

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1271—2022

环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定 离子色谱法

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

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2022-12-12 发布

2023-06-15 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 术语和定义..... 1

4 方法原理..... 1

5 干扰和消除..... 2

6 试剂和材料..... 2

7 仪器和设备..... 3

8 样品..... 3

9 分析步骤..... 4

10 结果计算与表示..... 6

11 准确度..... 6

12 质量保证和质量控制..... 7

13 废物处置..... 7

附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限..... 8

附录 B（资料性附录） 标准样品参考色谱图..... 9

附录 C（资料性附录） 方法准确度..... 10

前 言

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

本标准规定了测定环境空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的离子色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 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。

本标准主要起草单位：天津市生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站。

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

本标准生态环境部 2022 年 12 月 12 日批准。

本标准自 2023 年 6 月 15 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的测定 离子色谱法

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

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的离子色谱法。

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

本标准甲酸、乙酸和乙二酸的最低检出量为 $0.8\ \mu\text{g}$ ~ $1.9\ \mu\text{g}$ 。环境空气采样量为 $144\ \text{m}^3$ （实际状态），提取液体积为 $100\ \text{ml}$ ，进样体积为 $200\ \mu\text{l}$ 时，本方法的检出限为 $0.006\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.02\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.024\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.08\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。无组织排放监控点空气采样量为 $6\ \text{m}^3$ （标准状态），提取液体积为 $100\ \text{ml}$ ，进样体积为 $200\ \mu\text{l}$ 时，本方法的检出限为 $0.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.4\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.8\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $1.6\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）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 93 | 环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）采样器技术要求及检测方法 |
| HJ 194 | 环境空气质量手工监测技术规范 |
| HJ/T 374 | 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法 |
| HJ 618 | 环境空气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的测定 重量法 |
| HJ 656 | 环境空气颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）手工监测方法（重量法）技术规范 |
| HJ 664 | 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行） |
| HJ 1263 | 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法 |

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

环境空气颗粒物 ambient air particulate matter

悬浮在环境空气中的细小固体或液体颗粒，是有机物和无机物的复杂混合物，按照粒径大小可分为总悬浮颗粒物（TSP）、可吸入颗粒物（ PM_{10} ）和细颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）等。

4 方法原理

环境空气颗粒物样品中的甲酸、乙酸和乙二酸经水超声提取、离子色谱柱分离后，用抑制型电导检

测器检测。根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。

5 干扰和消除

5.1 氟离子和乙酸、硫酸根和乙二酸等保留时间相近，不易有效分离，可更换阴离子分析柱类型，也可采用梯度淋洗、降低淋洗液浓度、减小进样量、降低流速等方式改善色谱峰的分离情况。

