

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-202□

环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法

Ambient air — Determination of carboxylic acid compounds

— Gas chromatography-mass spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	6
9 精密度和准确度.....	7
10 质量保证和质量控制.....	8
11 废物处理.....	8
附录 A（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	9

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，规范环境空气中羧酸类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中6种羧酸类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：生态环境部华南环境科学研究所。

本标准验证单位：广东省环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站、广州市环境监测中心站、中国科学院广州地球化学研究所、韶关市环境监测中心站和广州开发区环境监测站。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的部分溶剂具有一定毒性，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中羧酸类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气和无组织排放监控点空气中乙酸、丙酸、正丁酸、丙烯酸、异戊酸和正戊酸 6 种羧酸的测定。

当采样体积为 60 L，浓缩定容体积为 1.0 ml 时，乙酸、丙酸、正丁酸、丙烯酸、异戊酸和正戊酸的方法检出限分别为 $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限分别为 $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 规范性引用文件

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

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

3 方法原理

以浸渍硅胶采样管采集环境空气和无组织排放监控点空气中的羧酸类化合物，经水超声解吸、甲基叔丁基醚萃取、浓缩、定容后用气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间、特征离子质荷比及其丰度比定性，内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标物的纯水。

4.1 氯化钠 (NaCl)：在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

4.2 碳酸钠 (Na_2CO_3)：使用前于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h，置于干燥器中保存。

4.3 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

4.4 甲基叔丁基醚 ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$)：色谱纯。

4.5 乙酸标准品： $w(\text{CH}_3\text{COOH}) \geq 99.5\%$ 。

4.6 丙酸标准品： $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) \geq 99.5\%$ 。

4.7 丙烯酸标准品： $w(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}) \geq 99.5\%$ 。

- 4.8 正丁酸标准品： $w(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) \geq 99.5\%$ 。
 4.9 异戊酸标准品： $w(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}) \geq 98.5\%$ 。
 4.10 正戊酸标准品： $w(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}) \geq 99\%$ 。
 4.11 正戊酸- d_9 标准品： $w(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH-}\text{d}_9) \geq 98\%$ 。
 4.12 碳酸钠溶液： $\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10.6 \text{ g/L}$ 。

称取 10.6 g 碳酸钠 (4.2)，用水溶解至 1000 ml。

- 4.13 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。

取 27.2 ml 硫酸 (4.3) 缓慢倒入少量水中，稀释至 1000 ml。

- 4.14 内标贮备液： $\rho = 10.0 \text{ g/L}$ 。

称取 100 mg (精确到 0.1 mg) 正戊酸- d_9 标准品 (4.11) 于 10 ml 容量瓶中，用甲基叔丁基醚 (4.4) 稀释定容至标线，摇匀。4 °C 以下冷藏，可保存 1 个月。

- 4.15 内标使用液： $\rho = 200 \text{ mg/L}$ 。

移取适量内标贮备液 (4.14)，用甲基叔丁基醚 (4.4) 稀释。4 °C 以下冷藏，可保存 1 个月。

- 4.16 羧酸标准贮备液：乙酸 $\rho = 20.0 \text{ g/L}$ ，丙酸 $\rho = 8.00 \text{ g/L}$ ，丙烯酸 $\rho = 4.00 \text{ g/L}$ ，正丁酸、异戊酸和正戊酸 $\rho = 1.00 \text{ g/L}$ 。

分别称取 2.00 g (精确到 0.1 mg) 乙酸标准品 (4.5)，0.80 g (精确到 0.1 mg) 丙酸标准品 (4.6)，0.40 g (精确到 0.1 mg) 丙烯酸标准品 (4.7)，0.10 g (精确到 0.1 mg) 正丁酸、异戊酸和正戊酸标准品 (4.8~4.10) 于 100 ml 容量瓶中，用甲基叔丁基醚 (4.4) 稀释定容至标线，摇匀。4 °C 以下冷藏，可保存 1 个月。

