

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

环境空气和废气 氨的测定 气相分子吸收光谱法

Ambient air and exhaust gas—Determination of ammonia
— Gas-phase molecular absorption 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 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	5
10 结果计算与表示	6
11 准确度	7
12 质量保证和质量控制	8
13 注意事项	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》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气和废气中氨的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和废气中氨的气相分子吸收光谱法。

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：广东省生态环境监测中心、广东省广州生态环境监测中心站和广东省汕头生态环境监测中心站。

本标准验证单位：新疆生产建设兵团生态环境第一监测站、江西省生态环境监测中心、江苏省连云港环境监测中心、湖南省益阳生态环境监测中心、广东省梅州生态环境监测站、广东省河源生态环境监测站和苏州市华测检测技术有限公司。

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。

环境空气和废气 氨的测定 气相分子吸收光谱法

警告：实验中使用的盐酸等试剂具有挥发性和刺激性。试剂配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气中氨的气相分子吸收光谱法。

本标准适用于环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气中氨的测定。

环境空气及无组织排放监控点空气采样体积为 22.5 L，吸收液定容体积为 25 ml 时，氨的方法检出限为 0.02 mg/m³，测定下限为 0.08 mg/m³；固定污染源有组织排放废气采样体积为 30.0 L，吸收液定容体积为 50 ml，氨的方法检出限为 0.04 mg/m³，测定下限为 0.16 mg/m³。

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标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

- GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
- HJ/T 47 烟气采样器技术条件
- 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
- HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）
- HJ/T 375 环境空气采样器技术要求及检测方法
- HJ/T 397 固定源废气监测技术规范
- HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

气相分子吸收光谱法 gas-phase molecular absorption spectrometry

在规定的分析条件下，将待测成分转变成气态分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

4 方法原理

空气和废气中的氨经稀硫酸溶液吸收后，由次溴酸盐氧化剂氧化成亚硝酸盐，再由盐酸

乙醇催化转变成二氧化氮气体,用载气将产生的二氧化氮载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中,在特征吸收波长处测得的吸光度与氨的浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律。

5 干扰和消除

5.1 样品中亚硝酸盐(NO_2^-)浓度大于游离氨(NH_3)与铵盐(NH_4^+)浓度之和(均以N计),对测定产生干扰时,可通过酸性乙醇加热法消除干扰,操作步骤详见8.3.2 a)。

5.2 样品中 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、甲醛、丙酮、三甲胺等浓度较高,对测定产生干扰时,可通过酸性加热法消除干扰,操作步骤详见8.3.2 b)。

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分析纯试剂。实验用水为无氨水。

6.1 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/ml}$, $w=98\%$ 。

6.2 盐酸(HCl): $\rho=1.18\text{ g/ml}$, $w=38\%$, 优级纯。

6.3 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): $\rho=0.79\text{ g/ml}$ 。

6.4 溴酸钾(KBrO_3)。

6.5 溴化钾(KBr)。

6.6 氢氧化钠(NaOH)。

6.7 氯化铵(NH_4Cl), 优级纯。

6.8 硫酸吸收液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)\approx 0.01\text{ mol/L}$ 。

量取5.6 ml 硫酸(6.1)加入水中,并稀释至1 L,得到0.1 mol/L 贮备液。临用时再用水稀释10倍。

6.9 盐酸溶液 I: $c(\text{HCl})\approx 6\text{ mol/L}$ 。

用盐酸(6.2)和水按1:1的体积比混合。

6.10 盐酸溶液 II: $c(\text{HCl})\approx 1\text{ mol/L}$ 。

用盐酸(6.2)和水按1:11的体积比混合。

6.11 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=400\text{ g/L}$ 。

称取200 g 氢氧化钠(6.6)溶于水中,定容至500 ml,于聚乙烯瓶中密闭保存。

6.12 溴酸盐混合液。

称取2.81 g 溴酸钾(6.4)和30.0 g 溴化钾(6.5),溶解于500 ml 水中,摇匀,贮存于棕色玻璃瓶,4℃以下密封避光冷藏,可保存6个月。

6.13 氧化剂。

取3.0 ml 溴酸盐混合液(6.12)于棕色磨口试剂瓶中,加入100 ml 水充分摇匀,加入6.0 ml 盐酸溶液 I(6.9),于暗处静置10min,加入50 ml 氢氧化钠溶液(6.11),充分摇匀,待气泡逸尽再使用。该试剂临用现配,配制时,所用试剂、水和室内温度应在18℃~30℃。

