化学式C₂H₄O₂,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,熔点16.7℃,沸点117.9℃,在温度低于16.5℃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^[2]。

草酸(Oxalic acid, Dicarboxylic acid)是最简单的二元羧酸,化学式C₂H₂O₄,常以盐的形式存在于草本植物中,又称乙二酸。草酸通常为含有2分子结晶水的无色结晶,易溶于水和乙醇,不溶于醚等有机溶剂;当加热到101℃~102℃时,草酸就失去结晶水成为无水草酸,无水草酸的熔点是189.5℃。草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。草酸有还原性，容易被氧化剂氧化成二氧化碳和水。

2.1.2 有机酸的环境危害及来源

大气降水中的硫酸盐、硝酸盐、氯化物以及少量的有机酸是大气的主要污染物和对流层化学转化的重要产物，这些水溶性的阴离子因其吸湿性影响云凝结核(CCN)的数量，从而对大气的质量、辐射平衡、降水酸度和人体健康，甚至对全球气候都会产生影响。除无机酸对酸雨的贡献外，有机酸尤其是低分子有机酸对酸雨的贡献也是不容小觑的。尽管有机酸酸性比无机酸弱，但它们对酸雨的形成、离子平衡以及对大气化学反应机制都有重要作用^[3]。研究表明有机酸约可贡献对流层总有机碳含量的 20%，主要包括甲酸、乙酸、草酸等低分子有机酸^[4]。甲酸、乙酸、草酸等有机酸作为电子给予体，可以改变 Fe(III)还原为 Fe(II)的速率，影响大气中的 Fe 和硫酸盐浓度。在边远地区和海洋，由于植物、藻类生长旺季在有阳光照射下会释放出异戊二烯、萜烯和 α -蒎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。在大中城市人为污染的甲醇、乙醇、乙醛及挥发性有机物也可经光化学氧化形成甲酸、乙酸^[4]。

有机酸对酸雨的贡献具有明显的空间特征，在城市地区，有机酸对降水自由酸度的贡献率为 16%~35%；而在非工业区和远离人类活动的偏远地区，有机酸可能成为降水的主要致酸成分，对酸度的贡献可高达 60%以上。有研究表明在我国长江三角洲背景区有机酸对降水酸度的贡献率达 80%~90%，在我国东南部地区的一些研究结果发现有机酸对降水酸度的贡献为 5%~66.3%。在无机酸含量较高的城市地区和工业污染地区，有机酸对降水酸度的影响约为 25%~45%。

有机酸对眼睛、皮肤均有刺激作用。甲酸有腐蚀性，能引起皮肤、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；乙酸吸入后对鼻、喉和呼吸道有刺激性，对眼有强烈刺激作用，皮肤接触轻者出现红斑，重者引起化学灼伤，误服浓乙酸，口腔和消化道可产生糜烂，重者可因休克而致死；草酸摄入后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，若在人体内遇上钙、锌，易生成草酸钙和草酸锌，引起结石。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前国内《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)和《环境空气质量标准》(GB3095-2012)均未见到有关降水中有机酸污染物浓度的限值说明。其他相关质量标准限值见表1。

《车间空气中乙酸卫生标准》(GB16233-1996)适用于生产和使用乙酸的各类企业的车间空气中,最高允许浓度 20 mg/m³。《车间空气中草酸卫生标准》(GB 16245-1996)适用于车间空气 最高 2 mg/m³,离子色谱法测定方法的检出限 0.1 mg/L。

表1 涉及有机酸的有关标准

标准	限值
《车间空气中乙酸卫生标准》(GB16233-1996)	20 mg/m ³
《车间空气中草酸卫生标准》(GB 16245-1996)	2 mg/m ³

国内尚未对大气降水中的有机酸设定标准限值,仅中国气象局起草制定的《酸雨观测规范》(GB/T 19117-2003),但该标准中只针对降水中 pH。

现行国内标准中没有针对降水中有机酸的测定方法。《空气和废气监测分析方法》(第四版)中提出了应用离子色谱法对降水中的甲酸和乙酸进行测定,但该方法未经国内多家实验室验证,只作为试用方法。2015年中国环境监测总站主编的《大气颗粒物来源解析实例汇编》中提到大气颗粒物中可溶性低分子有机酸的测定,所使用的方法是离子色谱法,这一方法的简便快捷成为目前有机酸测定的首选,但针对该方法的具体条件试验还比较少。此外,2012年由中国气象科学研究院起草和制定的《降水化学成分分析方法 甲酸和乙酸的离子色谱测定法》在网上发布了征求意见稿,公开向社会征求意见,但目前尚未正式发布,该标准在仪器测定参考条件、线性范围、检出限、精密度、准确度等方面的技术内容尚需进一步完善。因此很有必要系统研究离子色谱法测定有机酸的方法,为有机酸的监测工作提供技术支持,规范该项目的监测分析方法。

其他介质中关于有机酸测定的标准分析方法见表2。

表2 国内有机酸相关标准分析方法

标准号	标准名称	测定有机酸种类	测定方法	检出限
GB16233-1996	车间空气中乙酸卫生标准	乙酸	GC	7×10 ⁻² μg (进样量 2μL)
GB/T 5009.157-2003	食品中有机酸的测定	酒石酸、苹果酸、柠檬酸、丁二酸	HPLC	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

DL/T 954-2005	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	乙酸和甲酸	IC	——
---------------	---	-------	----	----

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

应用离子色谱法测定大气降水中有机的标准方法, 在 EPA 和 ISO 的体系中尚未查到。其他国家有有机酸分析测定的相关标准, 如俄罗斯国家标准 GOST R 53193- 2008, 采用毛细管电泳法分析测定葡萄酒中有机酸、防腐剂、甜味剂、咖啡因; 德国国家标准 DIN 38414-19-1999, 水、废水和淤泥的标准检验法-淤泥和沉积物 (S 组) 中蒸汽-挥发性有机酸含量的测定, 选用的方法是蒸馏滴定法, 测定的是挥发性有机酸的总量。

对于降水中有机的测定, 国外的相关文献中也有很多相关的研究, Chapman 等^[5]应用离子排斥色谱在美国威斯康辛州监测春季降雨, 31 个样品中有 30 个样品有甲酸和乙酸检出, 其中乙酸浓度范围在 0.43~56 $\mu\text{mol/L}$, 甲酸浓度范围在 0.83~33 $\mu\text{mol/L}$ 。Susanr 等^[6]依托伊利诺斯州水调查项目使用离子排斥色谱法对降水中的有机酸进行了测定。

表 3 国外有机酸分析测定的相关标准

标准号	标准名称	测定有机酸种类	来源
DIN 38414-19-1999	German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Sludge and sediments (group S) - Part 19: Determination of the steam- volatile organic acids (S19)	总挥发性有机酸	德国国家标准
GOST R53193-2008	葡萄酒中有机酸、防腐剂、甜味剂、咖啡因的毛细管电泳法分析	山梨酸、苯甲酸、乙酰磺磺酸	俄罗斯国家标准
OIV-MA-AS31 3-18	Determination of sorbic acid in wines by capillary electrophoresis	山梨酸	OIV (国际葡萄与葡萄酒组织)

3.2 国内相关分析方法研究

目前国家环境标准中没有有机酸的分析方法,进行快速灵敏的有机酸分析方法是大气及其沉降物酸化研究必不可少的环节。本标准采用常规离子色谱法主要是针对环境空气降水中乙酸、甲酸和草酸的测定。首先调研了降水中的有机酸的主要种类,如表4所示,国内研究者测定降水中有有机酸,其含量处于前三种的是甲酸、乙酸、草酸,故本方法拟选用离子色谱法测定大气降水中的甲酸、乙酸、草酸,通过优化实验条件,对该方法进行系统研究。

表4 国内环境空气降水中有有机酸种类、含量情况调研

介质	检出有机酸种类	浓度最高有机酸含量	有机酸来源	文献/标准来源
贵州安顺大气降水	甲酸、乙酸、草酸、丙酮酸、丙酸和甲烷磺酸.	甲酸、乙酸和草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.	章炎麟,李心清等.安顺大气降水中低分子有机酸的季节变化及其来源,科学通报,2011,56(4-5):327-332. ^[7]
浙江临安大气降水	甲酸、乙酸、甲磺酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸.	35场降水中甲酸、乙酸和乙二酸,占有机酸总量的89%,其中一元有机酸甲酸和乙酸占到有机酸总量的80%.	植被排放.	牛彧文,顾骏强等.有机酸对长江三角洲大气背景区降水酸化的影响,中国环境科学2010,30(2):150-154. ^[8]
贵州贵阳大气降水	乳酸、乙酸、丙酸、甲酸、甲磺酸、丙酮酸、草酸.	浓度由大到小的顺序:甲酸>乙酸>草酸>乳酸>丙酮酸>丙酸>甲磺酸(乳酸与F-极性相近,分离度差,样品乳酸测定不准确).	——	徐刚,李心清等.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).科学通报,2009.54(17):2568-2573. ^[9]
广东鼎湖山亚热带森林地区降水	甲酸、乙酸、乙二酸	甲酸、乙酸和草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	龙晓娟,王雪梅等,鼎湖山降水有机酸的变化特征及影响因素分析,环境化学,2011,30(9):1611-1619. ^[10]
贵州遵义降水	甲酸、乙酸	春季和夏季有机酸对自由酸度的贡献分别是31.95%和26.16%,甲酸和乙酸对自由酸度的贡献分别是14.79%和3.66%.	——	江伟,李心清等,贵州省遵义市降水中低分子有机酸对自由酸度的贡献,地球化学,2009.38(4):354-360. ^[11]
北京气溶胶	甲酸、乙酸、甲磺酸、草酸	甲酸0.3191 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 乙酸0.6818 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 草酸0.5686 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 甲磺酸0.2366 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	——	袁蕙,王瑛等,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,分析测试学报,2003.22(6):11-14. ^[12]
上海降水	甲酸、乙酸、草酸	甲酸、乙酸和草酸对自由酸度的平均贡献值分别为4.7%(3.0%~6.7%),1.2%	甲酸乙酸是人类活动源,草酸是光化学反应	王晓燕,上海中心城区降水中低分子有机酸的特征分析,广东化工,2014.41(6):135-139.

		(0.1%~3.0%) 和1.0%(0.8%~1.5%), 总有机酸(三者之和)对自由酸度的平均贡献值为3.6% (0.7%~5.7%)	二次生成	[3]
大气、降水、雪冰	甲酸、乙酸、草酸、羟基乙酸、丙酮酸、丙酸和甲基磺酸	甲酸乙酸人为及自然源; 草酸是光化学氧化生成; 甲烷磺酸是二甲基硫(浮游生物)的大气氧化; 丙酮酸与大气中异戊二烯的分解有关;	—	李心清, 秦大河等, 生物有机酸的来源及其测试分析方法, 冰川冻土, 2000.22(3): 270-277.[13]

用于分析有机酸的方法较多, 如表 5 所示, 有滴定法、分光光度法、毛细管电泳法、气相色谱法、离子色谱法、液相色谱法、荧光法、酶法等。滴定法一般只用于有机酸总酸度的测定, 方法的灵敏度低, 通常用作常量分析; 分光光度法分析有机酸, 一般要进行预分离, 而且能达到同时分离的有机酸的种类较少; 毛细管电泳法具有快速、高效、高灵敏度、易定量、重现性好及自动化等优点, 但其对使用和维护的技术要求高、用户少、不适合常规分析; 而 GC/MS 法测定虽然十分有效且可测定多种有机酸, 但是需要繁琐的样品衍生预处理过程。离子色谱法是 HPLC 的一个发展较快的分支, 已经应用于化工、环境保护、石油、地质、制革化学、医药、食品、冶金、纺织等诸多领域中。

国内部分实验室已经开始对有机酸进行研究, 影响离子色谱法测定有机酸的主要方法条件有:

①流动相种类和 pH: 牟世芬等^[26]研究了测定 50 种水可溶有机酸的离子排斥色谱法, 找到了 36 种有机酸的定量分析条件, 并用于多种样品的分析得到了满意的结果。徐继明用单柱离子排斥色谱法分离结合电导检测同时测定了多种有机酸(酒石酸、柠檬酸、苹果酸、甲酸、乙酸和琥珀酸), 并对流动相组成, 流动相 pH 值变化对各种有机酸保留时间的影响作了详细的探讨。结果表明在室温下, 用 2 mmol/L (pH 3.4)的苯甲酸为流动相, 多种有机酸可以得到较好的分离, 该法用于葡萄酒中各种有机酸的测定。刘怡等^[27]利用离子色谱仪同时测定降水中的 3 种有机酸根离子和 4 种无机阴离子。通过对分析条件的优化, 确定了最佳的色谱条件: 以 4.0 mmol/L Na₂CO₃ 与 1.0 mmol/L NaHCO₃ 为流动相, 流速 0.8 ml/min 作等度洗脱, 在 10 min 内实现基线分离并完成电导检测。7 种组分的检测限在 0.5 nmol/L~20.0 nmol/L 之间, 线性范围跨越 2 个数量级以上。该方法用于雨水样品的分析, 结果表明: 平均加标回收率为 92.1%~106%, 相对标准偏差 0.30%~4.03%。

②梯度淋洗程序: 胡静等^[28]利用梯度离子色谱法和抑制电导检测器对有机酸与无机阴离子的色谱分析条件进行了研究, 建立了最佳梯度程序; 通过浓缩柱的富集, 方法的检出限

达 $1 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$ ，各离子的相对标准偏差一般在 5% 以下；并将该法可用于火电厂水汽系统中的痕量低分子有机酸和无机阴离子的快速、准确分析。姜振邦等^[24]采用高压离子色谱法快速测定 $\text{PM}_{2.5}$ 中的阴离子和有机酸，测定的有机酸包括甲酸、乙酸、甲磺酸，选用 AS18 阴离子分离柱，进样量为 50 μL 时三种有机酸的检出限分别为 0.10、0.04、0.10 $\mu\text{g/L}$ 。

