

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法

Stationary source emission—Determination of ammonia and
ammonium—Ion chromatography

（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 2

5 干扰和消除 2

6 试剂和材料 2

7 仪器和设备 3

8 样品 4

9 分析步骤 6

10 结果计算与表示 7

11 准确度 8

12 质量保证与质量控制 8

13 注意事项 9

附录 A（资料性附录） 铵离子标准溶液色谱图 10

附录 B（资料性附录） 方法精密度和正确度 11

前 言

为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》和《生态环境监测条例》等法律法规的规定，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源废气中氨的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中氨的离子色谱法。

本标准的附录 A 和附录 B 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：中国环境监测总站、四川省成都生态环境监测中心站、河北省唐山生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心。

本标准验证单位：陕西省环境监测中心站、宁夏回族自治区生态环境监测中心、辽宁省沈阳生态环境监测中心、渭南市环境保护监测站、长沙市浏阳生态环境监测站、山东省分析测试中心。

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。

固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法

警告：本方法所使用的硝酸具有挥发性、强氧化性和腐蚀性，甲磺酸、硫酸具有腐蚀性，试剂配制和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，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中氨的离子色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中氨的测定，以及氨赋存形态的测定。

当采样体积为 4.5 L（标准状态），吸收液体积为 50 mL，进样量为 25 μ l 时，废气中氨的检出限为 0.2 mg/m³、测定下限为 0.8 mg/m³；氨赋存形态的测定时，当滤筒采样体积为 150 L（标准状态），提取液体积为 50 mL，进样量为 25 μ l 时，颗粒物中铵的检出限为 0.02 mg/m³（以氨计）、测定下限为 0.08 mg/m³（以氨计）。

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。

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 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 397 固定源废气监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本方法。

3.1

固定污染源废气中氨 ammonia in exhaust gas from stationary source emission

指分流采样管为 180 °C 及本方法规定的其他条件下采集固定污染源废气，吸收液能采集到的氨。

3.2

固定污染源废气中氨赋存形态 speciation of ammonia in exhaust gas from stationary sources emission

指分流采样管为废气温度及本方法规定的其他条件下采集固定污染源废气，吸收液能采集到的气态氨和滤筒能采集到的颗粒物中铵（以氨计）。

3.3

分流采样 split-stream sampling

通过分流设计使采样管中气流为高线速度，降低目标物在采样管中的吸附与反应，并可实现固定污染源废气不同赋存形态的污染物分别采集的采样方式。

3.4

分流采样管 split-stream sampling tube

根据分流采样原理的多通道采样管。

4 方法原理

固定污染源废气中氨的测定：固定污染源废气经过装有滤筒过滤装置的 180 °C 分流采样管，颗粒物中铵（如亚硫酸铵、碳酸铵等）在高温作用下分解生成气态氨，并与废气中原有的气态氨一同被后端吸收液吸收，将吸收液注入离子色谱仪，经分离柱分离，电导检测器检测铵离子，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。根据分析结果，可计算出固定污染源废气中氨的浓度。

固定污染源废气中氨赋存形态的测定：固定污染源废气经过装有滤筒过滤装置的与废气相同温度的分流采样管，颗粒物中铵被截留在前端滤筒上，气态氨被后端吸收液吸收，颗粒物中铵用提取液超声提取，分别将提取液和吸收液注入离子色谱仪，经分离柱分离，电导检测器检测铵离子，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。根据分析结果，可分别计算出固定污染源废气中气态氨与颗粒物中铵的浓度。

5 干扰和消除

5.1 Na^+ 浓度远高于 NH_4^+ 浓度时，易对 NH_4^+ 测定造成影响，可通过降低流速、降低淋洗液浓度、更换色谱柱等方式消除干扰。

5.2 若固定污染源废气样品中存在甲胺等有机胺，应用个别型号常用阳离子色谱柱测定会发生色谱峰重叠，可通过更换保留能力更强的色谱柱、调整淋洗液浓度等方式消除干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的优级纯试剂，实验用水为新制备的无氨水，电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25 °C)。

6.1 硫酸： $w \in [95.0\%, 98.0\%]$ 。

6.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ g/mL}$ ， $w \in [65.0\%, 68.0\%]$ 。