5.2 采用碳酸盐体系测定，当水负峰产生干扰时，可在样品与标准溶液中分别加入等体积相同浓度的淋洗液去除。

6 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的纯水。

6.1 氢氧化钠（NaOH）。

密封保存，防止空气中二氧化碳等物质的污染。

6.2 碳酸钠（Na₂CO₃）。

使用前应于 105 °C ± 5 °C 干燥 2 h，置于干燥器内保存。

6.3 碳酸氢钠（NaHCO₃）。

使用前应置于干燥器内平衡 24 h。

6.4 甲酸（CH₂O₂）：纯度 ≥ 99.5%。

6.5 乙酸（C₂H₄O₂）：纯度 ≥ 99.6%。

6.6 乙二酸（C₂H₂O₄）：纯度 ≥ 99.6%。

使用前应于 105 °C ± 5 °C 干燥 2 h，置于干燥器内保存。

6.7 甲酸钠（CHO₂Na）：纯度 ≥ 99.5%。

使用前应于 105 °C ± 5 °C 干燥 2 h，置于干燥器内保存。

6.8 无水乙酸钠（C₂H₃O₂Na）：纯度 ≥ 99.5%。

使用前应于 105 °C ± 5 °C 干燥 2 h，置于干燥器内保存。

6.9 草酸钠（Na₂C₂O₄）：纯度 ≥ 99.5%。

使用前应于 105 °C ± 5 °C 干燥 2 h，置于干燥器内保存。

6.10 混合标准贮备液：ρ(CH₂O₂)=2500 mg/L，ρ(C₂H₄O₂)=5000 mg/L，ρ(C₂H₂O₄)=5000 mg/L。

方法 1：准确称量 2.50 g 甲酸（6.4）、5.00 g 乙酸（6.5）、5.00 g 乙二酸（6.6），溶于少量水，转移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。于 4 °C 以下冷藏、密封可保存 6 个月。

方法 2：准确称量 3.78 g 甲酸钠（6.7）、6.95 g 无水乙酸钠（6.8）、7.61 g 草酸钠（6.9），溶于少量水，转移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。于 4 °C 以下冷藏、密封可保存 6 个月。

亦可购买市售有证标准溶液。

6.11 混合标准中间液：ρ(CH₂O₂)=50.0 mg/L，ρ(C₂H₄O₂)=100 mg/L，ρ(C₂H₂O₄)=100 mg/L。

准确移取 5.00 ml 混合标准贮备液（6.10）于 250 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

6.12 混合标准使用液：ρ(CH₂O₂)=2.50 mg/L，ρ(C₂H₄O₂)=5.00 mg/L，ρ(C₂H₂O₄)=5.00 mg/L。

准确移取 5.00 ml 混合标准中间液（6.11）于 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。于 4 °C 以下冷藏、密封可保存 14 d。

6.13 淋洗液。

6.13.1 氢氧化钠淋洗液贮备液：ρ=1.53 g/ml，c(NaOH)=19 mol/L。

准确称量 100 g 氢氧化钠（6.1），溶于 100 ml 水中，搅拌至完全溶解，并静置至完全冷却后使用，于塑料瓶中密封可保存 3 个月。亦可购买市售合格溶液。

6.13.2 氢氧根淋洗液 I：由淋洗液在线发生装置自动生成所需浓度。

6.13.3 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（6.13.1）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。由梯度泵自动稀释至所需浓度。

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

准确称取 0.848 g 碳酸钠（6.2）和 0.202 g 碳酸氢钠（6.3），溶于少量水中，转移至 2000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。临用现配。

注：也可根据色谱柱柱效或说明书上的使用条件调整淋洗液浓度或类型。

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

对 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 标准粒子的截留效率不低于 99%，符合 HJ 93、HJ 618 和 HJ 1263 的要求。使用前于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h，并于干燥器中平衡 24 h 后密封保存至滤膜盒（7.4）中，常温下可保存 1 个月。每次实验应使用同批次滤膜，并经同批次灼烧处理。

7 仪器和设备

7.1 环境空气颗粒物采样器：性能和技术指标应符合 HJ 93 和 HJ/T 374 的规定。

7.2 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。

7.3 色谱柱：阴离子分析柱和保护柱，能实现对甲酸、乙酸和乙二酸的分离。

7.4 滤膜盒：聚苯乙烯（PS）或聚四氟乙烯（PTFE）材质。

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

7.6 超声波清洗器：功率 400 W 以上，频率 $40\text{ kHz}\sim 60\text{ kHz}$ 。

7.7 注射器： $1\text{ ml}\sim 10\text{ ml}$ 。

7.8 水系微孔滤膜针筒过滤器：孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 。

7.9 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

8.1.1 环境空气颗粒物样品

环境空气颗粒物样品采样点的布设按照 HJ 664 执行，使用小流量（ 16.67 L/min ）或中流量（ 100 L/min ）采样器，TSP、 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 分别按照 HJ 1263、HJ 618 和 HJ 656 中采样时间、频次和过程的要求执行。