表 5 国内有机酸相关文献方法

介质	目标化合物	文献/标准来源	分析方法	方法指标
水质	有机酸（邻间对氯苯甲酸）	朱仲良，褚建新等，两维酸碱-沉淀滴定法同时测定有机酸.分析化学，1996.24(6): 643-648. ^[14]	滴定法	同时测定酸离解常数相近的有机酸.
水质	有机酸（正丁酸、正戊酸、苯甲酸）	牛金刚，梁晓静，等，分光光度法测定水溶液中的有机酸含量,应用化学，2010.27(3): 342-346. ^[15]	分光光度法	线性范围：正丁酸和正戊酸 5~300 mg/L, 苯甲酸 10~400 mg/L.
酒、饮料	有机酸（酒石酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸、琥珀酸、抗坏血酸、乙酸）	李寅宾，解志海等，毛细管等速电泳法测定酒及饮料中的多种有机酸，现代商检科技，1992.2(3): 5-8. ^[16]	毛细管电泳法	线性范围 0.005~0.04 μg .
葡萄及葡萄酒	丙二酸、琥珀酸、苹果酸、戊二酸、酒石酸、己二酸、柠檬酸	杜曦，周锡兰等，葡萄及葡萄酒中有机酸测定的衍生化气相色谱法，酿酒，2008.35(3): 82-84. ^[17]	气相色谱法	对有机酸进行酯化处理，选择溴乙烷为酯化试剂，进行酯化衍生反应.
烟草	柠檬酸、苹果酸	王鹏，尚军等，流动分析法测定烟草中的柠檬酸和苹果酸，烟草化学，2008.249(4): 46-48. ^[18]	流动分析法	使用 SKALAR 流动分析仪，柠檬酸和苹果酸的检测限分别为 0.005 mg/mL 和 0.01 mg/mL。线性范围柠檬酸是 0.04~0.20 mg/ml，苹果酸是 0.4~2.0 mg/ml。
食品	乳酸	虞浚，乳酸含量的酶法测定，中南民族大学硕士学位论文，2007. ^[19]	酶法	线性范围 1.3~12 mmol/L.
尿	丙二酸、丁二酸、戊二酸	姚浚平，李小平等，高效液相色谱荧光法测定尿中二元有机酸研究，中国卫生检验杂志，2008.18(11): 2190-2192. ^[20]	荧光法	C18 柱分离，检出限 0.02~0.2mg/L, 线性范围丙二酸 12.5~200mg/L, 丁二酸和戊二酸 1.25~20mg/L。
土壤	草酸、酒石酸、甲酸、苹果酸、丙二酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸、丙酸	孙宝利，黄金丽等，高效液相色谱法测定土壤中有机酸，分析试验室，2010.29(增刊): 51-54. ^[21]	液相色谱	C18 柱分离，检出限为 0.2~5 $\mu\text{g/kg}$.
降水	甲酸、乙酸	张宁，蒋仁依，单柱离子色谱法测定降水中甲酸、乙酸和氟，中国环境监测，1995.11(5):25-26. ^[22]	离子色谱	四硼酸钠作淋洗液，最低检出浓度乙酸 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、甲酸 40.0 $\mu\text{g/L}$ 。ZIC-IIA 型离子色谱仪，配 YSA 阴离子分离柱.

气溶胶、降水	甲酸、乙酸、草酸、甲磺酸	袁蕙, 王瑛等, 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, 分析测试学报, 2003.22(6):11-14. [12]	离子色谱	Dionex 600 型离子色谱仪, Ion Pac_AS11 型分离柱、Ion Pac_AG11 型保护柱).
降水	甲酸、乙酸、丙酸	卞伟栋, 离子色谱法测定大气降水中的甲酸、乙酸和丙酸, 污染防治技术, 2014.27(2):61-63. [23]	离子色谱	甲酸、乙酸和丙酸最低浓度分别为 0.02、0.02、0.03 mg/L; 戴安 ICS-1000 型离子色谱仪, IonPac AS23 阴离子分离柱.
PM _{2.5}	甲酸、乙酸、甲磺酸	姜振邦, 李仁勇, 高压离子色谱法快速测定PM _{2.5} 中的阴离子和有机酸, 化学分析计量, 2014.23(Z1):46-48. [24]	离子色谱	进样量为 50 μL 时甲酸、乙酸、甲磺酸的检出限分别为 0.10、0.04、0.10 μg/L. AS18 阴离子分离柱.

3.3 与本标准的关系

本标准主要参照 2015 年中国环境监测总站主编的《大气颗粒物来源解析实例汇编》中提到大气颗粒物中可溶性低分子有机酸的测定, 所使用的测定方法是离子色谱法, 但该方法适用于大气颗粒物中的有机酸测定, 而大气降水中有机酸的测定目前还没有相关的标准方法, 且离子色谱的测定步骤以及样品的前处理步骤, 都需要深入研究。故本方法在颗粒物中有机酸测定的基础之上, 对大气降水中有机酸(甲酸、乙酸、草酸)的测定进行深入研究, 为有关降水的研究提供技术支持。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

本标准依据《标准编写规则 第 4 部分: 化学分析方法》(GB/T 20001.4-2001)、《标准化工作导则》(GB/T 1.1-2000) 及《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010) 的要求, 国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准制(修)订的基本原则如下:

4.1.1 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求

6 家方法验证实验室对低中高三个浓度的加标水样进行测试, 精密度和准确度良好, 数据详见附 1。同时也进行了实验室内和 6 家实验室间的方法适用性检验实验, 对地处我国辽宁、内蒙古、山西、江苏、广东和重庆六省市的雨水或雪水样品进行了不同浓度的加标样品测试。

4.1.2 方法具有普遍适用性, 易于推广使用

本方法所需的离子色谱仪在全国范围内的地市级环境监测部门、高校、科研院所等非常

普及，且灵敏度高、检出限低，满足标准限值要求，操作简单易掌握；故该标准分析方法在全国范围内，具备良好的普适性。

4.1.3 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

虽然目前国内《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)、《环境空气质量标准》(GB 3095-1996)以及《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)均未见到有关降水中有有机弱酸污染物浓度的限值说明，故根据6家方法验证实验室实际样品的测定结果以及表4中有关离子色谱法测定有机酸文献中方法的检出限，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。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准适用于降水中甲酸、乙酸、草酸的测定。

4.2.2 主要技术内容

本标准应用离子色谱法测定环境降水中的甲酸、乙酸、草酸，通过条件实验的优化确定相关技术参数。主要技术内容包括仪器方法优化，方法的准确度、精密度，样品的保存，干扰和消除以及方法验证等。

本方法的主要技术难点及解决方式：①同一阴离子色谱柱对不同有机酸阴离子的响应值不同，故为保证每种有机酸均能达到最佳的测定条件，考虑了配制不同浓度有机酸的混合标准溶液，标准曲线最低浓度点甲酸浓度为0.01 mg/L，乙酸和草酸浓度为0.02 mg/L；②有机酸的保存同时考虑了标准样品和实际样品的保存时间，向实际样品中加入一定的标准溶液，根据回收率的变化判断保存时间。③有机酸降水样品的采集需综合考虑地域、气候、行业分布特征等，选择的验证单位地处我国辽宁、内蒙古、山西、江苏、广东和重庆六省市，尽量保证了采集样品的多样性和代表性。④避免干扰是该方法的关键点，同时也是难点，常见干扰包括常规阴离子（氟离子、氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子等），需调整淋洗液浓度使其与有机酸有效分离，故在采样和分析过程中需严格清洗采样器皿，避免引入干扰。氟离子的存在对乙酸的测定会造成一定干扰，故通过调整色谱柱型号、调节淋洗液浓度及比例使其实现了有效分离。

4.3 标准修订的技术路线

本标准的制定工作严格遵照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求。首先对国内外的分析方法进行调研，分析标准方法建立的可行性，设计完成了系列实验，建立完善了样品分析条件、样品采集和保存方法，考察了测试的干扰情况、完成方法

性能指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证，技术路线见图 1。

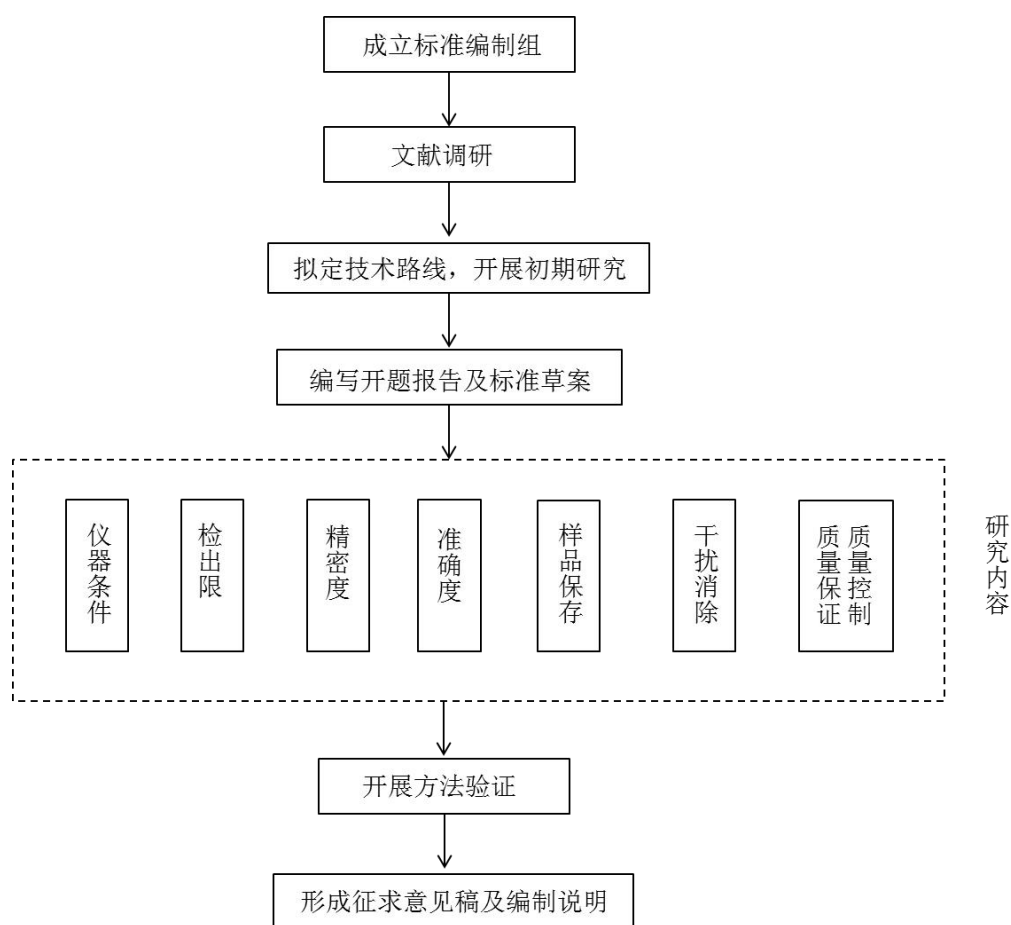


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准适用于环境降水中甲酸、乙酸、草酸的测定。

当进样量为 200 μl 时，本方法甲酸的检出限为 0.004 mg/L，测定下限为 0.016 mg/L，乙酸的检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L，草酸的检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。

5.2 方法原理

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

5.3 试剂和材料

本标准所用试剂除另有说明，分析时均适用符合国家标准的分析纯化学试剂。

5.3.1 实验用水：无甲酸、乙酸、草酸干扰的二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水，电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ，其余指标符合 GB/T 6682 中的一级标准。

5.3.2 碳酸钠：优级纯，于干燥器内保存。用于淋洗液的配制。

5.3.3 碳酸氢钠：优级纯，于干燥器内保存。用于淋洗液的配制。

5.3.4 甲酸:99.6%。用于标准贮备液的配制。

5.3.5 乙酸：99.5%。用于标准贮备液的配制。

5.3.6 无水草酸钠：99.5%。密封，于干燥器内保存。用于标准贮备液的配制。

5.3.7 三种有机酸混合使用液：甲酸 $\rho=5 \text{ mg/L}$ ，乙酸和草酸 $\rho=10 \text{ mg/L}$ 。

准确量取 0.5 ml 1000 mg/L 甲酸贮备液，1 ml 1000mg/L 乙酸贮备液和 1 ml 1000 mg/L 草酸贮备液于 100 ml 容量瓶中，用水（5.3.1）稀释定容至标线，于 3~5℃ 保存。

标准溶液的保存实验：配制 100 ml 浓度均为 0.1 mg/L 的乙酸、甲酸、草酸的混合标准溶液，放在 3-5℃ 下保存，在不同天数下进样测定，以放置天数为横坐标，测定浓度为纵坐标绘制趋势线，结果如图 2 所示。可见在甲酸在两周后浓度下降约 50%，乙酸和草酸标准溶液在两周内测定浓度基本保持不变，故从趋势线上判断，标准溶液可稳定保存一周。

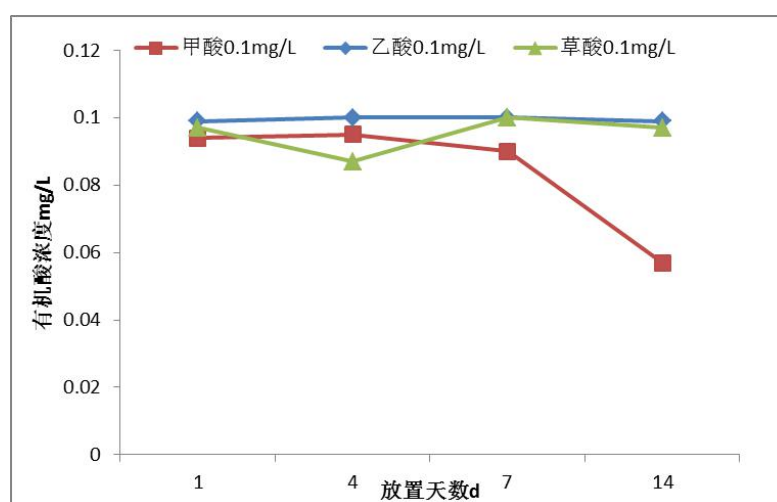


图 2 有机酸标准溶液保存时间的确定

5.4 仪器和设备

5.4.1 离子色谱仪

由进样系统、分离系统、检测系统和数据处理系统组成，市售主流的离子色谱仪均能满足测定要求。仪器结构示意图见图 3。

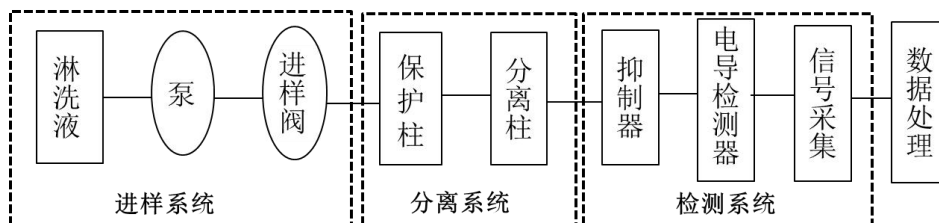


图3 离子色谱仪结构示意图

5.4.2 色谱柱的选择

实现三种有机酸有效分离，且不受其他常规阴离子干扰，色谱柱的选择是关键。目前各厂家离子色谱柱具有通用性，可在不同仪器上使用。

试验共涉及5种阴离子色谱柱，有关柱子填料及功能基的情况见表6。首先，对两种柱容量较小的柱1和柱4进行了实验，结果表明，两种色谱柱均不能实现乙酸和氟离子的有效分离。然后，采用柱容量较大的柱2、柱3和柱5的离子色谱柱进行了实验，这三种色谱柱功能基中均含有亲水性较强的烷醇基，结果表明，分离效果明显。其中，柱3适用于氢氧化钾淋洗液体系，柱2和柱5适用于碳酸盐淋洗液体系。因此柱容量大且亲水性较强的阴离子色谱柱适用于降水中有机的有效测定。

