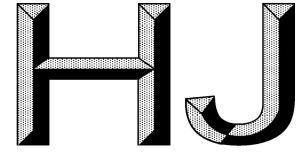


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺 的测定 离子色谱法

**Ambient air—Determination of ammonia, methylamine, dimethylamine
and trimethylamine—Ion chromatography**

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 注意事项.....	6
附录 A （资料性附录） 方法的精密度和准确度汇总表.....	7

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，规范环境空气中氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气中氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的离子色谱法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：沈阳市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、成都市环境监测中心站、天津市环境监测中心、吉林市环境监测站和厦门市环境监测中心站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法

警告：本方法所使用的溶剂和试剂均具有强烈的腐蚀性和刺激性，试剂配制过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道和接触皮肤、衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的离子色谱法。

本标准适用于环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气中氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定。

环境空气采样体积为 30 L（标准状态），吸收液体积为 10 ml 时，本标准氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的检出限分别为 0.003 mg/m³、0.009 mg/m³、0.009 mg/m³ 和 0.007 mg/m³，测定下限分别为 0.012 mg/m³、0.036 mg/m³、0.036 mg/m³ 和 0.028 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。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

3 方法原理

用稀硫酸吸收液采集环境空气样品，经微孔滤膜过滤后用阳离子色谱柱交换分离，电导检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

当空气湿度过大时，可能造成目标化合物的损失。

5 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，实验用水为新制备的超纯水。

5.1 硫酸： ρ (H₂SO₄) = 1.84 g/ml。

5.2 甲磺酸： ω (CH₃SO₃H) \geq 99%。

5.3 氯化铵 (NH₄Cl)：优级纯。

5.4 甲胺盐酸盐 (CH₅N•HCl)：98.0%。

5.5 二甲胺盐酸盐 (C₂H₇N•HCl)：99.0%。

5.6 三甲胺盐酸盐 ((CH₃)₃N•HCl)：98.0%。

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

量取 2.8 ml 硫酸（5.1），用水稀释至 1000 ml，混匀，得 0.1 mol/L 贮备液。临用时再用水稀释 10 倍。

5.8 氨标准贮备液： $\rho(\text{NH}_3) = 500 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.3928 g 氯化铵（5.3）溶于水中，然后移至 250 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮存于聚乙烯瓶中，在 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存三个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.9 甲胺标准贮备液： $\rho(\text{CH}_3\text{N}) = 500 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.2772 g 甲胺盐酸盐（5.4）溶解于水中，移入 250 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮于聚乙烯瓶中，在 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存三个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.10 二甲胺标准贮备液： $\rho(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 500 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.2284 g 二甲胺盐酸盐（5.5）溶解于水中，移入 250 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮于聚乙烯瓶中，在 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存三个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.11 三甲胺标准贮备液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_9\text{N}) = 500 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.2063 g 三甲胺盐酸盐（5.6）溶解于水中，移入 250 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮于聚乙烯瓶中，在 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存三个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.12 混合标准使用液

可以根据被测离子浓度范围、检测灵敏度，配制标准使用液。分别移取 5.00 ml 氨标准贮备液（5.8）、20.0 ml 甲胺标准贮备液（5.9）、20.0 ml 二甲胺标准贮备液（5.10）和 20.0 ml 三甲胺标准贮备液（5.11）于 250 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。配制成含有 10.0 mg/L 的氨、40.0 mg/L 的甲胺、40.0 mg/L 的二甲胺和 40.0 mg/L 的三甲胺的混合标准使用液。贮于聚乙烯瓶中，在 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存一个月。

5.13 甲磺酸贮备液： $c(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) = 1 \text{ mol/L}$ 。

移取 32.0 ml 甲磺酸（5.2）溶于适量水中，然后移至 500 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮存于聚乙烯塑料瓶中，在 4℃ 以下冷藏、避光保存二年。

5.14 甲磺酸使用液： $c(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) = 22 \text{ mmol/L}$ 。

移取 44.0 ml 甲磺酸淋洗贮备液（5.13）于 2000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，临用现配。

5.15 水相针式滤器：0.22 μm ，聚醚砜或等效材质。

5.16 滤膜：聚四氟乙烯材质，0.45 μm 。

5.17 滤膜夹：聚四氟乙烯材质，尺寸与滤膜（5.16）匹配。

6 仪器和设备

6.1 空气采样器：流量范围，（0-1）L/min，配备保温装置。

6.2 离子色谱仪：配备电导检测器。

6.3 色谱柱：填料为聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，具有羧酸功能基的分离柱，粒径 5.5 μ m，内径 5 mm，柱长 250 mm 或其它等效高容量色谱柱。