8.1.2 无组织排放监控点空气颗粒物样品

无组织排放监控点的设置按照 HJ/T 55 执行，使用中流量（ 100 L/min ）采样器，至少连续采集 1 h，其他要求同环境空气颗粒物样品（8.1.1）采集。

注：如有特殊需要，可按监测目的或其他相关技术要求采集样品。

8.2 样品的运输与保存

样品（8.1）在运输和保存过程中应存放于滤膜盒（7.4）中，避免折叠或挤压，于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏保存，3 d 内测定。如需较长时间保存，可于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻保存，10 d 内测定。

8.3 试样的制备

取整张或部分滤膜样品（8.1），放入样品管（7.5）中，加入 100 ml 水浸没，加盖浸泡 30 min，置于超声波清洗器（7.6）中，在功率大于 400 W、水浴温度低于 20 ℃的条件下，超声提取 20 min。提取液经注射器（7.7）吸取，水系微孔滤膜针筒过滤器（7.8）过滤后，待测。试样密封保存，于常温下可保存 24 h，于 4 ℃以下冷藏可保存 3 d。

注 1：提取时，可在超声用水中加入冰块控制水温低于 20 ℃；在提取用水中滴加 1 滴氢氧化钠淋洗液贮备液（6.13.1）可防止有机酸挥发损失。

注 2：当滤膜样品中待测物浓度较高时，可采用样品切割方式减少样品量。滤膜切割划分方式如图 1 所示。

注 3：当滤膜样品中待测物浓度较低时，可减少提取用水的体积。

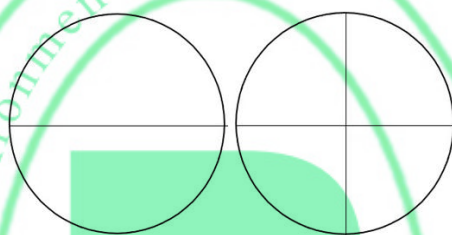


图 1 滤膜切割划分方式示意图

8.4 实验室空白试样的制备

使用与样品同批次处理的滤膜（6.14），按照试样的制备（8.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

8.5 全程序空白试样的制备

使用与样品同批次处理的滤膜（6.14），与样品在相同的条件下保存，运输。将滤膜安装在环境空气颗粒物采样器（7.1）上，但不进行采样，随即取下滤膜同样品一起运回实验室，按照试样的制备（8.3）相同的步骤制备全程序空白试样。

9 分析步骤

9.1 离子色谱分析参考条件

9.1.1 氢氧根体系

进样体积：200 μ l；流速：1.0 ml/min；电解抑制器，电流：62 mA；柱温：30 ℃；色谱柱固定相主要成分：乙烯基苯聚合物。

若有淋洗液在线发生装置可自动生成氢氧根淋洗液 I（6.13.2），具体分析条件见表 1。此参考条件下的标准样品色谱图参见附录 B 中图 B.1。

表 1 在线发生装置梯度淋洗条件

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

若通过梯度泵自动稀释，流动相 A 为实验用水，流动相 B 为氢氧根淋洗液 II（6.13.3），具体分析条件见表 2。

表 2 梯度泵自动稀释梯度淋洗条件

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

9.1.2 碳酸盐体系

进样体积：200 μ l；流速：1.0 ml/min；化学抑制器；柱温：30 $^{\circ}$ C；碳酸盐淋洗液（6.13.4）；色谱柱固定相主要成分：聚乙烯醇聚合物。

此参考条件下的标准样品色谱图参见附录 B 中图 B.2。

注：可根据仪器使用说明书优化测量条件或参数，确保满足分离要求，待基线稳定后开始测定。

9.2 标准曲线的建立

分别准确移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、10.00 ml、20.00 ml、40.00 ml 混合标准使用液（6.12）置于 7 个 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。标准系列参考浓度见表 3，可根据被测样品中目标化合物的预估浓度水平确定合适的标准系列浓度范围。配制的 7 个不同浓度的混合标准系列溶液，于 4 $^{\circ}$ C 以下冷藏、密封可保存 7 d。按照离子色谱分析参考条件（9.1），从低浓度到高浓度依次进样，记录峰面积（或峰高）。以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，建立标准曲线。