表6 选用的离子色谱柱信息

色谱柱编号	填料	功能基
1	聚苯乙烯/二乙烯基苯	烷醇基季铵盐
2	聚苯乙烯/二乙烯基苯	烷基/烷醇基季铵盐混合
3	聚苯乙烯/二乙烯基苯	烷醇基季铵盐
4	聚乙烯醇	季铵盐
5	聚乙烯醇	季铵盐

本实验室以环境空气颗粒物中七种有机酸的测定方法（参见《环境空气颗粒物来源解析监测实例》李国刚主编）为基础，首先选用氢氧根体系对甲酸、乙酸、草酸三种有机酸进行了测试，选用阴离子分离柱3，为保证其他常见阴离子不干扰测试，优化后的色谱条件为：KOH由在线发生装置产生。梯度淋洗条件是：0~6 min 1 mmol/L；6~15 min 8 mmol/L；15~45 min 20 mmol/L；45~45.1 min 1 mmol/L；45.1~55 min 1 mmol/L，流速 1.0 ml/min，分析时间 55 min，色谱图见图4。可见选用梯度淋洗条件色谱图基线浮动较大，且单次样品分析耗时近一个小时，批量样品测试时效率较低；乙酸和甲酸的分离需要在低浓度氢氧根体系下，草酸保留时间最长，故若实现氢氧根体系下甲酸、乙酸、草酸的有效分离，且不受其他常见阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻）的干扰，按图5的分离状况则需要选用梯度淋洗条件，但要求所用离子色谱进样单元必须需具备淋洗液在线发生装置。依据相关调研情况，目前离子色谱淋洗液自动发生器属专利技术，且现阶段全国环境监测系统所使用的离子色谱大多缺乏梯

度淋洗模块，尤其是地市级和县级监测站。故从方法的普适性考虑，最终选用碳酸盐淋洗液等度洗脱^[25,26]。

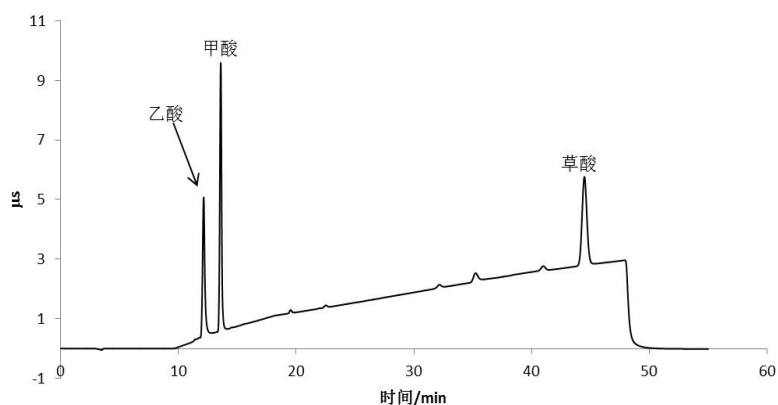
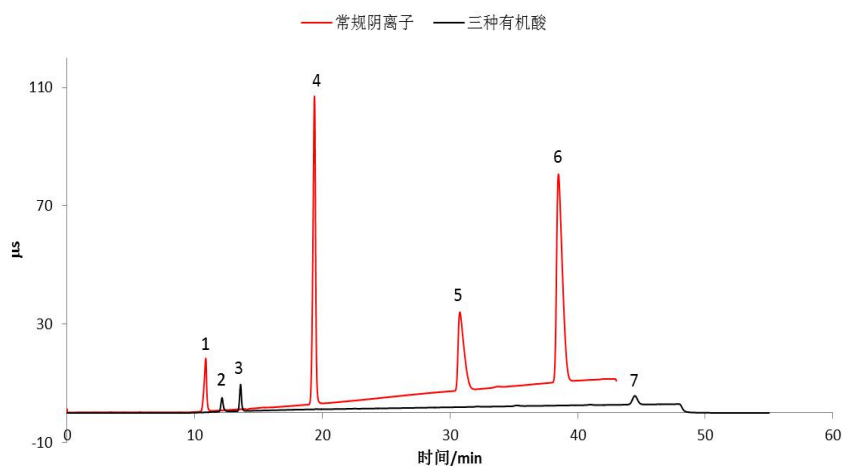


图 4 3 种有机酸的离子色谱图（柱 3）



1-F⁻; 2-乙酸根; 3-甲酸根; 4-Cl⁻; 5-NO₃⁻; 6-SO₄²⁻; 7-草酸根。

图 5 3 种有机酸和 4 种常见阴离子的离子色谱图（柱 3）

5.4.3 抑制器

抑制器可以有效抑制背景电导，实验中可以选用电化学抑制器和化学抑制器。

5.4.4 样品瓶

聚乙烯、PET 或玻璃材质。用纯净水洗净避免有机酸污染。

5.4.5 针式过滤器

孔径 0.22 μm。用于降水样品上机测定前处理，为避免过滤引起干扰，特选用亲水 PTFE、尼龙、聚醚砜、混合纤维、聚醚砜和尼龙六种针式过滤器进行适用性检验，选用 0.02 mg/L 低浓度的标准混合有机酸溶液分别过六种滤膜，结果表明使用尼龙、聚醚砜、混合纤维、聚

醚砜和尼龙五种滤膜会干扰乙酸的测定，在乙酸之前有干扰峰出现。而亲水 PTFE 的针式滤器使用正常。故最终选用的针式滤器材质是亲水 PTFE。

5.4.6 一般实验室常用仪器和设备，如移液器、容量瓶、烧杯等。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

环境降水样品采集参照 GB 13580.2 和 HJ/T 165 相关规定执行。

降水样品采集后，应尽快过 0.22 μm 针式过滤器（5.4.5）以除去样品中的颗粒物及微生物，将滤液装入干燥清洁的样品瓶（5.4.4）中，不加添加剂，密封后于 3~5 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保存，以减缓物理作用和生物作用。

鉴于常用针式过滤器的孔径还有 0.45 μm ，考虑到主要用于去除微生物，避免微生物对有机酸的降解，但孔径为 0.45 μm 的微孔滤膜对更小尺寸的微生物去除效果不佳，故最终选用微孔滤膜的孔径为 0.22 μm 。

5.5.2 样品的保存

选择某降水样品，向其中加入三种浓度的有机酸混合标准样品，浓度分别为 0.1 mg/L、0.05 mg/L 和 0.5 mg/L，用针式过滤器过滤和不用针式过滤器过滤的加标样品均放在 3~5 $^{\circ}\text{C}$ 下保存，在不同放置天数下进行测定。以放置天数为横坐标，加标回收率为纵坐标绘制趋势线，结果如图 6-8 所示，可见过膜对样品的保存至关重要，所有不过膜的样品（三张图中的右侧部分）中的有机酸均在短时间内降解，而过膜的样品则可以在 3 天内稳定保存，故样品的保存时间为 3 天。

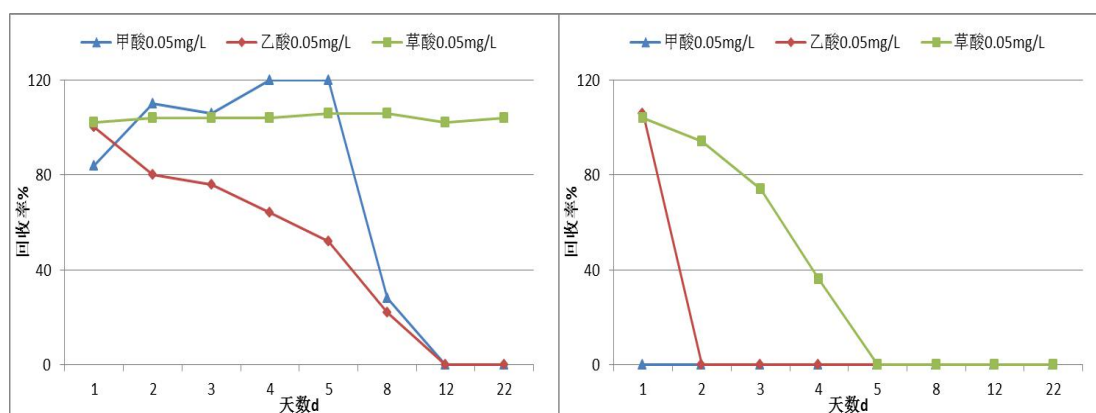


图 6 加标量为 0.05 mg/L 的降水样品放置时间的确定（左侧过膜，右侧不过膜）

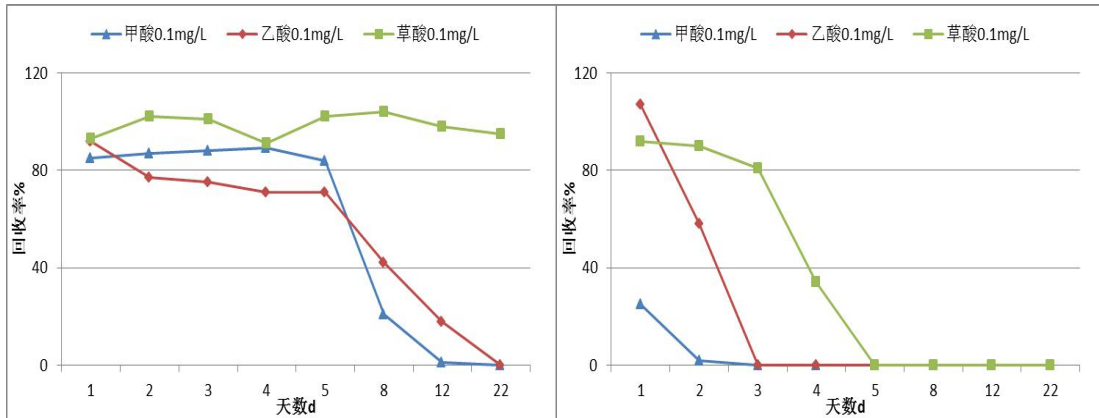


图 7 加标量为 0.1 mg/L 的降水样品放置时间的确定（左侧过膜，右侧不过膜）

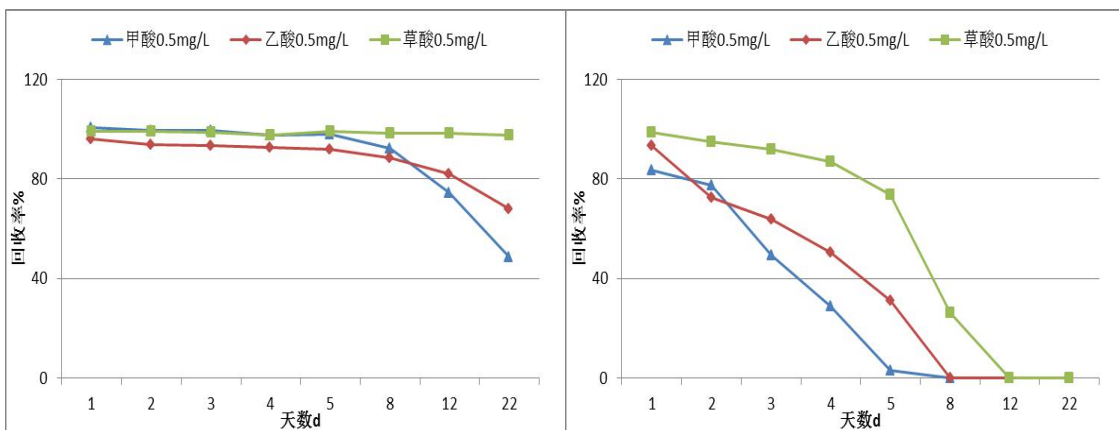


图 8 加标量为 0.5 mg/L 的降水样品放置时间的确定（左侧过膜，右侧不过膜）

5.5.3 试样的制备

样品经针式过滤器（5.4.5）过滤后可直接进样。

5.5.4 空白试样的制备

以去离子水代替水样，经 0.22 μm 滤膜（5.4.5）过滤后进行色谱分析。空白测定结果应低于检出限。

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱条件的确定

选用两种色谱柱：AS23 阴离子分离柱/AG23 阴离子保护柱和 A7-250 阴离子分离柱。改变色谱条件如淋洗液浓度和淋洗液流速，确定最佳色谱条件。如表 7 和表 8 所示，可见流速的变化对乙酸和氟离子的分离度、峰高以及草酸（峰较宽）峰型的影响不大，对整体反应时间的影响较大，考虑到样品测定效率及色谱柱的推荐流速，最终选用的流速为 1.0 ml/min；淋洗液浓度对三种有机酸峰型影响较小，对氟和乙酸的分离度以及草酸的保留时间影响较

大，淋洗液浓度增加，乙酸和氟分离度降低，草酸出峰时间延长，综合考虑分析效率和效果最终选用的色谱条件淋洗液浓度为 Na₂CO₃ 4.0 mmol/L / NaHCO₃ 1.2 mmol/L。