6.3 甲磺酸： $w(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) \geq 99\%$ 。

6.4 氯化铵 (NH_4Cl)：使用前应置于干燥器内平衡 24 h。

6.5 吸收液贮备液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 100 \text{ mmol/L}$ 。

量取 2.8 mL 硫酸 (6.1) 用水稀释至 1000 mL，混匀，配制成 0.1 mol/L 硫酸溶液。

6.6 吸收液 (提取液)： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol/L}$ 。

将吸收液贮备液 (6.5) 稀释 10 倍。临用现配。

6.7 铵离子标准贮备液： $\rho(\text{NH}_4^+) = 500 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.3715 g（精确到 0.0001 g）氯化铵（6.4），溶于水，转至 250 mL 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏、避光和密封保存，保存期为 3 个月。亦可购买市售有证标准溶液，于 4℃以下冷藏保存，或参照标准溶液证书进行保存。

6.8 铵离子标准使用液： $\rho(\text{NH}_4^+) = 100 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 20.0 mL 铵离子标准贮备液（6.7），溶于水，转至 100 mL 的容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏、避光和密封保存，保存期为 1 个月。

6.9 甲磺酸淋洗贮备液： $c(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) \approx 1 \text{ mol/L}$ 。

移取 32.0 mL 甲磺酸（6.3）溶于适量水，全量转入 500 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏、避光和密封保存，保存期为 2 年。

6.10 甲磺酸淋洗液： $c(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) \approx 0.02 \text{ mol/L}$ 。

移取 40.0 mL 甲磺酸淋洗贮备液（6.9）于 2000 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。

6.11 硝酸淋洗液： $c(\text{HNO}_3) \approx 4.6 \text{ mol/L}$ 。

移取 0.59 mL 硝酸（6.2）溶于适量水，全量转入 2000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

6.12 玻璃纤维滤筒：对粒径大于 0.3 μm 的颗粒物，阻留效率不低于 99%。

6.13 石英滤筒：对粒径大于 0.3 μm 的颗粒物，阻留效率不低于 99%；400℃高温烘烤 2h 处理，使用前检查空白。

6.14 金属过滤器：对粒径大于 0.3 μm 的颗粒物，阻留效率不低于 99%。

6.15 一次性水系微孔滤膜过滤器：孔径 0.22 μm 。

6.16 一次性注射器：1 mL～10 mL。

6.17 软管：选用对氨吸附性低的材质，如聚四氟乙烯（PTFE）或苯乙烯类热塑性弹性体（TPES）；不得使用硅胶管。

6.18 封口膜。

7 仪器和设备

7.1 分流采样管：材质为 316L 不锈钢，内壁需抛光处理。可同时采集烟尘和烟气，分流采样管具备加热和保温功能，全程（包括过滤装置处）可加热至 180℃。

7.2 烟气采样器：采样流量范围 0.1 L/min～1 L/min，其他性能和技术指标应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 相关要求。

7.3 烟尘采样器：采样流量范围 5 L/min～50 L/min，其他性能和技术指标应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 相关要求。