表 3 甲酸、乙酸和乙二酸标准系列参考浓度

| 有机酸名称 | 标准系列浓度 (μ g/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 |

9.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（9.2）相同的条件和步骤测定试样（8.3）。如果试样浓度高于标准曲线最高点浓度，应稀释后重新测定，并记录稀释倍数 D 。

9.4 空白试验

按照与试样测定（9.3）相同的条件和步骤测定实验室空白试样（8.4）和全程序空白试样（8.5）。

10 结果计算与表示

10.1 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按照公式（1）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{i,t} \times V_2 \times N}{V_1 \times 1000} \times D \quad (1)$$

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

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

V_2 ——提取液体积，100 ml；

N ——滤膜面积与超声提取时截取的面积之比；

V_1 ——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， m^3 ；

1000——ml 转换为 L 的单位换算系数；

D ——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。

11 准确度

11.1 精密度

6 家实验室对低、中、高 3 种统一浓度的空白滤膜加标样品分别重复测定 6 次：氢氧根体系实验室内相对标准偏差范围为 0.2%~11%；实验室间相对标准偏差范围为 3.9%~15%；重复性限范围为 0.4 μg ~9.3 μg ；再现性限范围为 1.1 μg ~23 μg 。碳酸盐体系实验室内相对标准偏差范围为 0.3%~9.7%；实验室间相对标准偏差范围为 4.0%~20%；重复性限范围为 0.4 μg ~6.3 μg ；再现性限范围为 1.3 μg ~25 μg 。

6 家实验室对低、高 2 种浓度的实际样品分别重复测定 6 次：氢氧根体系实验室内相对标准偏差范围为 0.4%~21%；实验室间相对标准偏差范围为 5.1%~17%；重复性限范围为 0.3 μg ~12 μg ；再现性限范围为 0.6 μg ~13 μg 。碳酸盐体系实验室内相对标准偏差范围为 0.8%~16%；实验室间相对标准偏差范围为 3.8%~12%；碳酸盐体系重复性限范围为 0.3 μg ~7.2 μg ；再现性限范围为 0.5 μg ~9.7 μg 。

方法精密度具体测试结果参见附录 C 中的表 C.1 和表 C.2。

11.2 正确度

6 家实验室对低、高 2 种浓度实际样品分别加标，重复测定 6 次：氢氧根体系加标回收率范围为

72.2%~118%；碳酸盐体系加标回收率范围为 78.8%~120%。

方法正确度具体测试结果参见附录 C 中的表 C.3。

12 质量保证和质量控制

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

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

12.3 标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个标准曲线中间点浓度标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新建立标准曲线。

12.4 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个实验室空白滤膜加标样品，加标回收率应在 70%~130%之间。

13 废物处置

实验过程中产生的废弃物应分类收集，妥善保管，依法委托有资质的单位处理。

附 录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

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

表 A.1 方法检出限和测定下限

| 目标化合物名称 | CAS No. | 最低检出量 (μg) | 环境空气 | | 无组织排放监控点空气 | |
|---------|----------|---------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | | | 检出限 (μg/m ³) | 测定下限 (μg/m ³) | 检出限 (μg/m ³) | 测定下限 (μg/m ³) |
| 甲酸 | 64-18-6 | 0.8 | 0.006 | 0.024 | 0.2 | 0.8 |
| 乙酸 | 64-19-7 | 1.9 | 0.02 | 0.08 | 0.4 | 1.6 |
| 乙二酸 | 144-62-7 | 1.5 | 0.02 | 0.08 | 0.3 | 1.2 |