定量环的选择：实验室有 25 μl、200 μl、500 μl、1000 μl 的定量环，考虑到常规阴离子和目标物响应值灵敏度的高低，最终选用 200 μl 定量环。

表 7 淋洗液流速的选择

流速 (ml/min)		0.6	0.8	1.0	1.1	1.2
泵压 (psi)		913.7	1160	1479	1595	1740
氟/乙酸分离度		1.88	1.81	1.80	1.80	1.72
保留 时间 (min)	甲酸	9.73	7.41	6.02	5.60	5.16
	乙酸	8.54	6.54	5.30	4.90	4.54
	草酸	>42	41.5	33.5	31.0	28.8
峰面 积	甲酸	339	260	209	191	175
	乙酸	101	80.2	49.7	44.9	48.1
	草酸	—	261	211	199	184
峰高	甲酸	21.0	19.9	19.1	18.8	18.6
	乙酸	5.87	5.12	4.40	4.30	4.60
	草酸	—	3.77	3.70	3.65	3.58
草酸 峰高/峰宽		—	3.62	4.25	4.49	4.72

表 8 淋洗液浓度的选择

淋洗液浓度 (mmol/L) Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	氟/乙酸 分离度	保留时间 (min)			峰高/峰宽		
		甲酸	乙酸	草酸	甲酸	乙酸	草酸
1.0/0.3	2.73	9.53	7.98	>70	185.4	24.9	--
2.0/0.6	2.24	7.42	6.37	>70	91.2	25.6	--
3.0/0.9	1.88	6.56	5.71	46.2	102.6	25.3	2.39
4.0/1.2	1.80	6.02	5.30	33.5	113.8	26.3	4.25
5.0/1.5	1.69	5.73	5.09	27.6	117.6	23.1	5.92
6.0/1.8	1.57	5.50	4.94	23.1	119.6	20.0	8.2
8.0/2.4	1.54	5.16	4.65	17.8	126.6	20.3	12.8

通过条件优化，所得离子色谱图如图 9 所示。

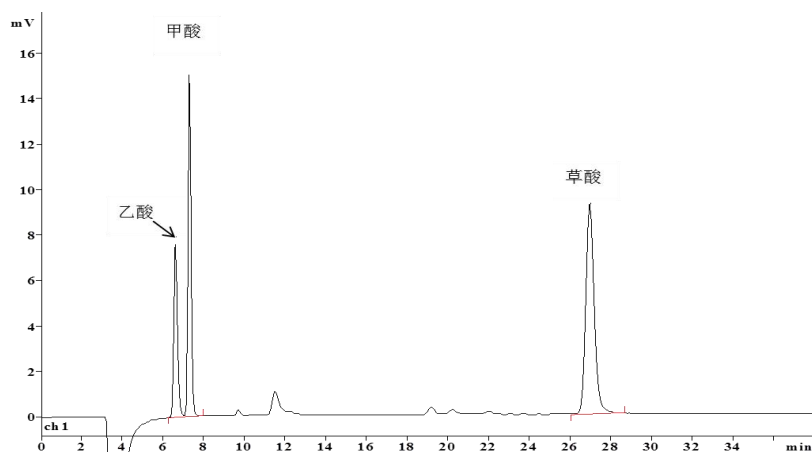
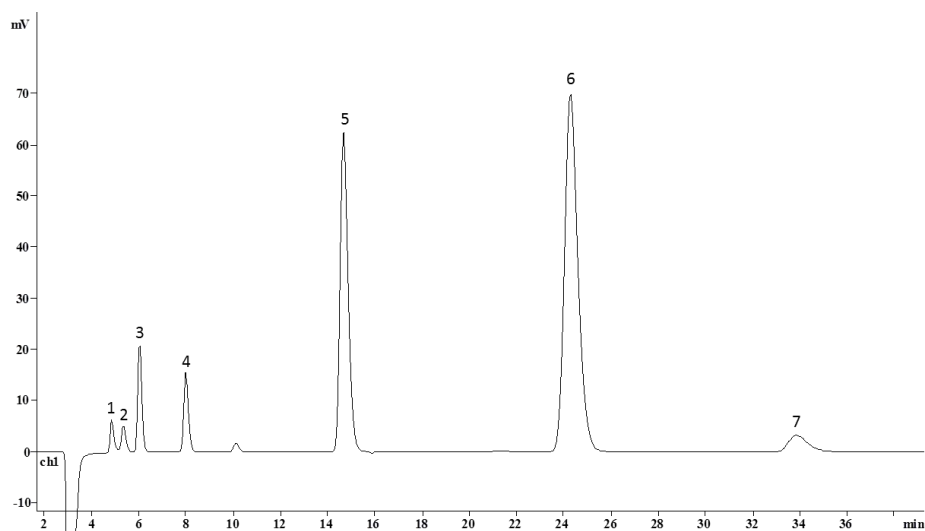


图9 浓度为 0.5 mg/L 的目标物离子色谱图（碳酸盐体系，阴离子色谱柱 2）

5.6.2 干扰及消除

降水中有机的测定，不可避免的是常规阴离子（如 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ）的干扰。实验初期，曾选用测定常规阴离子的色谱柱 AS19 和 A5 进行有机酸的测定，发现乙酸和氟离子很难分开，即使调节淋洗液浓度和比例也不能实现有效分离。故与离子色谱仪器厂家联系后，选用柱容量较大、亲水性较强的色谱柱（5.4.2 色谱柱的选择），通过调整淋洗液比例和浓度实现四种常见阴离子、三种有机酸的有效分离，结果如图 10 所示。



1- F^- ；2-乙酸根；3-甲酸根；4- Cl^- ；5- NO_3^- ；6- SO_4^{2-} ；7-草酸根。

图 10 目标物及常见阴离子的离子色谱图（碳酸盐体系，阴离子色谱柱 2）

5.6.3 标准曲线的绘制

取一定量的标准使用液（5.3.10）配制六个浓度水平的混合标准溶液(具体如表 9 所示)，转移至 100 ml 容量瓶中，稀释定容后混匀待测。以标准溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线，结果如表 10 所示。

表9 标准溶液的配制

单位: mg/L

标准使用液取样体积 ml	0.00	0.20	0.50	1.00	5.00	10.00
甲酸 mg/L	0.00	0.01	0.025	0.05	0.25	0.5
乙酸 mg/L	0.00	0.02	0.05	0.1	0.5	1.0
草酸 mg/L	0.00	0.02	0.05	0.1	0.5	1.0

表10 标准曲线结果

	标准方程	相关系数 r
甲酸	Y=422.53X-0.5243	0.9999
乙酸	Y=117.11X+0.3773	0.9999
草酸	Y=45.131X-2.3243	0.9999

5.6.4 检出限

方法检出限, 将低标准溶液进行平行7次测定, 按照样品分析的全部步骤, 重复 n (≥ 7) 次空白试验, 将各测定结果换算为样品中的浓度或含量, 计算 n 次平行测定的标准偏差, 按公式 (1) 计算方法检出限。

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

式中: MDL — 方法检出限;

n — 样品的平行测定次数;

t — 自由度为 $n-1$, 置信度为99%时的 t 分布 (单侧);

S — n 次平行测定的标准偏差。

其中, 当自由度为 $n-1$, 置信度为99%, 当 n 为7时, $t(n-1,0.99) = 3.143$ 。本研究对0.01 mg/L 乙酸和草酸、0.005 mg/L 甲酸标准溶液平行测定7次, 计算标准偏差, 查 t 值后, 检出限结果见表11。依本方法, 方法乙酸检出限为0.005 mg/L, 测定下限为0.020 mg/L; 甲酸检出限为0.002 mg/L, 测定下限为0.008 mg/L; 草酸检出限为0.005 mg/L, 测定下限为0.020 mg/L。

表11 方法检出限及测定下限

离子名称		甲酸	乙酸	草酸
测定次数 (mg/L)	1	0.004	0.013	0.009
	2	0.005	0.013	0.012
	3	0.006	0.016	0.009
	4	0.006	0.015	0.008
	5	0.005	0.014	0.011
	6	0.005	0.013	0.013
	7	0.004	0.012	0.010
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.005	0.014	0.010
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0006	0.0016	0.0017
加标浓度 (mg/L)		0.005	0.01	0.01
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限(mg/L)		0.002	0.005	0.005
测定下限(mg/L)		0.008	0.020	0.020

注: i 为实验室编号。

5.6.5 精密度和准确度

乙酸和草酸选用 0.02 mg/L、0.1 mg/L 和 1.0 mg/L 三个浓度的标准溶液，甲酸选用 0.01 mg/L、0.05 mg/L 和 0.5 mg/L 三个浓度的标准溶液进行精密度和准确度测试，每个浓度平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差及相对误差，具体如表 12 所示。方法的精密度在 0.2~6.4%。

表 12 方法精密度和准确度测试结果

平行号		试样								
		甲酸 (mg/L)			乙酸 (mg/L)			草酸 (mg/L)		
		0.01	0.05	0.5	0.02	0.1	1.0	0.02	0.1	1.0
测定结果 (mg/L)	1	0.011	0.051	0.512	0.016	0.095	0.989	0.019	0.098	0.990
	2	0.011	0.051	0.513	0.019	0.094	0.990	0.019	0.096	0.985
	3	0.012	0.051	0.510	0.020	0.095	0.986	0.021	0.097	0.985
	4	0.012	0.050	0.513	0.018	0.096	0.988	0.020	0.100	0.989
	5	0.011	0.053	0.512	0.017	0.090	0.987	0.020	0.096	0.988
	6	0.011	0.052	0.511	0.017	0.093	0.987	0.020	0.098	0.999
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.011	0.051	0.512	0.018	0.094	0.988	0.020	0.098	0.991
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0003	0.0009	0.0011	0.0012	0.0021	0.0015	0.0007	0.0016	0.0049
相对标准偏差 RSD_i		3.0	1.8	0.2	6.4	2.3	0.2	3.5	1.7	0.5

5.6.6 实际样品测试

实际样品加标的测定：采集某雪水和雨水的混合样品，甲酸、乙酸和草酸的加标浓度分别为 0.02 mg/L、0.1 mg/L 和 1.0 mg/L。每个加标样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差、回收率等各项参数，具体如表 13 所示。

表 13 实际样品加标测试数据（雨加雪）

离子名称		加标量 μ (mg/L)	平行测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 RE_i (%)	加标回 收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
甲酸	样品测定值	—	0.019	0.020	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	—	—
	加标样品测定值	0.02	0.037	0.037	0.038	0.038	0.037	0.037	0.037	-5.0	95
	加标样品测定值	0.1	0.112	0.120	0.121	0.120	0.119	0.119	0.118	0	100
	加标样品测定值	1.0	1.052	1.043	1.042	1.034	1.034	1.037	1.041	0.4	100
乙酸	样品测定值	—	0.026	0.032	0.028	0.022	0.026	0.030	0.028	—	—

	加标样品测定值	0.02	0.051	0.049	0.050	0.049	0.049	0.046	0.049	5.0	105
	加标样品测定值	0.1	0.126	0.152	0.151	0.150	0.148	0.150	0.146	18	118
	加标样品测定值	1.0	1.061	1.056	1.056	1.039	1.045	1.047	1.051	2.3	102
草酸	样品测定值	——	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	——	——
	加标样品测定值	0.02	0.023	0.021	0.022	0.021	0.021	0.021	0.022	10	110
	加标样品测定值	0.1	0.098	0.101	0.098	0.097	0.099	0.098	0.098	-2	98.0
	加标样品测定值	1.0	0.974	0.979	0.975	0.970	0.970	0.962	0.972	-2.8	97.2

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

降水中三种有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的质量浓度（ ρ ，mg/L）按公式（2）计算：

$$\rho = \frac{A-b}{a} \times D \quad (2)$$

式中： ρ ——样品中某有机酸的质量浓度，mg/L；

A——样品中某有机酸的峰面积（或峰高）；

b——校准曲线的截距；

a——校准曲线的斜率；

D——样品的稀释倍数。

5.7.2 结果表示

采用公式（2）计算降水样品中的有机酸的含量，当大气降水样品大于等于 1mg/L 时，结果保留 3 位有效数字，当小于 1 mg/L 时，结果保留至小数点后 3 位。

5.8 质量控制和质量保证

本方法的质量保证和质量控制措施，具体见标准文本“11 质量保证和质量控制”。

5.9 注意事项

进行微克每升级或更低浓度分析时，污染是严重的问题，在测试所有环节（采样、存储和分析）避免污染。样品容器及滤膜最好一次性使用，避免交叉污染。

因为分离柱、环境温度对分离度及保留时间均有影响，操作者可根据具体情况和经验对淋洗贮备液的浓度进行适当的调整。

注意整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。

在配制淋洗液时一定要将 CO₂ 从溶液中赶走，否则 CO₂ 溶于水生成的 CO₃²⁻，影响有机酸测定。

样品中的某些疏水性化合物可能会影响色谱分离效果及色谱柱的使用寿命，可采用 C18 柱处理消除或减少其影响。

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

选用碳酸钠和碳酸氢钠淋洗液，水负峰干扰 F 的测定时，可在样品与标准溶液中分别加入适量相同浓度和等体积的淋洗液，以减少水负峰对 F 的干扰。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

本标准按照 HJ168-2010 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。本方法验证选择了在国内 6 家实验室参与方法验证的实验室分别是辽宁省环境监测实验中心、内蒙古自治区环境监测中心站、太原市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、重庆市沙坪坝区环境监测站。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 14。

表 14 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
付友生	男	34	工程师	环境工程	11	辽宁省环境监测实验中心
秦雨	女	29	工程师	分析化学	4	辽宁省环境监测实验中心
任丽敏	女	30	工程师	环境科学	4	内蒙古自治区环境监测中心站
马翔	男	43	统计师	环境工程	20	太原市环境监测中心站
姜燕	女	34	工程师	化学	6	扬州市环境监测中心站
汤洁	女	30	工程师	化学	4	扬州市环境监测中心站
黄影霞	女	28	科员	应用化学	2	湛江市环境保护监测站
蔡婕	女	36	科员	测控仪器及仪表	6	湛江市环境保护监测站
吴锦雄	男	49	副站长	化学	27	湛江市环境保护监测站

杜斌	男	29	工程师	环境科学	4	重庆市沙坪坝区环境监测站
沈艳艳	女	36	工程师	应用化学	14	重庆市沙坪坝区环境监测站
张文斌	男	35	分析室主任、工程师	应用化学	12	重庆市沙坪坝区环境监测站