注：如进行氨赋存形态的测定，宜选用能对烟尘与烟气采样进行统一控制的集成采样器，且烟尘采样具备等速跟踪采样功能。

7.4 离子色谱仪：配备电导检测器。

7.5 色谱柱：阳离子分离柱（聚丙烯酸、聚苯乙烯/二乙烯苯或硅胶为填料，羧酸或磷酸功

能团)和配套阳离子保护柱,或能实现目标离子同时分离的其他等效离子色谱柱。

7.6 超声波清洗器。

7.7 冲击式吸收瓶:玻璃材质,50 mL。

7.8 多孔玻板吸收瓶:玻璃材质,50 mL。

7.9 聚丙烯管:广口旋盖式,100 mL,采样前预先装 50 mL 提取液(6.6)。

7.10 比色管:磨口具塞,玻璃材质,50 mL。

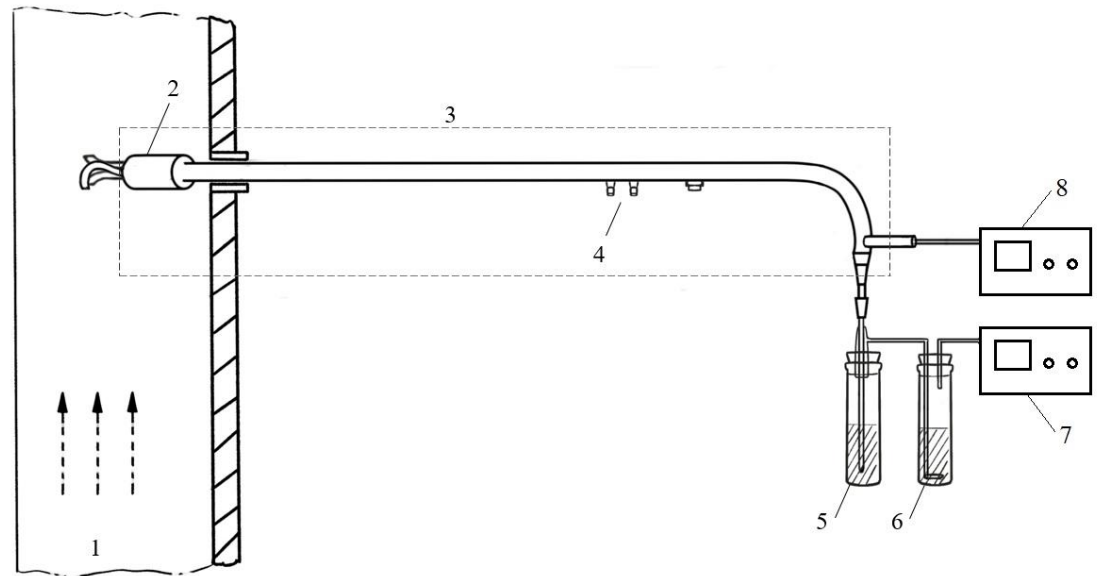
7.11 一般实验室常用的仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集

8.1.1 固定污染源废气样品

采样装置如图 1 所示。分流采样管(7.1)的分流采样口后串联两支内装 40 mL 吸收液(6.6)的吸收瓶,第一支吸收瓶为冲击式吸收瓶(7.7),第二支为多孔玻板吸收瓶(7.8),吸收瓶后端接烟气采样器(7.2),分流采样管烟尘采样口与烟尘采样器(7.3)连接。分流采样口与吸收瓶之间、两个吸收瓶之间通过软管(6.17)连接,连接软管尽可能短。采样前,应进行气密性检查和流量校准,具体可参照 GB/T 16157 和 HJ/T 373 执行。



1——排气管道;2——过滤装置(安装滤筒或金属过滤器);3——全程加热装置;4——皮托管(带压力、温湿度计);5——冲击式吸收瓶;6——多孔玻板吸收瓶;7——烟气采样器;8——烟尘采样器。

图 1 固定污染源废气分流采样示意图

8.1.1.1 氨样品的采集

固定污染源有组织排放废气布点、采样应符合 HJ/T 397 相关规定。
分流采样管前端的过滤装置应安装滤筒(6.13 或 6.14)或金属过滤器(6.15)。分流采样管加热并保持在 180℃±2℃,将其伸入烟道中的采样点进行烟气和烟尘的组合采样,烟

气采样流量为 0.3 L/min，烟尘采样流量为 10 L/min，开启烟气和烟尘采样器，烟气最小采样体积 4.5 L，也可根据氨浓度调整采样体积。采样过程中，确保吸收液温度不大于 50℃。

采样结束后关闭两个采样器，断开串联的两支吸收瓶，立即用封口膜（6.18）密封吸收瓶。

注：当使用非集成采样器时，为防止后端吸收液倒吸，宜按以下顺序操作：开始采样时，先启动烟气采样器，待抽气约 5~10 秒形成稳定气流后，再启动烟尘采样器；结束采样时，先关闭烟尘采样器，再关闭烟气采样器。

8.1.1.2 氨赋存形态样品的采集

固定污染源有组织排放废气布点、采样应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 相关规定，等速采样。

分流采样管前端的过滤装置位安装石英滤筒（6.13）。测定废气温度，使分流采样管加热并保持在此废气温度±2℃范围内，将其伸入烟道中的采样点进行烟气和烟尘的组合采样，烟气采样流量为 0.3 L/min，采样嘴吸气速度与测点处气流速度相等（其相对误差应在 10% 以内），开启烟气和烟尘采样器，烟尘最小采样体积 150 L，也可根据氨浓度调整采样体积。采样过程中，确保吸收液温度不大于 50℃。