- 4.17 羧酸标准使用液：乙酸 $\rho = 60.0 \text{ mg/L}$ ，丙酸 $\rho = 24.0 \text{ mg/L}$ ，丙烯酸 $\rho = 12.0 \text{ mg/L}$ ，正丁酸、异戊酸和正戊酸 $\rho = 3.00 \text{ mg/L}$ 。

移取适量羧酸标准贮备液 (4.16)，用甲基叔丁基醚 (4.4) 稀释，临用现配。

- 4.18 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

- 4.19 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

- 4.20 浸渍硅胶：粒径 380~830 μm (40~20 目) 的硅胶在碳酸钠溶液 (4.12) 中浸泡 30 min，倾去溶液，晾干备用。

- 4.21 浸渍硅胶采样管：长 15 cm，外径 6 mm，内径 4 mm 的玻璃管，内装两段浸渍硅胶，其中 A 段 450 mg，B 段 150 mg，采样管两端和两段浸渍硅胶之间用硅烷化玻璃棉填塞，装填后两端熔封。可购买市售商品化采样管。采样管示意图见图 1。

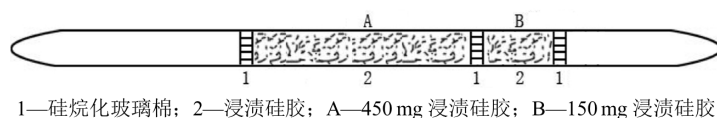


图1 浸渍硅胶采样管示意图

5 仪器和设备

5.1 空气采样器：具备流量控制功能，流量范围为 0.1 L/min~1.0 L/min，其他技术指标应符合 HJ 194 的规定。

5.2 气相色谱-质谱仪：气相色谱部分具有毛细管柱和分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具有电子轰击（EI）离子源，有全扫描/选择离子扫描、自动/手动调谐、谱库检索等功能。

5.3 色谱柱：长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为硝基对苯二酸改性的聚乙二醇（FFAP），或其他等效的色谱柱。

5.4 超声波清洗器：功率 \geq 200 W。

5.5 氮吹仪。

5.6 样品管：玻璃或聚全氟乙丙烯等材质，10 ml，具塞。

5.7 分析天平：感量为 0.1 mg。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气样品

环境空气和无组织排放监控点空气采样按 HJ 194 和 HJ/T 55 中的有关规定执行。

采样时，打开浸渍硅胶采样管（4.21）两端，将采样管 B 端与空气采样器（5.1）进气口连接，以 0.5 L/min~1.0 L/min 流量采样，采样体积为 60 L。

6.1.2 现场空白样品

每次采集样品应至少带 1 个现场空白样品。将同批次浸渍硅胶采样管（4.21）带至采样现场，打开其两端，不与采样器连接，立即用密封帽密封两端。按照与样品运输和保存（6.2）相同条件带回实验室。

6.2 样品运输和保存

样品采集后，用密封帽封闭浸渍硅胶采样管（4.21）的两端，置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏箱内运输保存。若不能及时测定，样品应于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏保存，5 d 内完成分析。

6.3 试样的制备

6.3.1 样品提取

将采样管 A 段和 B 段浸渍硅胶分别转入样品管（5.6）中，分别加入 5.0 ml 水，置于超声波清洗器（5.4）中，超声 20 min 后，分别移取 3.0 ml 提取液至另一支样品管（5.6）中。

6.3.2 样品萃取

向提取液（6.3.1）中加入 1.2 g 氯化钠（4.1），摇匀。滴加一滴硫酸溶液（4.13），加入 3.0 ml 甲基叔丁基醚（4.4）萃取，收集上层萃取液。再重复萃取 2 次，合并萃取液。

6.3.3 样品浓缩

用氮吹仪（5.5）将萃取液（6.3.2）浓缩至 1.0 ml 以下，加入 10 μ l 内标使用液（4.15），用甲基叔丁基醚（4.4）定容至 1.0 ml，待测。