6.1.2 方法验证方案

按照 HJ 168-2010 的规定，组织了 6 家有资质的实验室进行验证。验证工作主要内容有方法检测限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1) 方法检出限的测定：6 家实验室对纯水加标样品按照样品分析的全步骤进行测定，加标浓度为乙酸 0.01 mg/L、甲酸 0.005 mg/L、草酸 0.01 mg/L，平行测定 7 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。

(2) 精密度的验证：6 家验证实验室乙酸和草酸采用的低 (0.02 mg/L)、中 (0.1 mg/L)、高 (1.0 mg/L) 3 种不同浓度，甲酸采用低 (0.01 mg/L)、中 (0.05 mg/L)、高 (0.5 mg/L) 3 种不同浓度的空白水样加标样品，按照样品分析的全步骤每个样品平行测定 6 次，计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

(3) 准确度验证：由于无市售的有证标准物质，本环节的验证，选用测定加标回收率的方式。6 家验证实验室自行采集不同地域且不少于 2 种实际样品（雨水或雪水），采用低、高 2 种不同浓度水样加标样品，每个样品按照标准系列配制的全部步骤平行测定 6 次，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

实际水样加标：每个样品按照样品分析的全步骤平行测定 6 次，取平均值作为样品中目标的本底值。乙酸、甲酸和草酸采用的 0.02 mg/L 和 0.2 mg/L 两种浓度水平向实际样品加标，按照样品分析的全步骤每个样品平行测定 6 次，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。计算方法详见《环境监测分析方法标准值修订技术导则》(HJ168-2010) 中 A.4 部分的规定。注意加标和过滤的先后顺序，实际样品先加标，再过滤上机测定。

6.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。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和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

6.3 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：将 6 家实验室的结果的最大值，确定为本方法的检出限。
- (2) 本课题组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。
- (3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.4 方法验证结论

(1) 检出限及测定下限：《环境空气 降水中有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的测定 离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，该方法甲酸检出限为 0.002 mg/L~0.004 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L~0.016 mg/L；乙酸检出限为 0.002 mg/L~0.005 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L~0.02 mg/L；草酸检出限为 0.002 mg/L~0.003 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L~0.012 mg/L。方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，即甲酸 0.004 mg/L，测定下限为 0.016 mg/L；乙酸 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L；草酸 0.003 mg/L，测定下限为 0.012 mg/L。结合总站测定结果，草酸测定检出限最终为 0.005mg/L，测定下限为 0.02 mg/L。

(2) 应用甲酸浓度分别为 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.5 mg/L，乙酸、草酸浓度分别为 0.02 mg/L、0.1 mg/L、1.0 mg/L 的三个标准溶液测定方法精密度，其中甲酸实验室内相对标准偏差分别为：4.8%~15.4%、1.1%~3.5%、0.2%~2.6%。实验室间相对标准偏差分别为 20.4%、5.9%、4.9%；重复性限分别为 0.004mg/L、0.004mg/L、0.021mg/L；再现性限分别为 0.008 mg/L、0.001 mg/L、0.076 mg/L；乙酸实验室内相对标准偏差分别为：2.4%~11.7%、0.7%~6.9%、0.1%~4.3%。实验室间相对标准偏差分别为 18.6%、14.8%、3.2%；重复性限分别为 0.023 mg/L、0.025 mg/L、0.060 mg/L；再现性限分别为 0.051 mg/L、0.052 mg/L、0.113 mg/L；草酸实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~11.3%、1.0%~5.0%、0.5%~1.7%，实验室间相对标准偏差分别为 13.4%、2.4%、2.8%；重复性限分别为 0.089 mg/L、0.008 mg/L、0.027 mg/L；再现性限分别为 0.009 mg/L、0.010 mg/L、0.089 mg/L。

(3) 对加标量为 0.02 mg/L 和 0.2 mg/L 两个浓度的实际样品进行方法准确度测定，其中甲酸实验室内相对误差分别为：-15%~19.2%、-14.1%~5.8%，实验室间相对误差分别为 -0.5±11.4%、-2.7±6.6%，实验室内降水加标回收率在 85.0%~119%，实验室间加标回收率均值为 95.6%，实验室间加标回收率标准偏差为 9.2%；乙酸实验室内相对误差分别为：-20%~19.2%、-6.9%~14.6%，实验室间相对误差分别为 6.2±11.1%、4.8±5.5%，实验室内降水加标回收率在 80.0%~119%，实验室间加标回收率均值为 103%，实验室间加标回收率标准偏差为 10.1%；草酸实验室内相对误差分别为：-10.8%~15%、-19.8%~8.3%，实验室间相

对误差分别为 $5.5\pm 8.7\%$ 、 $-3.1\pm 7.4\%$ ，实验室内降水加标回收率在 $80.2\%\sim 115\%$ ，实验室间加标回收率均值为 97.6% ，实验室间加标回收率标准偏差为 9.1% 。

6.2.3 方法验证报告

方法验证报告见编制说明附 1。

7 与开题报告的差异说明

开题报告中，本标准的题目为《环境空气 降水中有有机酸的测定 离子色谱法》。根据 2016 年 9 月研讨会的专家意见，本标准的题目修改为《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》。

开题报告中，目标物选定为 7 种有机酸。根据 2015 年 11 月研讨会的专家意见及文献调研情况，后确定甲酸、乙酸、草酸三种占比高的有机酸作为本标准的研究对象。

8 标准实施建议

本标准规定的离子色谱法，其适用降水中甲酸、乙酸、草酸三种有机酸的分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度，可以为环保领域降水方面的研究和管理提供技术支持。

9 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] Khare P, Satsangi G S, Kumar N, et al. HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural tropical site in North Central India[J]. Atmos Environ, 1997,31(23):3867-3875.
- [3] 王晓燕. 上海中心城区降水中低分子有机酸的特征分析[J].广东化工,2014,41(6):135-138.
- [4] P.ChandraMoul, i S.VenkataMohan. A study onmajor inorganic ion composition of atmospheric aerosols at Tirupati[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 96: 217-228.

- [5] Chapman E G, et al. Organic acids springtime wisconsin precipitation samples. Atmospheric Environment.1986.20: 7-1719.
- [6] Susanr R.Bachman, Marke E.Peden. Determination of Organic Acid Anions in precipitation by Ion Chromatography Exclusion. Water Air and Soil Pollution 1987.33(1):191-198.
- [7] 章炎麟,李心清等.安顺大气降水中低分子有机酸的季节变化及其来源, 科学通报, 2011, 56(4-5):327-332.
- [8] 牛戆文,顾骏强等.有机酸对长江三角洲大气背景区降水酸化的影响, 中国环境科学 2010,30(2):150-154.
- [9] 徐刚, 李心清等.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).科学通报, 2009. 54(17):2568-2573.
- [10] 龙晓娟,王雪梅等,鼎湖山降水有机酸的变化特征及影响因素分析,环境化学,2011,30(9):1611-1619.
- [11] 江伟, 李心清等,贵州省遵义市降水中低分子有机酸对自由酸度的贡献,地球化学,2009.38(4):354-360.
- [12] 袁蕙,王瑛等,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,分析测试学报,2003.22(6):11-14.
- [13] 李心清,秦大河等,生物有机酸的来源及其测试分析方法.冰川冻土,2000.22(3):270-277.
- [14] 朱仲良,褚建新等,两维酸碱-沉淀滴定法同时测定有机酸.分析化学,1996.24(6):643-648.
- [15] 牛金刚,梁晓静,等,分光光度法测定水溶液中的有机酸含量,应用化学,2010.27(3):342-346.
- [16] 李寅宾,解志海等,毛细管等速电泳法测定酒及饮料中的多种有机酸,现代商检科技,1992.2(3):5-8.
- [17] 杜曦,周锡兰等,葡萄及葡萄酒中有机酸测定的衍生化气相色谱法,酿酒,2008.35(3):82-84.
- [18] 王鹏,尚军等,流动分析法测定烟草中的柠檬酸和苹果酸,烟草化学,2008.249(4):46-48.
- [19] 虞浔,乳酸含量的酶法测定,中南民族大学硕士学位论文,2007.
- [20] 姚浔平,李小平等,高效液相色谱荧光法测定尿中二元有机酸研究,中国卫生检验杂志,

2008.18(11): 2190-2192.

[21] 孙宝利, 黄金丽等, 高效液相色谱法测定土壤中有机酸, 分析试验室, 2010.29(增刊): 51-54.

[22] 张宁, 蒋仁依, 单柱离子色谱法测定降水中甲酸、乙酸和氟, 中国环境监测, 1995.11(5): 25-26.

[23] 卞伟栋, 离子色谱法测定大气降水中的甲酸、乙酸和丙酸, 污染防治技术, 2014.27(2): 61-63.

[24] 姜振邦, 李仁勇, 高压离子色谱法快速测定PM2.5中的阴离子和有机酸, 化学分析计量, 2014.23(Z1):46 -48.

[25] 夏静芬, 施敏凤, 等. 梯度淋洗离子色谱法同时测定雨水中12种有机酸和无机阴离子的研究[J].中国环境监测.2009,25(3):15-17.

[26] 牟世芬, 蒋建萍, 等. 有机酸的离子排斥色谱分析研究[J].色谱, 1992.10(3):133-136.

[27] 刘怡, 唐燕, 等. 离子色谱法同时测定降水中的常见阴离子[J], 华南农业大学学报 2006.27(4):106-108.

[28] 胡静, 曹顺安, 等. 梯度淋洗离子色谱法同时分析有机酸与无机阴离子的应用研究[J], 理化检验-化学分册, 2003.39(9):505-507.

附 1：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：中国环境监测总站

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、重庆市沙坪坝区环境监测站

项目负责人及职称：朱红霞 工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：010-84943187

报告编写人及职称：朱红霞 工程师

报告日期：2016 年 9 月 19

1 原始测试数据

本标准按照HJ168的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的6家实验室分别为：1-辽宁省环境监测实验中心、2-内蒙古自治区环境监测中心站、3-太原市环境监测中心站、4-扬州市环境监测中心站、5-湛江市环境保护监测站、6-重庆市沙坪坝区环境监测站。对《环境空气 降水中有有机酸的测定 离子色谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，结果如下。

1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
付友生	男	34	工程师	环境工程	11	辽宁省环境监测实验中心
秦雨	女	29	工程师	分析化学	4	辽宁省环境监测实验中心
任丽敏	女	30	工程师	环境科学	4	内蒙古自治区环境监测中心站
马翔	男	43	统计师	环境工程	20	太原市环境监测中心站
姜燕	女	34	工程师	化学	6	扬州市环境监测中心站
汤洁	女	30	工程师	化学	4	扬州市环境监测中心站
黄影霞	女	28	科员	应用化学	2	湛江市环境保护监测站
蔡 婕	女	36	科员	测控仪器及仪表	6	湛江市环境保护监测站
吴锦雄	男	49	副站长	化学	27	湛江市环境保护监测站
杜斌	男	29	工程师	环境科学	4	重庆市沙坪坝区环境监测站
沈艳艳	女	36	工程师	应用化学	14	重庆市沙坪坝区环境监测站
张文斌	男	35	分析室主任、工程师	应用化学	12	重庆市沙坪坝区环境监测站

附表 2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
离子色谱仪	赛默飞世尔 ICS-2000	06010139	良好	辽宁省环境监测实验中心

离子色谱仪	万通 940	194000005126	良好	内蒙古自治区监测中心站
离子色谱仪	万通 812	1820023005140	良好	太原市环境监测站
离子色谱仪	赛默飞世尔 ICS-2100	AA02140811	良好	扬州市环境监测中心站
离子色谱仪	万通 861	1861002002115	良好	湛江市环境保护监测站
离子色谱仪	赛默飞世尔 ICS-1100	13080337	良好	重庆市沙坪坝区环境监测站

附表 3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
甲酸	Dr.Ehvenstorfer 99.9%	无	辽宁省环境监测实验中心
乙酸	Dr.Ehvenstorfer 99.6%	无	辽宁省环境监测实验中心
草酸	Dr.Ehvenstorfer 99.0%	无	辽宁省环境监测实验中心
碳酸钠	天津市恒兴化学试剂制造有限公司、100 g、基准试剂	无	辽宁省环境监测实验中心
碳酸氢钠	天津市恒兴化学试剂制造有限公司、500 g、优级纯	无	辽宁省环境监测实验中心
甲酸	Dr.Ehvenstorfer 99.9%	无	内蒙古自治区环境监测中心站
乙酸	Dr.Ehvenstorfer 99.6%	无	内蒙古自治区环境监测中心站
草酸	Dr.Ehvenstorfer 99.0%	无	内蒙古自治区环境监测中心站
无水碳酸钠	国药集团 分析纯	无	内蒙古自治区环境监测中心站
甲酸	LGC Labor GmbH 1 ml 色谱纯	无	太原市环境监测中心站
乙酸	LGC Labor GmbH 5 ml 色谱纯	无	太原市环境监测中心站
草酸	LGC Labor GmbH 0.25 g 色谱纯	无	太原市环境监测中心站
碳酸钠	天津市科密欧化学试剂开发中心 500 g 优级纯	无	太原市环境监测中心站
甲酸	上海安谱, 250ml, 色谱纯	无	扬州市环境监测中心站
乙酸	阿拉丁, 500 ml, 色谱纯	无	扬州市环境监测中心站
草酸	Dr.Ehvenstorfer 99.0%	无	扬州市环境监测中心站
无水碳酸钠	光复, 500 g, 优级纯	无	扬州市环境监测中心站

碳酸氢钠	国药, 500 g, 分析纯	无	扬州市环境监测中心站
甲酸	Dr. Ehrenstorfer (1 ml) 99.6%	无	湛江市环境保护监测站
乙酸	Dr. Ehrenstorfer (5 ml) 99.9%	无	湛江市环境保护监测站
草酸	Dr. Ehrenstorfer (0.25 g) 99.0%	无	湛江市环境保护监测站
无水碳酸钠	科密欧 (500 g) 99.8%	无	湛江市环境保护监测站
无水碳酸钠	天津光复科技发展有限公司 (100 g) 99.95%	无	重庆市沙坪坝区环境监测站
碳酸氢钠	天津光复精细化工研究所 (500 g) 99.8%	无	重庆市沙坪坝区环境监测站
甲酸	Dr. Ehrenstorfer (1 ml) 99.6%	无	重庆市沙坪坝区环境监测站
乙酸	Dr. Ehrenstorfer (5 ml) 99.9%	无	重庆市沙坪坝区环境监测站
草酸	Dr. Ehrenstorfer (0.25 g) 99.0%	无	重庆市沙坪坝区环境监测站