采样结束后关闭两个采样器，断开串联的两支吸收瓶，立即用封口膜（6.18）密封吸收瓶。取出采样后的滤筒放入聚丙烯管（7.9）中，并浸没在 50 mL 提取液中，密封。

8.1.2 全程序空白样品

8.1.2.1 氨样品的全程序空白样品

取 1 个与样品同批的空白吸收液作为固定污染源有组织排放废气样品的全程序空白样品，带至采样现场，安装在采样器上不采样，随即取出空白吸收液，与样品在相同的条件下保存。

8.1.2.2 氨赋存形态样品的全程序空白样品

取 1 个与样品同批的空白滤筒（6.13）和空白吸收液作为固定污染源有组织排放废气样品的全程序空白样品，带至采样现场，安装在采样器上不采样，随即取出空白滤筒和吸收液，与样品在相同的条件下保存。

8.2 样品运输与保存

若 24 h 内不能完成分析，用适量吸收液（6.5）充分洗涤吸收瓶进气管及出气管内壁后，连同原有吸收液一并转移至聚丙烯管中，4℃以下冷藏、避光、密封保存，7 d 内完成分析测定。

8.3 试样的制备

8.3.1 吸收液试样

将采集的两支吸收瓶中的吸收液分别移至 2 支比色管（7.10）中，用适量吸收液（6.5）充分洗涤吸收瓶内壁（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。再用注射器（6.16）抽取适量样品，用水系微孔滤膜过滤器（6.15）过滤后待测。

8.3.2 滤筒试样

进行氨赋存形态的测定时，需测定滤筒采集到的颗粒物中铵。

将采集的装有滤筒样品的聚丙烯管放入超声波清洗器（7.6）中超声10 min，取出冷却摇匀。再用注射器适量抽取提取液，用水系微孔滤膜过滤器过滤后待测。

8.4 全程序空白试样的制备

全程序空白（8.1.2）样品，按照试样的制备（8.3）相同的步骤制备全程序空白试样。

8.5 实验室空白试样的制备

氨样品的实验室空白试样应使用同批次吸收液，按试样制备步骤（8.3）同样操作进行制备。对于氨赋存形态样品，其空白试样还需包含滤筒（6.13），其余步骤相同。

9 分析步骤

9.1 离子色谱分析参考条件

9.1.1 参考条件 1

阳离子分离柱（7.5）。甲磺酸淋洗液（6.10），流速：1.0 mL/min；柱箱温度：35℃；抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器。进样量：25 μl。此参考条件下的标准溶液色谱图见附录A 中图A.1。

9.1.2 参考条件 2

阳离子分离柱（7.5）。硝酸淋洗液（6.11），流速：0.9 mL/min；柱箱温度：35℃；非抑制型电导检测器。进样量：25 μl。此参考条件下的标准溶液色谱图见附录A 中图A.2。

9.2 标准曲线的建立

分别准确移取 0.00 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL和5.00 mL铵离子标准使用液（6.8）置于一组 100 mL 容量瓶中，用吸收液（6.6）稀释定容至标线，混匀，配制参考质量浓度分别为 0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L和5.00 mg/L的标准系列（此为参考浓度）。按照离子色谱分析参考条件（9.1），对标准系列各标准溶液进行测定，以铵离子（ NH_4^+ ）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。

注：选用抑制电导法时，标准曲线可采用二次拟合；非抑制电导法时，标准曲线需采用一次拟合。

9.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（9.2）相同的分析条件，测定试样（8.3）。当试样中铵离子的质量浓度超出标准曲线上限时，应对试样进行稀释后再测定。

9.4 空白试验

按照与试样的测定（9.3）相同的分析条件，测定空白试样（8.4 和 8.5）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

10.1.1 固定污染源废气中氨的浓度按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 + \rho_2) \times 50}{V} \times \frac{17.0}{18.0} \quad (1)$$

式中：

ρ ——废气中氨的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——第一支吸收瓶定容后溶液中的铵离子（ NH_4^+ ）的浓度， mg/L ；

