

离子色谱法测定环境空气颗粒物中甲酸、乙酸、乙二酸

LC-306

摘要: 本文建立了一种使用离子色谱法测定环境空气颗粒物中甲酸、乙酸、乙二酸的方法。参考 2021 年版《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）》标准，用 IC-16 进行定性定量分析。结果显示甲酸、乙酸和乙二酸线性良好，标准曲线相关系数均 ≥ 0.995 ；低中高浓度混标溶液连续分析 6 次，保留时间 RSD $\leq 0.032\%$ ，峰面积的 RSD $\leq 1.587\%$ ；低中高浓度加标样品回收率在 93.1%~107.0% 之间，相对标准偏差 $< 0.620\%$ ，方法准确可靠。该方法重现性好，灵敏度高，可用于环境空气 颗粒物中甲酸、乙酸、乙二酸的测定。

关键词: 离子色谱 环境空气 颗粒物 甲酸 乙酸 乙二酸

有机酸极易富集在大气颗粒物上，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。虽然有机酸酸性比无机酸弱，但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。有机酸中最常见的为甲酸、乙酸、乙二酸，对其含量的检测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。

本文参照生态环境部发布的 2021 年版《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）》建立了一种岛津 Essentia IC-16 离子色谱系统配备抑制型电导检测器快速检测环境空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸三种有机酸的方法。本法操作简单、快速、准确、重现性好，灵敏度高，可用于环境空气颗粒物中甲酸、乙酸和乙二酸的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验使用 Essentia IC-16 系统，具体配置为：

系统控制器：CBM-20Alite	脱气机：DGU-20A _{3R}
输液泵：Essentia LC-16i	自动进样器：Essentia SIL-16i
检测器：CDD-10A vp	抑制器：AS-1000
柱温箱：Essentia CTO-16L	色谱工作站：LabSolutions Essentia

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：Shodex IC 36 4D (150 mm \times 4.0 mm I.D. , 3.5 μ m; P/N: F6999361)

流动相：20 mM 氢氧化钾 抑制电流：35 mA

检测器：33 $^{\circ}$ C 柱温：30 $^{\circ}$ C

流速：0.7 mL/min 进样量：50 μ L

洗脱方式：等度洗脱，采集时间 20 min

1.3 样品前处理

参照生态环境部发布的 2021 年版《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）》方法制备，上机测定。

1.4 标准曲线制备

用超纯水配置甲酸 2500 mg/L、乙酸 5000 mg/L、乙二酸 5000 mg/L 的混合标准贮备液，取不同体积混合标准贮备液用超纯水稀释成系列混标标准溶液，参见表 1。

表 1 标准溶液浓度

NO.	名称	Name	CAS.	系列浓度, ng/mL					
				C1	C2	C3	C4	C5	C6
1	甲酸	Formic acid	64-18-6	50	100	200	500	1000	2000
2	乙酸	Acetic acid	64-19-7	25	50	100	250	500	1000
3	乙二酸	Oxalic acid	68603-87-2	50	100	200	500	1000	2000

■ 结果与讨论

2.1 标准谱图及标准曲线

甲酸、乙酸、乙二酸标准溶液色谱图如图 1 所示。标准曲线信息见表 2。实验结果显示，两种甲酸、乙酸、乙二酸在其线性范围内，线性相关性良好，线性相关系数 R 均高于 0.995。

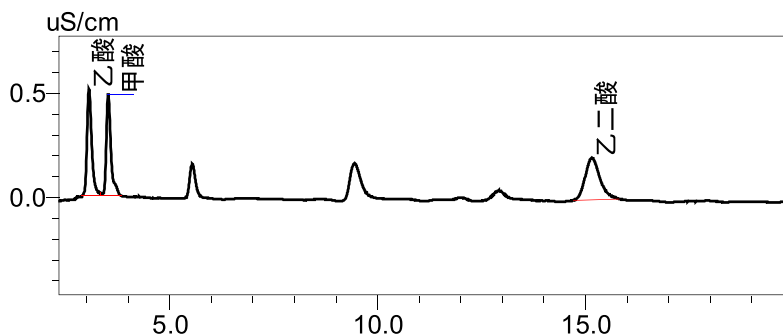


图 1 有机酸混标溶液（甲酸、乙二酸浓度为 200 ng/mL，乙酸浓度为 100 ng/mL）色谱图

表 2 三种有机酸工作曲线及相关参数

NO.	名称	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数	准确度
1	甲酸	25~1000	$Y = (34.7242)X + (560.825)$	0.999	91.5%~110.1%
2	乙酸	50~2000	$Y = (16.9103)X + (717.868)$	0.999	87.5%~106.9%
3	乙二酸	50~2000	$Y = (28.9629)X - (561.874)$	0.998	89.3%~107.4%