1.2 目标化合物的检出限原始数据

下表为 6 家实验室对《环境空气 降水中有有机酸的测定 离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总, 其结果见附表 4。

附表 4-1 方法检出限、测定下限汇总表 (甲酸)

单位: mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	0.013	0.007	0.006	0.006	0.002	0.007
	第二次	0.014	0.007	0.006	0.008	0.003	0.007
	第三次	0.013	0.007	0.006	0.005	0.003	0.005
	第四次	0.012	0.007	0.005	0.005	0.003	0.007
	第五次	0.015	0.007	0.005	0.006	0.003	0.008
	第六次	0.013	0.007	0.003	0.008	0.003	0.008
	第七次	0.011	0.008	0.006	0.006	0.003	0.007
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.013	0.007	0.005	0.006	0.003	0.007
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0011	0.0005	0.0008	0.0014	0.0004	0.0009
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/L)		0.003	0.002	0.003	0.004	0.002	0.003
测定下限 (mg/L)		0.012	0.008	0.012	0.017	0.008	0.011

附表 4-2 方法检出限、测定下限汇总表（乙酸） 单位：mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	0.014	0.011	0.012	0.007	0.007	0.013
	第二次	0.012	0.011	0.013	0.011	0.007	0.014
	第三次	0.015	0.013	0.015	0.007	0.007	0.013
	第四次	0.014	0.010	0.013	0.009	0.007	0.011
	第五次	0.014	0.011	0.012	0.008	0.007	0.016
	第六次	0.015	0.013	0.011	0.008	0.008	0.013
	第七次	0.012	0.011	0.012	0.009	0.007	0.011
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.014	0.012	0.013	0.008	0.007	0.013
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0013	0.0009	0.0012	0.0012	0.0004	0.0016
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/L)		0.004	0.003	0.004	0.004	0.002	0.005
测定下限 (mg/L)		0.016	0.012	0.016	0.015	0.008	0.020

附表 4-3 方法检出限、测定下限汇总表（草酸） 单位：mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	0.011	0.012	0.015	0.010	0.010	0.012
	第二次	0.012	0.013	0.017	0.010	0.009	0.013
	第三次	0.011	0.012	0.015	0.008	0.009	0.011
	第四次	0.011	0.012	0.015	0.008	0.009	0.012
	第五次	0.014	0.013	0.015	0.009	0.009	0.010
	第六次	0.012	0.012	0.015	0.008	0.009	0.012
	第七次	0.011	0.010	0.015	0.009	0.008	0.012
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.012	0.012	0.015	0.009	0.009	0.012
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0011	0.0010	0.0008	0.0007	0.0006	0.0009
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/L)		0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003
测定下限 (mg/L)		0.012	0.012	0.012	0.009	0.008	0.011

结论：通过对 6 家实验室对《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》中目标化合物检出限数据进行汇总，该方法甲酸检出限为 0.002 mg/L~0.004 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L~0.016 mg/L；乙酸检出限为 0.002mg/L~0.005mg/L，测定下限为 0.008 mg/L~0.02 mg/L；草酸检出限为 0.002 mg/L~0.003 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L~0.012 mg/L。方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，即甲酸 0.004 mg/L，测定下限为 0.016 mg/L；

乙酸 0.005 mg/L，测定下限为 0.02 mg/L；草酸 0.003 mg/L，测定下限为 0.012 mg/L。但鉴于总站实验室所用仪器为万通-MIC 型号较陈旧，灵敏度较低，草酸测定所得检出限为 0.005mg/L，故最终选用草酸的检出限为 0.005mg/L，测定下限为 0.02 mg/L。

1.3 方法精密度测试原始数据

下表为 6 家实验室对《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》中目标化合物精密度数据进行汇总，其结果见附表 5~附表 7。

附表 5-1 甲酸低浓度（0.01mg/L）空白加标样品的精密度测试数据 单位：mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	0.007	0.010	0.011	0.016	0.010	0.009
	第二次	0.008	0.010	0.014	0.015	0.010	0.013
	第三次	0.009	0.010	0.015	0.016	0.011	0.011
	第四次	0.007	0.013	0.012	0.017	0.011	0.014
	第五次	0.008	0.013	0.011	0.015	0.011	0.012
	第六次	0.008	0.013	0.012	0.015	0.011	0.011
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.008	0.011	0.013	0.016	0.011	0.012
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0007	0.0016	0.002	0.0009	0.0005	0.0016
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.30	13.8	15.4	5.7	4.8	13.7

附表 5-2 乙酸低浓度（0.02mg/L）空白加标样品的精密度测试数据 单位：mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	0.014	0.020	0.021	0.026	0.021	0.022
	第二次	0.012	0.020	0.024	0.030	0.021	0.023
	第三次	0.015	0.021	0.019	0.028	0.022	0.024
	第四次	0.014	0.022	0.025	0.028	0.021	0.017
	第五次	0.014	0.024	0.024	0.031	0.021	0.021
	第六次	0.015	0.024	0.023	0.033	0.022	0.025
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.015	0.022	0.023	0.029	0.021	0.022
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0011	0.0019	0.002	0.0024	0.0005	0.0026
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.3	8.7	8.7	8.3	2.4	11.7

附表 5-3 草酸低浓度（0.02mg/L）空白加标样品的精密度测试数据 单位：mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	0.017	0.023	0.023	0.021	0.018	0.027
	第二次	0.018	0.023	0.024	0.021	0.019	0.033
	第三次	0.018	0.022	0.020	0.022	0.019	0.026
	第四次	0.019	0.021	0.022	0.021	0.019	0.024
	第五次	0.017	0.021	0.022	0.022	0.019	0.024

	第六次	0.018	0.021	0.022	0.021	0.019	0.027
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.018	0.022	0.022	0.021	0.019	0.027
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0008	0.0008	0.001	0.0004	0.0004	0.0030
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.2	3.5	4.5	2.0	2.2	11.3

通过对 6 家实验室对《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》中目标化合物检测精密度进行汇总，低浓度的三种有机酸标准混合溶液，其中 0.01 mg/L 甲酸标准溶液测试的标准偏差为 0.0005 mg/L~0.0016 mg/L，相对标准偏差为 4.8%~15.4%；0.02 mg/L 乙酸标准溶液测试的标准偏差为 0.0005 mg/L~0.0026 mg/L，相对标准偏差为 2.4%~11.7%；0.02 mg/L 草酸标准溶液测试的标准偏差为 0.0004 mg/L~0.0030 mg/L，相对标准偏差为 2.0%~11.3%。

附表 6-1 甲酸中浓度（0.05mg/L）空白加标样品的精密度测试数据 单位：mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	0.049	0.044	0.051	0.051	0.046	0.050
	第二次	0.048	0.044	0.051	0.052	0.045	0.047
	第三次	0.049	0.045	0.048	0.056	0.046	0.051
	第四次	0.049	0.044	0.048	0.056	0.045	0.046
	第五次	0.048	0.045	0.049	0.051	0.045	0.048
	第六次	0.047	0.045	0.050	0.052	0.046	0.049
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.049	0.044	0.050	0.053	0.046	0.049
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0008	0.0005	0.001	0.0023	0.0005	0.0017
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.7	1.1	2.0	4.3	1.2	3.5

附表 6-2 乙酸中浓度（0.1mg/L）空白加标样品的精密度测试数据 单位：mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	0.073	0.098	0.111	0.119	0.096	0.119
	第二次	0.072	0.098	0.108	0.122	0.095	0.111
	第三次	0.075	0.098	0.107	0.124	0.095	0.109
	第四次	0.069	0.102	0.107	0.127	0.095	0.101
	第五次	0.066	0.102	0.106	0.128	0.095	0.096
	第六次	0.068	0.102	0.105	0.129	0.094	0.105
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.075	0.100	0.107	0.125	0.095	0.107
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0034	0.0022	0.002	0.0038	0.0006	0.0074
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.5	2.3	1.9	3.0	0.7	6.9

附表 6-3 草酸中浓度（0.1mg/L）空白加标样品的精密度测试数据 单位：mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	0.098	0.095	0.096	0.093	0.096	0.096

	第二次	0.091	0.093	0.097	0.090	0.095	0.093
	第三次	0.105	0.096	0.098	0.094	0.097	0.096
	第四次	0.103	0.099	0.097	0.094	0.097	0.093
	第五次	0.101	0.096	0.098	0.092	0.095	0.098
	第六次	0.102	0.098	0.098	0.092	0.097	0.104
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.100	0.096	0.097	0.092	0.096	0.097
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0050	0.0021	0.001	0.0014	0.0010	0.0041
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.0	2.1	1.0	1.6	1.0	4.2

通过对 6 家实验室对《环境空气 降水中有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的测定 离子色谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总，中浓度的三种有机酸标准混合溶液，其中 0.05 mg/L 甲酸标准溶液测试的标准偏差为 0.0005 mg/L~0.0023 mg/L，相对标准偏差为 1.1%~4.3%；0.1 mg/L 乙酸标准溶液测试的标准偏差为 0.0006 mg/L~0.0074 mg/L，相对标准偏差为 0.7%~6.9%；0.1 mg/L 草酸标准溶液测试的标准偏差为 0.001 mg/L~0.005 mg/L，相对标准偏差为 1.0%~5.0%。

附表 7-1 甲酸高浓度（0.5mg/L）空白加标样品的精密度测试数据 单位：mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	0.437	0.497	0.497	0.470	0.500	0.503
	第二次	0.436	0.497	0.516	0.486	0.502	0.497
	第三次	0.426	0.497	0.484	0.472	0.502	0.507
	第四次	0.421	0.497	0.508	0.465	0.503	0.498
	第五次	0.422	0.496	0.486	0.470	0.505	0.492
	第六次	0.411	0.496	0.510	0.479	0.503	0.497
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.436	0.497	0.500	0.474	0.503	0.499
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0099	0.0008	0.013	0.0075	0.0016	0.0048
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.3	0.2	2.6	1.6	0.3	1.0

附表 7-21 乙酸高浓度（1.0mg/L）空白加标样品的精密度测试数据 单位：mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	0.971	1.01	1.00	0.938	0.981	1.06
	第二次	0.970	1.01	1.00	0.968	0.983	1.05
	第三次	0.954	1.01	1.01	0.969	0.982	1.10
	第四次	0.961	1.00	0.986	1.031	0.984	1.11
	第五次	0.973	0.991	0.993	1.049	0.985	1.06
	第六次	0.950	0.989	0.995	1.009	0.983	1.04
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.968	1.00	0.998	0.994	0.983	1.07
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0097	0.0095	0.008	0.043	0.0014	0.026
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.0	0.9	0.8	4.3	0.1	2.4

附表 7-3 草酸高浓度 (1.0mg/L) 空白加标样品的精密度测试数据 单位: mg/L

实验室编号		1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
测定值	第一次	1.01	1.02	0.979	0.954	1.00	1.00
	第二次	1.03	1.01	0.992	0.966	0.994	1.00
	第三次	1.01	1.03	1.000	0.954	1.03	1.01
	第四次	1.00	0.999	1.001	0.961	1.03	1.00
	第五次	1.01	0.979	0.985	0.968	0.996	1.01
	第六次	1.01	0.997	0.998	0.951	1.02	1.01
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		1.01	1.00	0.993	0.959	1.01	1.01
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0098	0.0170	0.009	0.0071	0.017	0.0050
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.0	1.7	0.9	0.7	1.6	0.5

通过对 6 家实验室对《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》中目标化合物检测精密度进行汇总, 高浓度的三种有机酸标准混合溶液, 其中 0.5 mg/L 甲酸标准溶液测试的标准偏差为 0.0016 mg/L~0.013 mg/L, 相对标准偏差为 0.2%~2.6%; 1.0 mg/L 乙酸标准溶液测试的标准偏差为 0.0014 mg/L~0.026 mg/L, 相对标准偏差为 0.1%~4.3%; 1.0 mg/L 草酸标准溶液测试的标准偏差为 0.0071 mg/L~0.017 mg/L, 相对标准偏差为 0.7%~1.7%。

1.4 方法准确度及实际样品测试原始数据

下表为 6 家实验室对《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》中目标化合物准确度和回收率数据进行汇总, 其结果见附表 8~附表 10。其中有四家单位采集到了降雪样品, 另外两家 (扬州和湛江) 地处我国南方, 冬季没有降雪, 故只对四家单位的降雪样品进行分析。

附表 8-1 雪水中甲酸加标测试数据

实验室编号		第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	相对误差 RE _i (%)	加标回收率 P _i (%)
1 辽宁	雪水	0.009	0.008	0.013	0.010	0.006	0.012	0.010	-	-
	雪水加标 0.02μg/L	0.038	0.036	0.019	0.022	0.032	0.020	0.028	9.2	90.8
2 内蒙	雪水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雪水加标 0.02mg/L	0.017	0.017	0.017	0.016	0.016	0.016	0.017	-15.0	82.7
	雪水加标 0.2mg/L	0.175	0.175	0.173	0.173	0.173	0.172	0.173	-13.5	86.6
3 太原	雪水	0.008	0.009	0.009	0.01	0.011	0.012	0.010	-	-
	雪水加标 0.02mg/L	0.028	0.028	0.028	0.028	0.030	0.030	0.029	-5.0	95.0
	雪水加标 0.2mg/L	0.204	0.210	0.191	0.201	0.224	0.215	0.208	-1.0	99.0
6 沙坪坝	雪水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雪水加标 0.02mg/L	0.024	0.025	0.024	0.022	0.025	0.023	0.024	19.2	119
	雪水加标 0.2mg/L	0.214	0.22	0.198	0.182	0.184	0.18	0.196	-1.8	98.2