ρ_2 ——第二支吸收瓶定容后溶液中的铵离子（ NH_4^+ ）的浓度， mg/L ；

50——氨试样的定容体积， mL ；

V ——标准状态下烟气采样器采集干烟气的采样体积， L ；

17.0—— NH_3 的摩尔质量， g/mol ；

18.0—— NH_4^+ 的摩尔质量， g/mol 。

10.1.2 固定污染源废气中氨赋存形态计算：

固定污染源废气中气态氨的浓度按照公式（1）进行计算，颗粒物中铵的浓度按照公式（2）进行计算：

$$\rho_P = \frac{\rho_3 \times 50}{V_A + V_B} \times \frac{17.0}{18.0} \quad (2)$$

式中：

ρ_P ——颗粒物中铵的浓度（以 NH_3 计）， mg/m^3 ；

ρ_3 ——滤筒提取液试样中的铵离子（ NH_4^+ ）浓度， mg/L ；

50——颗粒物铵试样的定容体积， mL ；

V_A ——标准状态下烟气采样器采集干烟气的采样体积， L ；

V_B ——标准状态下分流出出口采集干烟气的采样体积， L ；

17.0—— NH_3 的摩尔质量， g/mol ；

18.0—— NH_4^+ 的摩尔质量， g/mol 。

10.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6家验证实验室分别对加标量为0.01 mg、0.05 mg、0.2 mg的空白吸收液样品（相当于浓度为2.22 mg/m³、11.1 mg/m³、44.4 mg/m³的固定污染源废气中氨样品）重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为：1.0%~6.9%、0.3%~2.2%、0.2%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为：5.2%、4.0%、2.0%；重复性限分别为：0.29 mg/m³、0.49 mg/m³、1.59 mg/m³；再现性限分别为：0.44 mg/m³、1.31 mg/m³、2.83 mg/m³。详见附录B中表B.1。

11.2 正确度

6家验证实验室对氨浓度分别为0.797 mg/L、1.58 mg/L、3.00 mg/L的有证标准样品进行6次重复测定：相对误差分别为0.3%~4.4%、0.1%~4.3%、0.4%~8.2%；相对误差均值分别为2.2%、2.4%、3.9%；相对误差最终值分别为2.2%±3.2%、2.4%±3.2%、3.9%±6.8%。详见附录B中表B.2。

6家验证实验室对氨和铵的实际样品加标进行6次重复测定：6家实验室实际样品氨和铵的本底浓度范围为2.3 mg/m³~231 mg/m³、0 mg/m³~1.54 mg/m³，实际样品氨和铵的加标浓度范围为7.1 mg/m³~334 mg/m³、0.11 mg/m³~4.56 mg/m³，实验室间实际样品氨和铵的加标回收率范围分别为85.4%~113%、87.0%~118%。详见附录B中表B.3。

12 质量保证与质量控制

12.1 每批样品（≤20个）至少分析2组实验室空白试样和1组全程序空白试样。如进行废气中氨的测定，空白试样仅吸收液空白；如进行氨赋存形态的测定，空白试样包括吸收液空白和滤筒空白。吸收液实验室空白试样中铵离子（NH₄⁺）含量应小于0.018 mg/L，滤筒实验室空白试样、滤筒全程序空白试样和吸收液全程序空白试样中铵离子（NH₄⁺）含量应小于0.072 mg/L，否则，应查找原因或重新采集样品。

12.2 绘制校准曲线时，包括零浓度点在内至少应含有6个浓度点，校准曲线的相关系数应≥0.999。每批样品（≤20个）应至少测定1个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应在±10%以内，否则，应重新绘制校准曲线。

12.3 当两支吸收瓶中铵离子（NH₄⁺）浓度均大于等于0.072 mg/L时，若第2支吸收液试样中铵离子（NH₄⁺）浓度大于铵离子（NH₄⁺）浓度之和的10%，则认为吸收瓶发生穿透，应查找原因或重新采集样品。

12.4 每批样品（≤20个）应至少做1个基体加标样品或有证标准样品的测定。其中，基体加标回收率应控制在80%~120%之间，有证标准样品的测定值应在给定范围内。