6.4 空白试样的制备

6.4.1 实验室空白

将与采样同批次的采样管按照与试样的制备（6.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

6.4.2 现场空白

按照与试样的制备（6.3）相同的步骤进行制备。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱

进样口温度：250 $^{\circ}$ C；进样方式：不分流进样；进样量：1.0 μ l；载气：氦气（4.19）；柱流量：1.5 ml/min；色谱柱升温程序：50 $^{\circ}$ C（保持 2 min），以 8 $^{\circ}$ C/min 升温至 150 $^{\circ}$ C，再以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 220 $^{\circ}$ C（保持 5 min）。

7.1.2 质谱

离子源温度：230 $^{\circ}$ C；传输线温度：240 $^{\circ}$ C；离子化方式：EI；离子化能量：70 eV；扫描方式：选择离子扫描（SIM）。各目标物的参考保留时间、定量和定性离子见表 1。

表1 各目标物参考保留时间、定量和定性离子

化合物	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
乙酸	9.80	45	60
丙酸	11.15	74	45
正丁酸	12.50	60	73
丙烯酸	12.69	72	55
异戊酸	13.09	60	43, 87
正戊酸	14.08	60	73
正戊酸-d ₉	13.91	63	77

7.2 校准

7.2.1 校准曲线

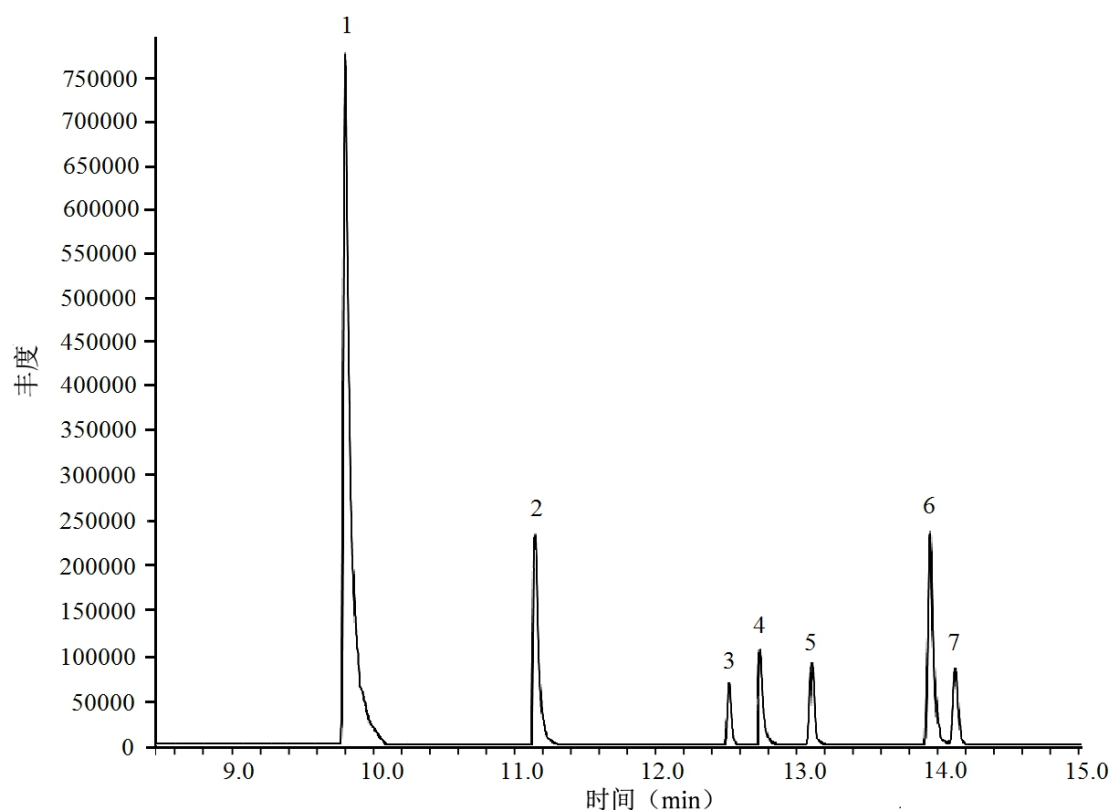
分别取适量的羧酸标准使用液（4.17）于进样小瓶中，加入 10 μ l 内标使用液（4.15），用甲基叔丁基醚（4.4）稀释定容至 1.0 ml，制备 6 个浓度点的校准系列。校准系列参考质量浓度见表 2。