附表 8-2 雪水中乙酸加标测试数据

实验室编号		第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	相对误差 REi (%)	加标回收率 P _i (%)
1 辽宁	雪水	0.022	0.017	0.024	0.024	0.020	0.019	0.021	-	-
	加标 0.02mg/L	0.047	0.061	0.029	0.039	0.036	0.042	0.042	6.7	107
2 内蒙	雪水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雪水加标 0.02mg/L	0.016	0.016	0.017	0.016	0.017	0.017	0.016	-20.0	80.0
	雪水加标 0.2mg/L	0.219	0.221	0.218	0.218	0.219	0.219	0.219	9.50	110
3 太原	雪水	0.198	0.198	0.206	0.207	0.189	0.177	0.196	-	-
	雪水加标 0.02mg/L	0.220	0.222	0.225	0.220	0.219	0.212	0.220	20.0	120
	雪水加标 0.2mg/L	0.414	0.410	0.410	0.398	0.392	0.402	0.404	4.0	104
6 沙坪坝	雪水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雪水加标 0.02mg/L	0.024	0.022	0.025	0.023	0.025	0.024	0.024	19.2	119
	雪水加标 0.2mg/L	0.198	0.203	0.229	0.223	0.173	0.212	0.206	3.2	103

附表 8-3 雪水中草酸加标测试数据

实验室编号		第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	相对误差 REi (%)	加标回收率 P _i (%)
1 辽宁	雪水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	加标 0.02μg/L	0.024	0.029	0.024	0.022	0.016	0.012	0.021	5.8	106
	加标 0.2μg/L	0.189	0.182	0.192	0.191	0.179	0.167	0.183	8.3	91.7
2 内蒙	雪水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雪水加标 0.02mg/L	0.023	0.023	0.021	0.024	0.023	0.022	0.023	15.0	113
	雪水加标 0.2mg/L	0.207	0.200	0.198	0.208	0.200	0.198	0.202	1.0	101
3 太原	雪水	0.017	0.016	0.016	0.017	0.016	0.016	0.016	-	-
	雪水加标 0.02mg/L	0.038	0.039	0.040	0.034	0.041	0.042	0.039	15.0	115
	雪水加标 0.2mg/L	0.221	0.211	0.212	0.213	0.206	0.214	0.213	-1.5	98.5
6 沙坪坝	雪水	0.023	0.021	0.020	0.022	0.024	0.018	0.021	-	-
	雪水加标 0.02mg/L	0.045	0.047	0.042	0.040	0.041	0.042	0.043	12.0	112
	雪水加标 0.2mg/L	0.179	0.183	0.182	0.183	0.183	0.178	0.181	-19.8	80.2

通过对 6 家实验室对《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》中目标化合物进行实际样品的测试。其中辽宁、内蒙、太原、重庆沙坪坝四家验证单位采集到雪水样品，实际雪水样品测定结果显示，甲酸加标量为 0.02 mg/L 时，相对误差在 -15%~19.2% 之间，回收率在 82.7%~119% 之间，加标量为 0.2 mg/L 时，相对误差为 -13.5%~-1%，回收率为 86.6%~99.0%；乙酸加标量为 0.02 mg/L 时，相对误差在 -20%~20% 之间，回收率在 80.0%~120% 之间，加标量为 0.2mg/L 时，相对误差为 3.2%~9.5%，回收率为 103%~110%；草酸加标量为 0.02 mg/L 时，相对误差在 5.8%~15% 之间，回收率在 106%~115% 之间，加标量为 0.2 mg/L 时，相对误差为 -1.5%~-8.3%，回收率为 80.2%~101%。

附表 9-1 雨水中甲酸加标测试数据

实验室编号		第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	相对误差 REi (%)	加标回收率 P _i (%)
1 辽宁	雨水 1	0.698	0.700	0.701	0.700	0.702	0.698	0.700	-	-
	雨水 1 加标 0.2 mg/L	0.877	0.883	0.889	0.889	0.902	0.890	0.888	5.8	94.3
	雨水 1 加标 0.5 mg/L	1.201	1.202	1.201	1.197	1.199	1.199	1.200	0.0	100
	雨水 2	0.289	0.296	0.294	0.295	0.296	0.299	0.295	-	-
	雨水 2 加标 0.02 mg/L	0.309	0.308	0.310	0.314	0.331	0.312	0.314	4.3	95.7
	雨水 2 加标 0.2 mg/L	0.484	0.492	0.490	0.495	0.489	0.494	0.491	2.1	97.9
2 内蒙	雨水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水加标 0.02 mg/L	0.018	0.018	0.018	0.017	0.018	0.017	0.018	-10.0	90.0
	雨水加标 0.2 mg/L	0.178	0.181	0.179	0.181	0.183	0.181	0.180	-10.0	90.0
3 太原	雨水	0.008	0.008	0.007	0.006	0.008	0.007	0.007	-	-
	雨水加标 0.02 mg/L	0.023	0.025	0.027	0.028	0.025	0.027	0.026	-5.0	95.0
	雨水加标 0.2 mg/L	0.202	0.203	0.204	0.193	0.191	0.202	0.199	-4.0	96.0
4 扬州	雨水 1	0.012	0.012	0.013	0.017	0.015	0.014	0.014	-	-
	雨水 1 加标 0.02 mg/L	0.040	0.031	0.029	0.032	0.032	0.031	0.032	8.17	91.8
	雨水 1 加标 0.2 mg/L	0.211	0.204	0.202	0.211	0.212	0.212	0.209	2.71	97.3
	雨水 2	0.013	0.012	0.010	0.013	0.013	0.010	0.012	-	-
	雨水 2 加标 0.02 mg/L	0.038	0.033	0.030	0.029	0.037	0.028	0.033	2.50	103
5 湛江	雨水 2 加标 0.2 mg/L	0.221	0.220	0.226	0.218	0.226	0.214	0.221	4.41	104
	雨水 1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水 1 加标 0.02 mg/L	0.016	0.015	0.017	0.018	0.018	0.018	0.017	-15.0	85.0
	雨水 1 加标 0.2 mg/L	0.189	0.189	0.089	0.189	0.189	0.186	0.189	-5.8	94.2
	雨水 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
6 沙坪坝	雨水 2 加标 0.02 mg/L	0.018	0.018	0.017	0.016	0.017	0.017	0.017	-14.2	85.8
	雨水 2 加标 0.2 mg/L	0.172	0.172	0.171	0.165	0.177	0.174	0.172	-14.1	85.9
	雨水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
6 沙坪坝	雨水加标 0.02 mg/L	0.023	0.022	0.024	0.024	0.023	0.023	0.023	15.0	115
	雨水加标 0.2 mg/L	0.210	0.219	0.218	0.213	0.191	0.183	0.205	2.5	103

附表 9-2 雨水中乙酸加标测试数据

实验室编号		第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	相对误差 REi (%)	加标回收率 P _i (%)
1 辽宁	雨水 1	0.757	0.748	0.738	0.723	0.733	0.732	0.739	-	-
	雨水 1 加标 0.2 mg/L	0.983	0.985	0.973	0.979	0.972	0.966	0.976	18.9	119
	雨水 1 加标 0.5 mg/L	1.252	1.262	1.242	1.250	1.239	1.240	1.248	1.8	102
	雨水 2	0.288	0.273	0.272	0.268	0.277	0.284	0.277	-	-
	雨水 2 加标 0.02 mg/L	0.308	0.314	0.301	0.276	0.283	0.288	0.295	10.0	90.0
	雨水 2 加标 0.2 mg/L	0.502	0.503	0.513	0.510	0.510	0.499	0.506	14.6	115

2 内蒙	雨水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水加标 0.02 mg/L	0.018	0.018	0.020	0.017	0.017	0.018	0.018	-10.0	90.0
	雨水加标 0.2 mg/L	0.215	0.215	0.217	0.217	0.215	0.215	0.216	8.0	108
3 太原	雨水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水加标 0.02 mg/L	0.021	0.022	0.023	0.021	0.019	0.021	0.021	5.0	105
	雨水加标 0.2 mg/L	0.201	0.205	0.203	0.198	0.208	0.202	0.203	1.5	102
4 扬州	雨水 1	0.015	0.017	0.013	0.020	0.018	0.017	0.017	-	-
	雨水 1 加标 0.02 mg/L	0.045	0.034	0.030	0.035	0.035	0.034	0.036	6.92	93.1
	雨水 1 加标 0.2 mg/L	0.188	0.191	0.187	0.211	0.204	0.192	0.195	10.9	89.1
	雨水 2	0.030	0.027	0.024	0.020	0.026	0.028	0.026	-	-
	雨水 2 加标 0.02 mg/L	0.046	0.044	0.042	0.057	0.045	0.042	0.046	0.67	100
	雨水 2 加标 0.2 mg/L	0.217	0.214	0.207	0.232	0.228	0.213	0.219	3.72	96.4
5 湛江	雨水 1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水 1 加标 0.02 mg/L	0.023	0.022	0.022	0.023	0.023	0.023	0.023	13.3	113
	雨水 1 加标 0.2 mg/L	0.202	0.205	0.204	0.204	0.203	0.202	0.203	1.7	102
	雨水 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水 2 加标 0.02 mg/L	0.022	0.021	0.022	0.021	0.021	0.022	0.022	7.5	108
	雨水 2 加标 0.2 mg/L	0.189	0.188	0.190	0.170	0.190	0.190	0.186	-6.9	93.1
6 沙坪坝	雨水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水加标 0.02 mg/L	0.021	0.018	0.025	0.027	0.026	0.022	0.023	15.0	115
	雨水加标 0.2 mg/L	0.198	0.213	0.198	0.212	0.207	0.205	0.205	2.5	103

附表 9-3 雨水中草酸加标测试数据

实验室编号		第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	相对误差 RE _i (%)	加标回收率 P _i (%)
1 辽宁	雨水 1	0.101	0.105	0.108	0.111	0.109	0.105	0.107	-	-
	雨水 1 加标 0.02 mg/L	0.126	0.126	0.123	0.132	0.123	0.127	0.126	1.7	98.3
	雨水 1 加标 0.2 mg/L	0.293	0.304	0.294	0.295	0.303	0.297	0.298	4.4	95.6
	雨水 2	0.038	0.038	0.034	0.040	0.034	0.032	0.036	-	-
	雨水 2 加标 0.02 mg/L	0.047	0.059	0.056	0.053	0.053	0.056	0.054	10.0	90.0
	雨水 2 加标 0.2 mg/L	0.223	0.231	0.241	0.232	0.236	0.239	0.234	1.2	98.8
2 内蒙	雨水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水加标 0.02 mg/L	0.021	0.021	0.022	0.022	0.021	0.021	0.022	10.0	108
	雨水加标 0.2 mg/L	0.194	0.195	0.195	0.195	0.196	0.196	0.195	-2.5	97.7
3 太原	雨水	0.012	0.015	0.013	0.016	0.014	0.012	0.014	-	-
	雨水加标 0.02 mg/L	0.031	0.030	0.032	0.029	0.035	0.036	0.032	-10.0	90.0
	雨水加标 0.2 mg/L	0.208	0.206	0.207	0.202	0.208	0.210	0.207	-3.5	96.5
4 扬州	雨水 1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水 1 加标 0.02 mg/L	0.021	0.019	0.018	0.019	0.019	0.019	0.019	4.50	95.5
	雨水 1 加标 0.2 mg/L	0.200	0.198	0.202	0.201	0.202	0.203	0.201	0.45	100
	雨水 2	0.011	0.010	0.010	0.010	0.008	0.010	0.010	-	-

	雨水 2 加标 0.02 mg/L	0.027	0.028	0.027	0.027	0.027	0.028	0.027	13.3	86.8
	雨水 2 加标 0.2 mg/L	0.209	0.209	0.207	0.206	0.208	0.208	0.208	1.14	98.9
5 湛 江	雨水 1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水 1 加标 0.02 mg/L	0.018	0.018	0.018	0.017	0.018	0.018	0.018	-10.8	89.2
	雨水 1 加标 0.2 mg/L	0.177	0.179	0.170	0.169	0.178	0.169	0.174	-13.2	86.8
	雨水 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水 2 加标 0.02 mg/L	0.019	0.020	0.019	0.018	0.019	0.019	0.019	-5.0	95.0
	雨水 2 加标 0.2 mg/L	0.165	0.176	0.179	0.176	0.177	0.178	0.175	-12.4	87.6
6 沙 坪 坝	雨水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	雨水加标 0.02 mg/L	0.021	0.028	0.026	0.026	0.018	0.018	0.022	10.0	110
	雨水加标 0.2 mg/L	0.197	0.190	0.179	0.179	0.200	0.193	0.191	-4.5	95.5

通过对 6 家实验室对《环境空气 降水中有机酸（甲酸、乙酸、草酸）的测定 离子色谱法》中目标化合物进行实际雨水样品的测试。测定的样品共 9 个，点位遍布我国南北东西，其中甲酸加标量为 0.02 mg/L 时，相对误差在-14.2%~15%之间，回收率在 85.0%~115%之间，加标量为 0.2 mg/L 时，相对误差为-14.1%~-5.8%，回收率为 90.0%~104%；乙酸加标量为 0.02 mg/L 时，相对误差在-10%~15%之间，回收率在 90.0%~115%之间，加标量为 0.2 mg/L 时，相对误差为-6.9%~18.9%，回收率为 89.1%~119%；草酸加标量为 0.02 mg/L 时，相对误差在-10.8%~13.3%之间，回收率在 86.8%~110%之间，加标量为 0.2 mg/L 时，相对误差为-13.2%~4.4%，回收率为 87.6%~100%。

1.5 其它需要说明的问题

本次参与方法验证的 6 家单位，其中 1 家提出了需要说明的问题，具体如下：

辽宁省环境监测实验中心提出测试中的异常或意外情况。雪水加标 0.2 mg/L 时，测定甲酸和乙酸浓度逐级降低。原因可能样品中微生物降解所致。尤其要注意样品保存时间，样品中可能存在的微生物会使其中有机酸降解，经实验得知样品如需保存，需过膜后冷藏。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果如下附表 10：

附表 10-1 方法检出限、测定下限汇总表（甲酸）

单位：mg/L

实验室编号	1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.013	0.007	0.005	0.006	0.003	0.007

标准偏差 S_i (mg/L)	0.0011	0.0005	0.0008	0.0014	0.0004	0.0009
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/L)	0.003	0.002	0.003	0.004	0.002	0.003
测定下限 (mg/L)	0.012	0.008	0.012	0.017	0.008	0.011