附录 B
(资料性附录)
标准样品参考色谱图

离子色谱分析参考条件(9.1.1)下,甲酸、乙酸和乙二酸标准样品(浓度分别为 1000 $\mu\text{g/L}$ 、2000 $\mu\text{g/L}$ 、2000 $\mu\text{g/L}$)的离子色谱图见图 B.1。

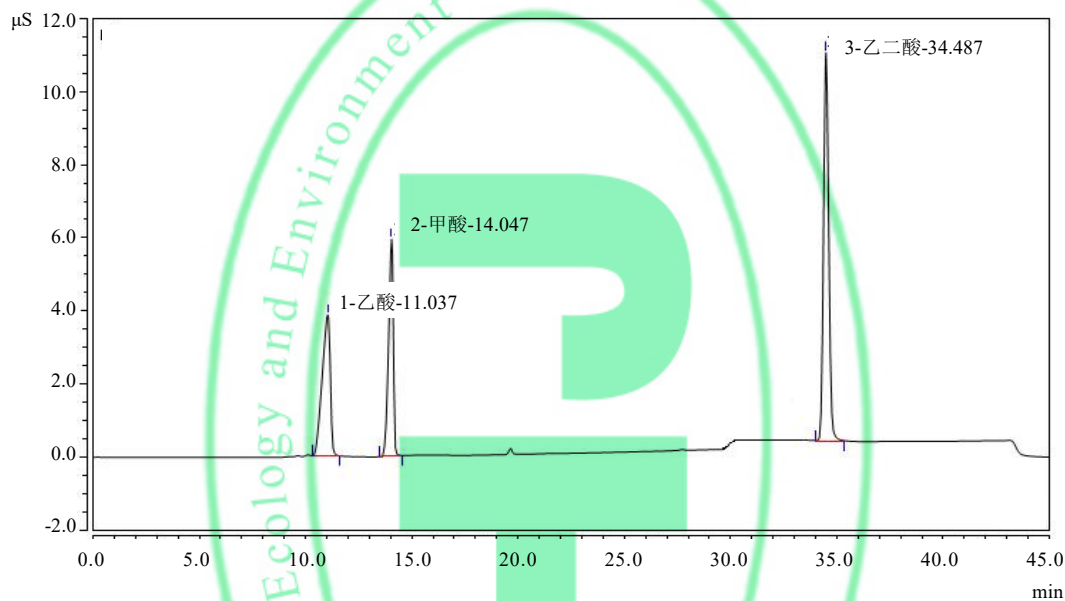


图 B.1 甲酸、乙酸和乙二酸标准样品参考色谱图 (氢氧根体系)

离子色谱分析参考条件(9.1.2)下,甲酸、乙酸和乙二酸标准样品(浓度分别为 250 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$)的离子色谱图见图 B.2。