6.14 载流液。

分别量取300 ml 盐酸(6.2)和250 ml 无水乙醇(6.3),用水定容至1000 ml。充分摇匀,静置2 h 以上使用。

6.15 氨标准贮备溶液： $\rho(\text{NH}_3)=1000\text{ mg/L}$ 。

将氯化铵（6.7）在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 2 h，冷却至室温后准确称取 3.1409 g（精确至 0.1 mg），溶于水中，移入 1000 ml 容量瓶，用水定容至标线，混匀。可在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下密封、避光保存 30 d。或直接购买市售有证标准物质。

6.16 氨标准中间液： $\rho(\text{NH}_3)=40\text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 氨标准贮备液（6.15），置于 250 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。该溶液可在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下密封、避光保存 7 d。

6.17 氨标准使用液 I： $\rho(\text{NH}_3)=10.0\text{ mg/L}$ 。

移取 25.00 ml 氨标准中间液（6.16），置于 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。该溶液可在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下密封、避光保存 7 d。

6.18 氨标准使用液 II： $\rho(\text{NH}_3)=2.0\text{ mg/L}$ 。

移取 5.00 ml 氨标准中间液（6.16），置于 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。该溶液可在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下密封、避光保存 7 d。

6.19 载气：氮气（纯度 $>99.99\%$ ）。

7 仪器和设备

7.1 空气采样器：流量 $0.1\text{ L/min}\sim 1.0\text{ L/min}$ ，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 375 规定。

7.2 固定污染源有组织排放废气氨采样装置：采样管为 316 L 不锈钢或钛合金等不与目标物反应的材质，内壁应进行防吸附处理。采样管前端为金属滤芯，后端为温度控制装置及烟气出口，采样管主体至后端烟气出口可加热至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。

7.3 烟气采样器：流量 $0.1\text{ L/min}\sim 1.0\text{ L/min}$ ，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 规定。

7.4 气相分子吸收光谱仪：配备氘灯或钨空心阴极灯、气-液分离装置，宜具备自动进样器、自动稀释器等配置。

7.5 吸收瓶 I：25 ml 棕色冲击式或多孔玻板吸收瓶，吸收瓶阻力应符合 HJ 194 的要求。

7.6 吸收瓶 II：75 ml 棕色冲击式或多孔玻板吸收瓶，吸收瓶阻力应符合 GB/T 16157 的要求。

7.7 连接管：聚四氟乙烯材质（PTFE）等不吸附氨或不与氨反应的材质。

7.8 冷藏箱：密封性良好，可保持内部温度 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。

7.9 一般实验室常用的仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集

8.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气采样

环境空气布点及采样按照 HJ 664 和 HJ 194 的相关规定执行，无组织排放监控点空气布点及采样按照 HJ/T 55 中的相关规定执行。

采样时，将 1 支吸收瓶 I（7.5）用连接管（7.7）连接到空气采样器（7.1），气密性检查合格后，装入 20 ml 吸收液（6.8），以 0.5 L/min~1.0 L/min 的流量，连续采样不少于 45min。空气采样器采样前后流量相对误差应在 5%以内。开启采样同时记录气温、气压、风速、风向等相关参数数据。

8.1.2 固定污染源有组织排放废气采样

固定污染源有组织排放废气布点、采样按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定执行，采样装置见示意图 1。

采样时，将固定污染源有组织排放废气氨采样装置（7.2）烟气出口串联 2 支吸收瓶 II（7.6），第二支吸收瓶连接至烟气采样器（7.3），气密性检查合格后，吸收瓶各装入 40 ml 吸收液（6.8），开启烟气采样器，以 0.5 L/min~1.0 L/min 的流量采样，连续采集 1 h。若目标化合物浓度较高，可适当缩短采样时间，在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。烟气采样器采样前后流量相对误差应在 5%以内。采样过程采样管全程加热至 180℃。若采样点环境温度高于 40℃，使用冰水浴或其他降温措施，将吸收液降温至 40℃以下。开启采样同时记录废气的温度、压力、含湿量等相关参数数据。