附表 10-2 方法检出限、测定下限汇总表 (乙酸)

单位: mg/L

实验室编号	1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.014	0.012	0.013	0.008	0.007	0.013
标准偏差 S_i (mg/L)	0.0013	0.0009	0.0012	0.0012	0.0004	0.0016
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/L)	0.004	0.003	0.004	0.004	0.002	0.0050
测定下限 (mg/L)	0.016	0.012	0.016	0.015	0.008	0.020

附表 10-3 方法检出限、测定下限汇总表 (草酸)

单位: mg/L

实验室编号	1 辽宁	2 内蒙	3 太原	4 扬州	5 湛江	6 沙坪坝
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.012	0.012	0.015	0.009	0.009	0.012
标准偏差 S_i (mg/L)	0.0011	0.0010	0.0008	0.0007	0.0006	0.0009
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/L)	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003
测定下限 (mg/L)	0.012	0.012	0.012	0.009	0.008	0.011

结论: 通过对 6 家实验室对《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》中目标化合物检出限数据进行汇总, 该方法甲酸检出限为 0.002 mg/L~0.004 mg/L, 测定下限为 0.008 mg/L~0.016 mg/L; 乙酸检出限为 0.002 mg/L~0.005 mg/L, 测定下限为 0.008 mg/L~0.020 mg/L; 草酸检出限为 0.002 mg/L~0.003 mg/L, 测定下限为 0.008 mg/L~0.012 mg/L。方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值, 即甲酸 0.004 mg/L, 测定下限为 0.016 mg/L; 乙酸 0.005 mg/L, 测定下限为 0.02 mg/L; 草酸 0.003 mg/L, 测定下限为 0.012 mg/L。但鉴于编制组所用仪器为万通-MIC 型号较陈旧, 灵敏度较低, 草酸测定所得检出限为 0.005mg/L, 故最终选用草酸的检出限为 0.005mg/L, 测定下限为 0.02 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中精密度的统计, 其结果如下附表 11:

附表 11-1 实验室间方法精密度验证数据汇总表（甲酸）

单位：mg/L

实验室号	浓度 1 (0.01mg/L)			浓度 2 (0.05mg/L)			浓度 3 (0.5mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1 辽宁	0.008	0.0007	8.3	0.049	0.0008	1.7	0.436	0.0099	2.3
2 内蒙	0.011	0.0016	13.8	0.044	0.0005	1.1	0.497	0.0008	0.2
3 太原	0.013	0.0020	15.4	0.050	0.0010	2.0	0.500	0.013	2.6
4 扬州	0.016	0.0009	5.7	0.053	0.0023	4.3	0.474	0.0075	1.6
5 湛江	0.011	0.0005	4.8	0.046	0.0005	1.2	0.503	0.0016	0.3
6 沙坪坝	0.012	0.0016	13.7	0.049	0.0017	3.5	0.499	0.0048	1.0
平均值 \bar{x}	0.012			0.048			0.485		
标准偏差 S'	0.002			0.003			0.024		
相对标准偏差 RSD' (%)	20.4			5.9			4.9		
重复性限 r	0.004			0.004			0.021		
再现性限 R	0.008			0.001			0.076		

附表 11-2 实验室间方法精密度验证数据汇总表（乙酸）

单位：mg/L

实验室号	浓度 1 (0.02mg/L)			浓度 2 (0.1mg/L)			浓度 3 (1.0mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1 辽宁	0.015	0.0011	7.3	0.075	0.0034	4.5	0.968	0.0097	1.0
2 内蒙	0.022	0.0019	8.7	0.100	0.0022	2.3	1.000	0.0095	0.9
3 太原	0.023	0.0020	8.7	0.107	0.0020	1.9	0.998	0.008	0.8
4 扬州	0.029	0.0024	8.3	0.125	0.0038	3.0	0.994	0.043	4.3
5 湛江	0.021	0.0005	2.4	0.095	0.0006	0.7	0.983	0.0014	0.1
6 沙坪坝	0.022	0.0026	11.7	0.107	0.0074	6.9	1.070	0.026	2.4
平均值 \bar{x}	0.022			0.102			1.002		

标准偏差 S'	0.004	0.015	0.032
相对标准偏差 RSD' (%)	18.6	14.8	3.2
重复性限 r	0.023	0.025	0.060
再现性限 R	0.051	0.052	0.113

附表 11-3 实验室间方法精密度验证数据汇总表（草酸）

单位：mg/L

实验室号	浓度 1 (0.02mg/L)			浓度 2 (0.1mg/L)			浓度 3 (1.0mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1 辽宁	0.018	0.0008	4.2	0.100	0.0050	5.0	1.01	0.0098	1.0
2 内蒙	0.022	0.0008	3.5	0.096	0.0021	2.1	1.00	0.0170	1.7
3 太原	0.022	0.0010	4.5	0.097	0.001	1.0	0.993	0.009	0.9
4 扬州	0.021	0.0004	2.0	0.092	0.0014	1.6	1.012	0.0071	0.7
5 湛江	0.019	0.0004	2.2	0.096	0.0010	1.0	0.983	0.0017	1.6
6 沙坪坝	0.027	0.0030	11.3	0.097	0.0041	4.2	1.01	0.005	0.5
平均值 \bar{x}	0.022			0.096			1.01		
标准偏差 S'	0.003			0.002			0.028		
相对标准偏差 RSD' (%)	13.4			2.4			2.8		
重复性限 r	0.089			0.008			0.027		
再现性限 R	0.009			0.010			0.089		

结论：通过对 6 家实验室对《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》中乙酸、草酸的 0.02 mg/L、0.1 mg/L、1.0 mg/L 三个浓度标准样溶液以及甲酸的 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.5 mg/L 三个浓度标准溶液测定方法精密度，其中乙酸实验室内相对标准偏差分别为：2.4%~11.7%、0.7%~6.9%、0.1%~4.3%。实验室间相对标准偏差分别为 18.6%、14.8%、3.2%；重复性限分别为 0.023 mg/L、0.025 mg/L、0.060 mg/L；再现性限分

别为 0.051 mg/L、0.052 mg/L、0.113 mg/L；甲酸实验室内相对标准偏差分别为：4.8%~15.4%、1.1%~3.5%、0.2%~2.6%。实验室间相对标准偏差分别为 20.4%、5.9%、4.9%；重复性限分别为 0.004 mg/L、0.004 mg/L、0.021 mg/L；再现性限分别为 0.008 mg/L、0.0009 mg/L、0.076 mg/L；草酸实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~11.3%、1.0%~5.0%、0.5%~1.7%，实验室间相对标准偏差分别为 13.4%、2.4%、2.8%；重复性限分别为 0.089 mg/L、0.008 mg/L、0.027 mg/L；再现性限分别为 0.009 mg/L、0.0103 mg/L、0.089 mg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中准确度的统计，其结果如下附表 12：

附表 12-1 实验室间加标实际样品测定准确度验证数据汇总表（乙酸）

实验室号	加标浓度为 0.02 mg/L			加标浓度为 0.2 mg/L		
	$\bar{X}_{\text{加标}} - \bar{X}_{\text{样品}}$ (mg/L)	相对误差 RE_i (%)	回收 率%	$\bar{X}_{\text{加标}} - \bar{X}_{\text{样品}}$ (mg/L)	相对误差 RE_i (%)	回收率 %
1 辽宁	0.018	10	90.0	0.211	14.6	115
	0.021	6.7	107			
2 内蒙	0.016	-20	80.0	0.219	9.5	110
	0.018	-10	90.0	0.216	8	108
3 太原	0.024	20	120	0.208	4	104
	0.021	5	105	0.203	1.5	102
4 扬州	0.019	6.9	93.1	0.178	10.9	89.1
	0.020	0.67	100	0.193	3.72	96.4
5 湛江	0.023	13.3	113	0.203	1.7	102
	0.022	7.5	108	0.186	-6.9	93.1
6 沙坪坝	0.024	19.2	119	0.206	3.2	103
	0.023	15	115	0.205	2.5	103
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.021			0.202		
相对误差均值 \overline{RE} (%)	6.2			4.8		
相对误差标准偏差 S_{RE}	11.1			5.5		

加标回收率均值 \bar{P}	103
加标回收率相对偏差 $S_{\bar{P}}$	10.1

附表 12-2 实验室间加标实际样品测定准确度验证数据汇总表（甲酸）

实验室号	加标浓度为 0.02 mg/L			加标浓度为 0.2 mg/L		
	$\bar{X}_{\text{加标}} - \bar{X}_{\text{样品}}$ (mg/L)	相对误差 RE_i (%)	回收 率%	$\bar{X}_{\text{加标}} - \bar{X}_{\text{样品}}$ (mg/L)	相对误差 RE_i (%)	回收率 %
1 辽宁	0.018	9.2	90.8	0.188	5.8	94.3
	0.019	4.3	95.7	0.196	2.1	97.9
2 内蒙	0.017	-15	82.7	0.173	-13.5	86.6
	0.018	-10	90.0	0.180	-10	90.0
3 太原	0.019	-5	95.0	0.198	-1	99.0
	0.019	-5	95.0	0.192	-4	96.0
4 扬州	0.018	8.17	91.8	0.195	2.71	97.3
	0.021	2.5	103	0.209	4.41	104
5 湛江	0.017	-15	85.0	0.189	-5.8	94.2
	0.017	-14.2	85.8	0.172	-14.1	85.9
6 沙坪坝	0.024	19.2	119	0.196	-1.8	98.2
	0.023	15	115	0.205	2.5	103
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.019			0.191		
相对误差均值 \overline{RE} (%)	-0.5			-2.7		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$	11.4			6.6		
加标回收率均值 \bar{P}	95.6					
加标回收率相对偏差 $S_{\bar{P}}$	9.2					

附表 12-3 实验室间加标实际样品测定准确度验证数据汇总表（草酸）

实验室号	加标浓度为 0.02 mg/L			加标浓度为 0.2 mg/L		
	$\bar{X}_{\text{加标}} - \bar{X}_{\text{样品}}$ (mg/L)	相对误差 RE_i (%)	回收率 率%	$\bar{X}_{\text{加标}} - \bar{X}_{\text{样品}}$ (mg/L)	相对误差 RE_i (%)	回收率 %
1 辽宁	0.021	5.8	106	0.183	8.3	91.7
	0.019	1.7	98.3	0.191	4.4	95.6
	0.018	10	90.0	0.198	1.2	98.8
2 内蒙	0.023	15	113	0.202	1.0	101
	0.022	10	108	0.195	-2.5	97.7
3 太原	0.023	15	115	0.197	-1.5	98.5
	0.018	-10	90.0	0.207	-3.5	96.5
4 扬州	0.019	4.5	95.5	0.201	0.45	100
	0.017	13.3	86.8	0.198	1.14	98.9
5 湛江	0.018	-10.8	89.2	0.197	-13.2	86.8
	0.019	-5	95.0	0.175	-12.4	87.6
6 沙坪坝	0.022	12	112	0.160	-19.8	80.2
	0.022	10	110	0.191	-4.5	95.5
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.020			0.192		
相对误差均值 \overline{RE} (%)	5.5			-3.1		
相对误差标准偏差 S_{RE}	8.7			7.4		
加标回收率均值 \bar{P}	97.6					
加标回收率相对偏差 $S_{\bar{P}}$	9.1					

结论：通过对 6 家实验室对《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》中乙酸、甲酸、草酸三种有机酸准确度的测定。选用加标量为 0.02 mg/L 和 0.2 mg/L 两个浓度的实际样品进行方法准确度测定，其中乙酸实验室内相对误差分别为：-20%~19.2%、-6.9%~14.6%，实验室间相对误差分别为 6.2±11.1%、4.8±5.5%，实验室内降

水加标回收率在 80.0%~119%，实验室间加标回收率均值为 103%，实验室间加标回收率标准偏差为 10.1%；甲酸实验室内相对误差分别为：-15%~19.2%、-14.1%~5.8%，实验室间相对误差分别为-0.5±11.4%、-2.7±6.6%，实验室内降水加标回收率在 85.0%~119%，实验室间加标回收率均值为 95.6%，实验室间加标回收率标准偏差为 9.2%；草酸实验室内相对误差分别为：-10.8%~15%、-19.8%~8.3%，实验室间相对误差分别为 5.5±8.7%、-3.1±7.4%，实验室内降水加标回收率在 80.2%~115%，实验室间加标回收率均值为 97.6%，实验室间加标回收率标准偏差为 9.1%。

3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

6 家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：《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》中目标化合物检出限数据进行汇总，该方法乙酸检出限为 0.002 mg/L~0.005 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L~0.02 mg/L；甲酸检出限为 0.002 mg/L~0.004 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L~0.016 mg/L；草酸检出限为 0.002 mg/L~0.003 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L~0.012 mg/L。方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，即乙酸 0.005 mg/L，测定下限为 0.02 mg/L；甲酸 0.004 mg/L，测定下限为 0.016 mg/L；草酸 0.003 mg/L，测定下限为 0.012 mg/L。但鉴于总站实验室所用仪器为万通-MIC 型号较陈旧，草酸测定所得检出限为 0.005mg/L，故最终选用草酸的检出限为 0.005mg/L，测定下限为 0.02 mg/L。

(2) 应用甲酸浓度分别为 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.5 mg/L，乙酸、草酸浓度分别为 0.02 mg/L、0.1 mg/L、1.0 mg/L 的三个标准溶液测定方法精密度。

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

乙酸实验室内相对标准偏差分别为：2.4%~11.7%、0.7%~6.9%、0.1%~4.3%。实验室间相对标准偏差分别为 18.6%、14.8%、3.2%；重复性限分别为 0.023 mg/L、0.025 mg/L、0.060 mg/L；再现性限分别为 0.051 mg/L、0.052 mg/L、0.113 mg/L。

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

(3) 对加标量为 0.02 mg/L 和 0.2 mg/L 两个浓度的实际样品进行方法准确度测定, 其中甲酸实验室内相对误差分别为: -15%~19.2%、-14.1%~5.8%, 实验室间相对误差分别为 -0.5±11.4%、-2.7±6.6%, 实验室内降水加标回收率在 85.0%~119%, 实验室间加标回收率均值为 95.6%, 实验室间加标回收率标准偏差为 9.2%;

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

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

本方法各项特性指标均达到预期要求。