13 注意事项

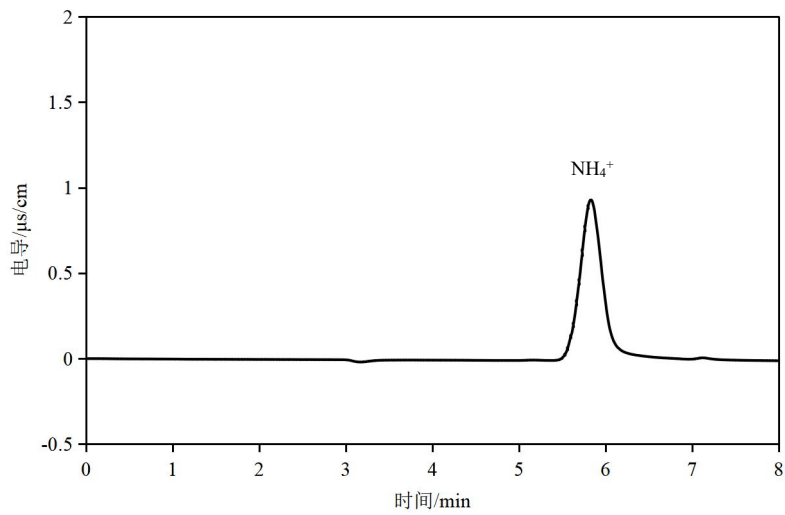
13.1 清洗采样管时，应将其过滤装置一并清洗或更换滤筒。

13.2 如离子色谱测定铵的灵敏度下降，应检查柱效及抑制器工作状态，必要时进行更换，以确保测定结果的准确性。

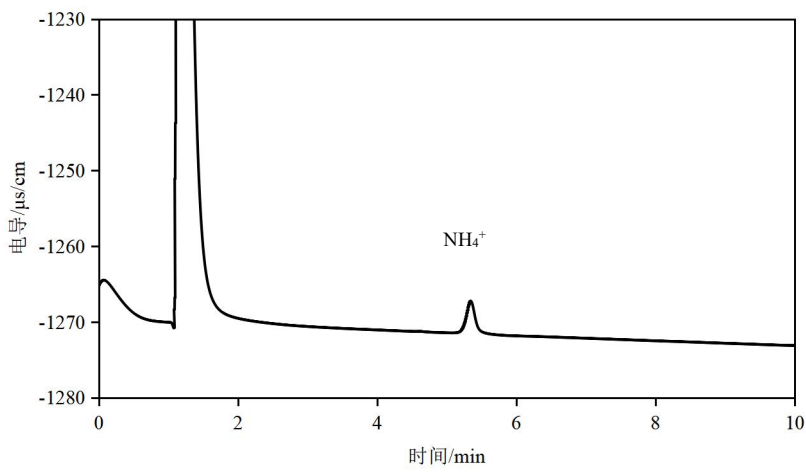
附录 A
(资料性附录)

铵离子标准溶液色谱图

图A.1和图A.2分别给出了抑制电导法和非抑制电导法测定铵离子标准溶液得到的离子色谱图。



图A. 1 1.0 mg/L铵标准溶液离子色谱图（抑制性电导法）



图A. 2 1.0 mg/L铵标准溶液离子色谱图（非抑制性电导法）

附录 B

(资料性附录)

方法精密度和正确度

6 家验证实验室测定的精密度和正确度数据汇总表见表B.1、B.2、B.3。

表 B.1 方法精密度汇总表

名称	浓度(mg/L)	浓度 (mg/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 <i>r</i> (mg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (mg/m ³)
氨	0.200	2.22	1.0~6.9	5.2	0.29	0.44
	1.00	11.1	0.3~2.2	4.0	0.49	1.31
	4.00	44.4	0.2~2.0	2.0	1.59	2.83

表 B.2 方法正确度汇总 (有证标准样品)

名称	有证标准样品浓度 (mg/L)	浓度 (mg/m ³)	相对误差 (%)	相对误差均值 (%)	相对误差最终值 (%)
氨	0.797±0.038	8.86	0.3~4.4	2.2	2.2±3.2
	1.58±0.12	17.6	0.1~4.3	2.4	2.4±3.2
	3.00±0.11	33.3	0.4~8.2	3.9	3.9±6.8

表 B.3 方法正确度汇总 (实际样品加标)

名称	实际样品浓度 (mg/m ³)	实际样品加标后浓度 (mg/m ³)	加标回收率 <i>P</i> (%)
氨	2.3~8.1	7.1~19.5	87.1~112
	11.8~23.3	21.3~36.7	85.4~113
	139~231	242~334	98.7~99.3
铵 (以氨计)	0~0.06	0.11~0.15	87.0~118
	0.10~0.26	0.13~0.54	87.8~101
	0.46~1.54	3.49~4.56	98.8~102