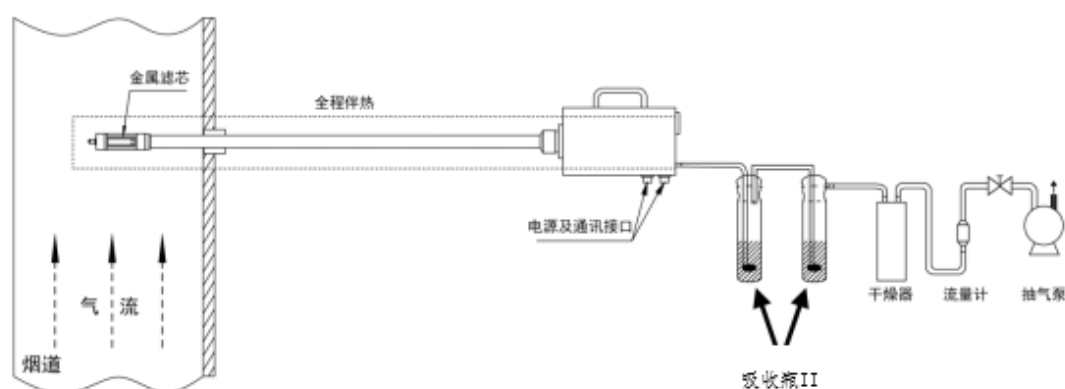


图 1 固定污染源有组织排放废气氨采样装置示意图

8.1.3 全程序空白

每批次样品至少带 1 组全程序空白。样品采集的同时，将同批次内装 20 ml 吸收液（6.8）的 1 支吸收瓶 I（7.5）或同批次内装 40 ml 吸收液（6.8）的 2 支吸收瓶 II（7.6）串联置于采样现场，打开吸收瓶进气口和出气口两端，不与采样器连接，打开后立即密封，采样结束后按照与样品相同的保存条件带回实验室。

8.2 样品的运输和保存

样品采集后，密封吸收瓶进气口、出气口和吸收瓶瓶口，贴好样品标签，直立置于冷藏箱（7.8）运输，4℃以下避光保存，7d 内完成分析。

8.3 试样的制备

8.3.1 环境空气和无组织排放监控点空气试样的制备

将样品溶液移入 25 ml 具塞比色管中，用少量同批次吸收液（6.8）洗涤吸收瓶 I 内壁（包括吸收瓶的进气管及出气管内壁），洗涤液并入比色管，用吸收液定容至 25 ml 标线，摇匀待测。

8.3.2 固定污染源有组织排放废气试样的制备

将样品溶液分别移入两支 50 ml 具塞比色管中，用适量同批次吸收液（6.8）充分洗涤吸收瓶 II 内壁（包括吸收瓶的进气管及出气管内壁），洗涤液并入比色管，定容至 50 ml。

存在干扰的样品，可选用以下 2 种方式消除干扰：

a) 酸性乙醇加热法：样品中亚硝酸盐（ NO_2^- ）对分析产生干扰时，可将具塞比色管中混匀后的样品，在酸性条件下（pH 值 ≤ 2 ）加入 4 ml 无水乙醇（6.3），80 °C 以上水浴加热 3 min~5 min，冷却后用实验用水补足至原体积后待测。

b) 酸性加热法：样品中 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、甲醛、丙酮、三甲胺等对测定产生干扰时，将具塞比色管中混匀后的样品转入烧杯，在酸性条件下（pH 值 ≤ 2 ）加热煮沸 5 min~10 min，冷却后用实验用水补足至原体积后待测。

8.3.3 实验空白试样的制备

在实验室内，取同批次、装有同体积吸收液（6.8）的吸收瓶，按照 8.3.1 或 8.3.2 相同步骤制备实验室空白试样。

8.3.4 全程序空白试样的制备

将全程序空白样品（8.1.3）按照 8.3.1 或 8.3.2 相同步骤制备全程序空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