按照仪器参考条件（7.1），由低浓度到高浓度依次进行分析测定。以目标物浓度为横坐标，以目标物与内标物定量离子响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立校准曲线。

表2 校准系列参考质量浓度 (mg/L)

化合物	1	2	3	4	5	6
乙酸	0.60	2.40	6.00	12.0	24.0	48.0
丙酸	0.24	0.96	2.40	4.80	9.60	19.2
正丁酸	0.03	0.12	0.30	0.60	1.20	2.40
丙烯酸	0.12	0.48	1.20	2.40	4.80	9.60
异戊酸	0.03	0.12	0.30	0.60	1.20	2.40
正戊酸	0.03	0.12	0.30	0.60	1.20	2.40
正戊酸-d ₉	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

在本标准仪器参考条件下，目标物的参考谱图见图 2。



1—乙酸；2—丙酸；3—正丁酸；4—丙烯酸；5—异戊酸；6—正戊酸-d₉；7—正戊酸

图2 目标物参考谱图

7.2.2 平均相对响应因子的计算

校准系列第*i*点目标物的相对响应因子（ RRF_i ），按照公式（1）计算：

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i ——校准系列中第*i*点目标物的相对响应因子；

A_i ——校准系列中第*i*点目标物定量离子的响应值；

A_{IS} ——校准系列中内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——校准系列中内标物的质量浓度，mg/L；

ρ_i ——校准系列中第*i*点目标物的质量浓度，mg/L。

目标物的平均相对响应因子，按照公式（2）进行计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中： \overline{RRF} ——目标物的平均相对响应因子；

RRF_i ——校准系列中第*i*点目标物的相对响应因子；

n ——校准系列点数。

RRF 的标准偏差（ SD ），按照公式（3）进行计算：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

RRF 的相对标准偏差（ RSD ），按照公式（4）进行计算：

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

校准系列目标物相对响应因子（ RRF ）的相对标准偏差（ RSD ）应 $\leq 30\%$ 。

7.3 试样测定

按照仪器参考条件（7.1）进行试样（6.3）的测定。

7.4 空白试验

按照仪器参考条件（7.1）进行空白试样（6.4）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

通过样品中目标物与校准系列中目标物的保留时间、特征离子质荷比及其丰度比等信息比较，对目标物进行定性。样品中目标物的相对保留时间与校准系列中该化合物的相对保留时间的差值应在 ± 0.03 以内。样品中目标物的定性离子相对于定量离子的相对丰度与校准系列中该化合物的相对丰度比较，其相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

8.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上，根据定量离子的响应值，采用内标法定量。

8.3 结果计算

试样中目标物的质量浓度 (ρ_x) 按公式 (5) 计算：

$$\rho_x = \frac{\rho_{IS} \times A_x}{RRF \times A_{IS}} \quad (5)$$

式中： ρ_x ——试样中目标物的质量浓度，mg/L；

ρ_{IS} ——试样中内标物的质量浓度，mg/L；

A_x ——试样中目标物定量离子的响应值；

A_{IS} ——试样中内标物定量离子的响应值；

\overline{RRF} ——目标物的平均相对响应因子。

样品中目标物的质量浓度 (ρ) 按公式 (6) 计算：

$$\rho = \frac{(\rho_x - \rho_0) \times V \times 5}{V_1 \times 3} \quad (6)$$

式中： ρ ——样品中目标物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_x ——试样中目标物的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——空白试样中目标物的质量浓度，mg/L；