2.2 重复性考察

分别对表 1 中 C1, C4, C6 三种离子混合标准溶液连续 6 针进样，其中保留时间 RSD 范围为 0.010%~0.032%，峰面积 RSD 范围为 0.397%~1.587%，结果的重复性良好，汇总如表 3 所示。

表 3 有机酸混标溶液保留时间和峰面积的重复性 (n=6)

NO.	名称	C1		C4		C6	
		保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
1	甲酸	0.027	1.065	0.011	0.970	0.020	0.620
2	乙酸	0.032	1.029	0.016	1.010	0.029	0.397
3	乙二酸	0.017	1.165	0.010	1.587	0.015	0.519

2.3 检出限和测定下限

对目标物浓度 1 (甲酸 25 ng/mL、乙酸 50 ng/mL、乙二酸 50 ng/mL) 为标准溶液重复进样 7 次, 按公式 (1) 计算方法检出限, 以 4 倍检出限作为方法测定下限, 结果如表 4 所示。

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

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。

表 4 三种有机酸的检出限和测定下限

No.	名称	检出限 (ng/mL)	测定下限 (ng/mL)
1	甲酸	2.71	10.84
2	乙酸	1.95	7.79
3	乙二酸	1.35	5.40

2.4 实际样品测定及回收率

按照 1.3.2 所述步骤处理空气颗粒物样品。空白滤膜溶液中未检出三种有机酸。图 2 为某实际滤膜样品和回收率样品叠加色谱图, 该样品检出乙酸浓度为 71.907 ng/mL。对空白滤膜溶液三水平加标考察回收率, 每个浓度进行 3 次平行, 并对测试结果进行统计分析 (表 5), 回收率在 93.1%~107.0% 之间。

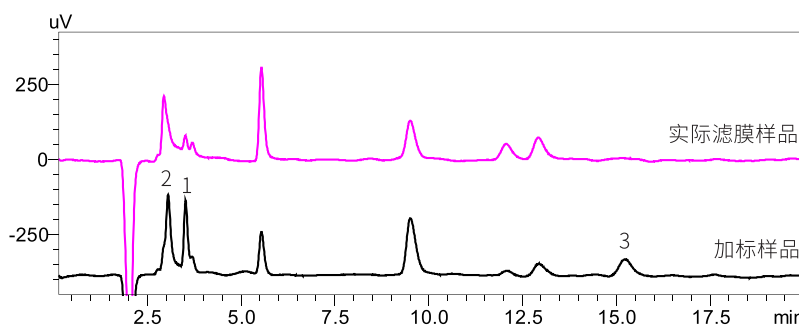


图 2 实际滤膜样品与加标样品
(1. 甲酸; 2. 乙酸; 3. 乙二酸)

表 5 空白滤膜加标不同浓度回收率结果 (n=3)

No.	名称	加标浓度 (ng/mL)	加标回收率 (%)			回收率均值 (%)	加标回收率 RSD%
			重复 1	重复 2	重复 3		
1	甲酸	25	100.7	100.6	99.6	100.3	0.60
		100	100.1	100.2	99.5	99.9	0.39
		1000	107.5	106.6	107.0	107.0	0.40
2	乙酸	50	98.3	96.3	96.4	97.0	1.20
		200	103.8	104.2	103.1	103.7	0.55
		2000	104.3	104.0	104.0	104.1	0.19
3	乙二酸	50	105.0	104.7	105.3	105.0	0.27
		200	92.1	92.9	94.4	93.1	1.29
		2000	105.4	106.7	106.3	106.1	0.62

■ 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪（IC-16），搭载阴离子电化学自再生膜抑制器，建立了一种对环境空气颗粒物中甲酸、乙酸、乙二酸甲酸、乙酸的测试方法。实验结果表明：该方法校准曲线线性、仪器保留时间及峰面积的重现性、灵敏度均良好，可以定性、定量分析环境空气颗粒物中甲酸、乙酸、乙二酸。

岛津应用云