按表 1 仪器参考条件设置参数（或参考仪器说明书）。将氧化剂（6.13）和载流液（6.14）接入仪器，清洗管路 2~3 次，开机约 20min，待 1min 内基线漂移在 ± 0.0005 以内后开始试样测定。

表 1 仪器参考条件

项目	技术指标	
光源	氘灯	锌（Zn）空心阴极灯
载气	氮气	
载气流量	0.1 L/min~0.2 L/min	
气源输出压力	0.3 Mpa~0.4 Mpa	
测量方式	峰高/峰面积	
工作波长	214.7 nm	213.9 nm

9.2 标准曲线的建立

分别移取 0 ml、1.00 ml、4.00 ml、8.00 ml、16.00 ml、20.00 ml 氨标准使用液 I（6.17）于 100 ml 容量瓶中，用吸收液（6.8）定容至标线。此标准曲线系列质量浓度分别为：0 mg/L、0.10 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L、2.00 mg/L，可根据试样的实际情况在仪器允许的线性范围内适当调整标准曲线系列质量浓度点。如所用仪器具有自动稀释功能，可将氨标准使用液 II（6.18）放置于自动进样器进样盘上，设定标准曲线系列质量浓度，按照仪器参考条件（9.1），从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

9.3 试样的测定

按照与标准曲线建立（9.2）相同的仪器条件测试试样（8.3）。当试样中 NH_3 浓度超出校准曲线范围时，用吸收液（6.8）稀释后重新测定。

10 结果计算与表示

10.1 环境空气和无组织排放监控点空气

环境空气和无组织排放监控点空气中氨的浓度按公式（1）计算。

$$\rho_{\text{NH}_3} = \frac{\rho}{V} \times V_s \quad (1)$$

式中： ρ_{NH_3} ——环境空气（无组织排放监控点空气）中氨的浓度， mg/m^3 ；

ρ ——试样中 NH_3 的浓度， mg/L ；

V ——参比状态下采样体积（环境空气）或标准状态（273.15 K，1013.25 hPa）下采样体积（无组织排放监控点空气），L；

V_s ——吸收液定容体积，ml。

10.2 固定污染源有组织排放废气

固定污染源有组织排放废气中氨的浓度按公式（2）计算。

$$\rho_{\text{NH}_3} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{V} \times V_s \quad (2)$$

式中： ρ_{NH_3} ——废气中氨的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——第一支吸收瓶定容后试样 NH_3 的浓度， mg/L ；

ρ_2 ——第二支吸收瓶定容后试样 NH_3 的浓度， mg/L ；

V ——标准状态（273.15 K，1013.25 hPa）下采集干烟气的采样体积，L；

V_s ——吸收液定容体积，ml。

采用公式（1）、（2）计算，需满足吸收液全程序空白结果低于方法检出限。

10.3 结果表示

当监测结果小于 1 mg/m^3 时，小数点后位数的保留与方法检出限一致，当监测结果大于等于 1 mg/m^3 时，保留三位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

7 个实验室分别对氨浓度为 0.20 mg/m^3 、 1.40 mg/m^3 、 3.91 mg/m^3 的统一有证标准物质进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~6.7%、0.79%~2.5%、0.23%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为 1.6%、3.1%、3.2%；重复性限分别为 0.02 mg/m^3 、 0.05 mg/m^3 、 0.11 mg/m^3 ；再现性限分别为 0.02 mg/m^3 、 0.13 mg/m^3 、 0.36 mg/m^3 。

7 个实验室分别对氨浓度为 3.91 mg/m^3 、 7.97 mg/m^3 、 17.6 mg/m^3 的统一有证标准物质进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.42%~2.4%、0.49%~1.7%、0.25%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为 2.2%、1.2%、2.2%；重复性限分别为 0.13 mg/m^3 、 0.23 mg/m^3 、 0.43 mg/m^3 ；再现性限分别为 0.26 mg/m^3 、 0.32 mg/m^3 、 1.11 mg/m^3 。