V ——试样定容体积，ml；

V_1 ——采样体积， m^3 。应按照相应质量标准和排放标准的要求，采用规定状态的采样体积。

8.4 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 方法精密度

六家实验室分别对加标浓度为 $0.4 \sim 17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.3 \sim 83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $60.0 \sim 600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的空白加标样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 $4.3\% \sim 15\%$ 、 $1.9\% \sim 12\%$ 、 $1.9\% \sim 11\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $3.7\% \sim 15\%$ 、 $6.6\% \sim 10\%$ 、 $2.7\% \sim 10\%$ ；重复性限分别为 $0.07 \sim 4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.87 \sim 9.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $9.0 \sim 89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $0.14 \sim 6.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.7 \sim 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $13 \sim 1.6 \times 10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。参见附录A。

9.2 方法准确度

六家实验室分别对实际空气样品进行了6次重复加标测定，目标物加标回收率为 $61.3\% \sim 109\%$ 。参见附录A。

10 质量保证和质量控制

10.1 分析样品前应先进行空白试验。每 20 个或每批次 (≤ 20 个/批) 样品应至少分析 1 个实验室空白和现场空白样品。空白样品测定结果应低于方法测定下限。

10.2 校准曲线的相关系数应 ≥ 0.990 。每 20 个或每批次 (≤ 20 个/批) 样品应分析一个校准曲线中间点, 测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 之内。

10.3 每 20 个或每批次 (≤ 20 个/批) 样品应至少测定一个平行双样, 平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 35\%$ 。

10.4 每 20 个或每批次 (≤ 20 个/批) 样品应测定 1 个空白加标, 乙酸回收率在 $45\% \sim 120\%$ 之间, 其他羧酸回收率在 $60\% \sim 120\%$ 之间。

10.5 采样管 B 段目标物浓度应小于 A 段目标物浓度的 10% , 否则应重新采集样品。

11 废物处理

实验中产生的废液和废物应分类收集, 并做好相应标识, 委托有资质的单位处理。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

本方法的方法精密度和准确度如下。

表A.1 精密度汇总数据

化合物名称	测定平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
乙酸	13	6.9~15	13	4.3	6.2
	60	4.2~7.7	6.6	9.6	15
	460	2.7~9.8	10	89	1.6×10^2
丙酸	4	7.5~14	11	1.2	1.6
	30	1.9~9.5	7.9	4.1	8.7
	230	1.9~9.1	2.7	38	39
正丁酸	0.8	5.9~14	15	0.23	0.41
	6.9	2.5~7.5	9.9	0.87	2.0
	49.4	3.7~10	7.6	9.0	14
丙烯酸	2.1	4.7~10	3.7	0.45	0.47
	32.6	2.6~12	10	5.9	11
	249	1.9~10	9.2	50	78
异戊酸	0.3	4.2~11	13	0.07	0.14
	6.9	2.8~10	6.6	1.2	1.7
	52.2	6.3~11	9.3	10	16
正戊酸	0.6	4.3~10	7.3	0.15	0.19
	7.4	2.0~8.4	7.7	1.1	1.8
	52.6	2.9~9.9	6.5	9.5	13

表A.2 准确度汇总数据

化合物名称	实际样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
乙酸	12~39	16~40	69.2	9.3	69.2 \pm 18.6
	70~100	130~200	73.3	5.6	73.3 \pm 11.2
丙酸	2~4	4~7	94.8	13.4	94.8 \pm 26.8
	10~22	13~50	92.0	5.8	92.0 \pm 11.6
正丁酸	0.3~0.8	0.9~1.5	86.5	9.4	86.5 \pm 18.8
	2.5~6.1	2.5~10.0	93.2	4.7	93.2 \pm 9.4
丙烯酸	ND	2.5~4.0	83.6	12.4	83.6 \pm 24.8
	ND	2.5~3.0	86.9	5.1	86.9 \pm 10.2
异戊酸	ND	0.4~0.7	85.8	9.7	85.8 \pm 19.4
	0.2~0.3	0.4~0.6	86.0	5.3	86.0 \pm 10.6
正戊酸	0.2~0.6	0.7~1.1	91.3	9.6	91.3 \pm 19.2
	0.7~2.1	0.7~4.2	89.1	6.4	89.1 \pm 12.8

注：ND表示未检出