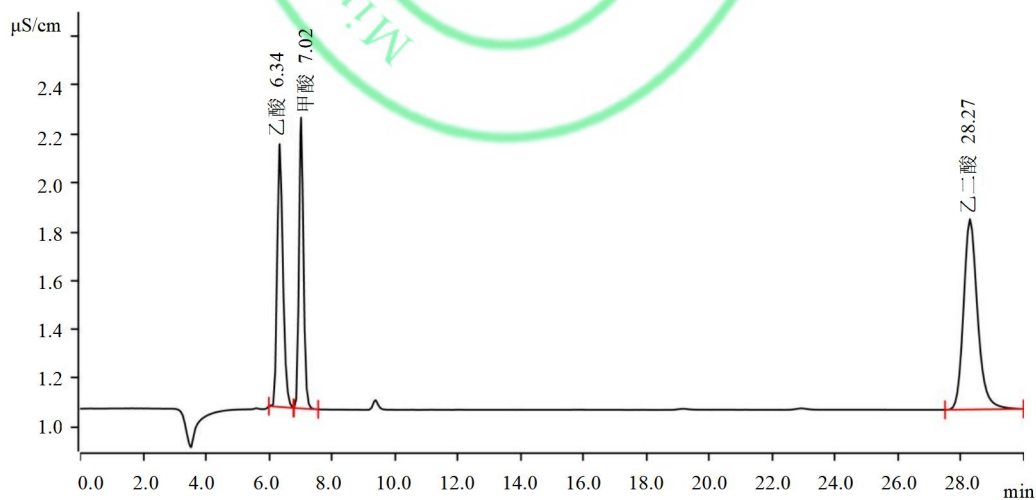


图 B.2 甲酸、乙酸和乙二酸标准样品参考色谱图 (碳酸盐体系)

附 录 C
(资料性附录)
方法准确度

6 家实验室测定的精密度和正确度数据汇总见表 C.1、表 C.2 和表 C.3。

表 C.1 方法精密度 (空白滤膜加标样品)

| 淋洗液 类型 | 目标化合 物名称 | 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 | 2.50 | 2.6~11 | 15 | 0.4 | 1.1 |
| | | 25.0 | 0.2~5.0 | 9.6 | 2.0 | 7.1 |
| | | 75.0 | 0.3~4.2 | 4.2 | 4.6 | 9.7 |
| | 乙酸 | 5.00 | 1.8~11 | 10 | 0.8 | 1.6 |
| | | 50.0 | 0.5~7.1 | 6.8 | 5.9 | 11 |
| | | 150 | 0.4~4.4 | 3.9 | 9.3 | 18 |
| | 乙二酸 | 5.00 | 0.6~8.4 | 13 | 0.7 | 2.0 |
| | | 50.0 | 1.1~5.1 | 5.4 | 4.0 | 8.3 |
| | | 150 | 0.5~3.8 | 5.2 | 6.7 | 23 |
| 碳酸盐 体系 | 甲酸 | 2.50 | 3.6~8.4 | 20 | 0.4 | 1.4 |
| | | 25.0 | 0.9~3.3 | 14 | 1.6 | 9.2 |
| | | 75.0 | 0.4~2.7 | 11 | 3.1 | 24 |
| | 乙酸 | 5.00 | 1.1~9.7 | 6.7 | 0.9 | 1.3 |
| | | 50.0 | 1.3~3.3 | 4.0 | 3.1 | 6.3 |
| | | 150 | 0.4~2.4 | 5.8 | 6.3 | 25 |
| | 乙二酸 | 5.00 | 2.3~6.7 | 14 | 0.7 | 2.1 |
| | | 50.0 | 0.9~1.9 | 5.9 | 2.0 | 8.4 |
| | | 150 | 0.3~1.7 | 4.4 | 4.6 | 19 |

表 C.2 方法精密度（实际样品加标）

| 淋洗液类型 | 目标化合物名称 | 含量(μg) | 加标量(μg) | 回收量总均值(μg) | 实验室内相对标准偏差(%) | 实验室间相对标准偏差(%) | 重复性限(μg) | 再现性限(μg) |
|-------|---------|-----------|---------|------------|---------------|---------------|----------|----------|
| 氢氧根体系 | 甲酸 | ND~3.76 | 1.25 | 1.21 | 1.1~15 | 17 | 0.3 | 0.6 |
| | | 20.7~29.3 | 25.0 | 25.4 | 0.4~11 | 5.5 | 4.2 | 5.5 |
| | 乙酸 | ND~4.32 | 2.50 | 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 | 12 | 13 |
| | 乙二酸 | ND~8.95 | 2.50 | 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 | 12 |
| 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 | 2.50 | 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 | 2.50 | 2.46 | 0.9~14 | 8.1 | 0.6 | 0.7 |
| | | 45.7~59.8 | 50.0 | 52.1 | 0.8~8.7 | 5.7 | 6.1 | 9.7 |

注：ND 表示样品中目标化合物测定值低于方法检出限。

表 C.3 方法正确度

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

注：ND 表示样品中目标化合物测定值低于方法检出限。