7 个实验室对氨平均测定浓度为 0.27 mg/m^3 、 0.52 mg/m^3 和 1.05 mg/m^3 的无组织排放监控点空气统一实际样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为 1.4%~6.9%、0.84%~2.1%、0.78%~2.4%；实验室间相对标准偏差为 8.5%、7.9%和 4.5%；重复性限为 0.02 mg/m^3 、 0.02 mg/m^3 和 0.04 mg/m^3 ；再现性限为 0.10 mg/m^3 、 0.12 mg/m^3 和 0.14 mg/m^3 。

7 个实验室分别对氨平均测定浓度为 2.99 mg/m^3 、 3.51 mg/m^3 和 5.54 mg/m^3 的固定污染源有组织排放废气统一实际样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.67%~1.6%、0.34%~5.2%和 0.52%~1.3%；实验室间相对标准偏差分别为 3.2%、4.3%和 2.0%；重复性限为 0.09 mg/m^3 、 0.21 mg/m^3 和 0.14 mg/m^3 ；再现性限为 0.29 mg/m^3 、 0.46 mg/m^3 和 0.34 mg/m^3 。

11.2 正确度

7 个实验室分别对氨浓度为 0.20 mg/m^3 、 1.40 mg/m^3 、 3.91 mg/m^3 的统一有证标准物质进行 6 次重复测定，相对误差分别为 6.5%~11.0%、1.4%~11.4%、1.0%~8.4%；相对误差最终值分别为 $8.9\%\pm 3.2\%$ 、 $6.9\%\pm 6.2\%$ 、 $3.8\%\pm 5.6\%$ 。

7 个实验室分别对氨浓度为 3.91 mg/m^3 、 7.97 mg/m^3 、 17.6 mg/m^3 的统一有证标准物质进行 6 次重复测定，相对误差分别为 0%~6.1%、4.4%~6.9%、2.3%~8.6%；相对误差最终值分别为 $2.7\%\pm 4.2\%$ 、 $5.8\%\pm 2.2\%$ 、 $5.9\%\pm 4.6\%$ 。

7 个实验室分别对氨测定浓度为 0.17 mg/m^3 ~ 0.35 mg/m^3 、 0.18 mg/m^3 ~ 0.61 mg/m^3 ，加标浓度为 0.22 mg/m^3 、 0.44 mg/m^3 的无组织排放监控点空气实际样品进行 6 次重复加标分析测定，加标回收率分别为 93.3%~105%、95.5%~111%。

7 个实验室分别对氨测定浓度为 0.58 mg/m^3 ~ 1.58 mg/m^3 、 1.25 mg/m^3 ~ 2.67 mg/m^3 ，加标浓度为 0.83 mg/m^3 、 1.67 mg/m^3 的固定污染源有组织排放废气实际样品进行 6 次重复加标分析测定，加标回收率分别为 91.6%~111%、86.4%~109%。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品至少分析 1 组实验室空白试样和 1 组全程序空白试样。其测定结果应低于方法检出限，否则应查找原因或重新采集样品。

12.2 标准曲线应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点），标准曲线相关系数应 ≥ 0.999 。每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 10% 以内。否则，应重新建立标准曲线。

12.3 固定污染源有组织废气采样，若第 2 支吸收瓶中氨的含量大于样品总量的 10%，则结果无效，应查找原因并重新采集样品。

12.4 每批固定污染源有组织排放废气样品至少测定 1 个基体加标，加标回收率应控制在 80 %~120 % 之间；每批环境空气和无组织排放监控点空气样品至少测定 1 个有证标准样品，测定值应在其给出的不确定度范围内。

13 注意事项

13.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应保持清洁、干燥。

13.2 实验环境应避免含氨物质及挥发性有机化合物的干扰。

13.3 固定污染源有组织排放废气采样前和采样结束，应清洗采样管路，保证采样器具不影响监测结果。

13.4 实验所用的器皿均应无氨污染。仪器长时间测定样品，进样管等部件中会残留少量的氨，使空白增高，应使用载流液（6.14）清洗后用水洗净，干燥备用。