6.4 具塞比色管：10 ml。

6.5 棕色多孔玻板吸收管：10 ml。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气的布点及采样应符合 HJ 194 和 HJ/T 55 中的相关规定。采样前，应对采样器进行气密性检查和流量校准，并打开抽气泵以 0.5 L/min 流量抽气约 5 分钟，置换采样系统的空气。

7.1.1 样品的采集

采样时，将滤膜（5.16）置于滤膜夹（5.17）内，连接装有 10.0 ml 稀硫酸吸收液的棕色多孔玻板吸收管（6.5），用硅胶管连接至空气采样器（6.1），以 0.5 L/min 流量采集环境空气样品 60 min。当实际浓度高于曲线上限时，适当缩短采样时间，同时记录采样温度和大气压力等参数。

每次采样时应至少带一个全程序空白样品，即将同批制备好的棕色多孔玻板吸收管（6.5）带至采样现场，打开其两端，与采样器连接，立即取下并封闭两端，按照与样品的运输与保存（7.1.2）相同条件带回实验室。

7.1.2 样品的保存

样品采集后，用硅胶管封闭棕色多孔玻板吸收管（6.5）的进气口和出气口，直立置于清洁容器内运输和保存。若不能及时测定，样品应于 4℃ 以下冷藏、避光和密封保存，30 d 内完成分析测定。

7.2 试样的制备

将环境空气样品和全程序空白样品（7.1.1）全量转入 10 ml 具塞比色管（6.4）中，用适量吸收液淋洗吸收管并转移至具塞比色管中（6.4），定容至标线，摇匀。用 0.22 μ m 水相针式滤器（5.15）过滤，弃去 2 ml 初始液，收集滤液至 5 ml 具塞样品瓶中，待测。

7.3 实验室空白试样的制备

以同批次和相同体积的硫酸吸收液（5.7）代替样品，按照试样的制备步骤（7.2）制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 离子色谱参考条件

淋洗液浓度：22 mmol/L；

柱温：40℃；

进样量：25 μl；

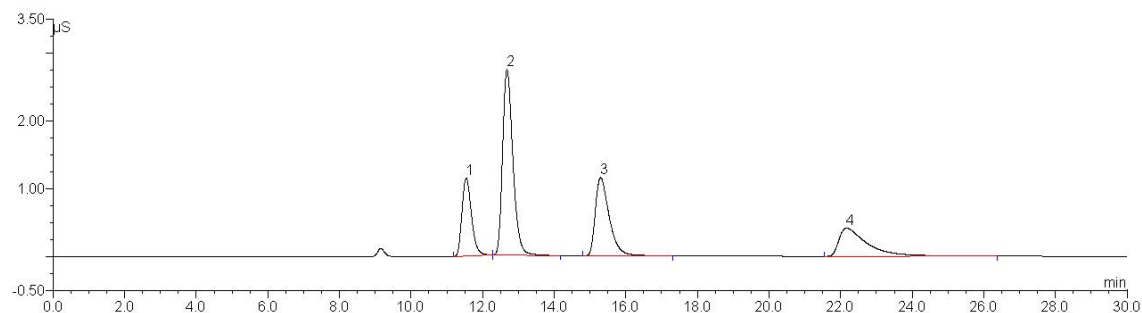
流速：1.0 ml/min。

8.2 标准曲线的建立

分别移取 0.25 ml、0.50 ml、2.50 ml、5.00 ml、10.00 ml、50.00 ml 混合标准使用液（5.12）置于一组 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，该标准系列目标化合物的浓度见表 1。由低浓度到高浓度依次移取 25.0 μl 注入离子色谱仪，按照离子色谱参考条件（8.1）进行分析测定。以标准系列溶液中目标化合物的浓度（mg/L）为横坐标，以峰高或峰面积为纵坐标，建立氨、甲胺、二甲胺和三甲胺校准曲线。在本标准规定的离子色谱条件下，目标化合物的标准色谱图见图 1。

表 1 目标化合物标准系列浓度

序号	标准系列浓度 (mg/L)			
	氨	甲胺	二甲胺	三甲胺
1	0.025	0.10	0.10	0.10
2	0.05	0.20	0.20	0.20
3	0.25	1.00	1.00	1.00
4	0.50	2.00	2.00	2.00
5	1.00	4.00	4.00	4.00
6	5.00	20.0	20.0	20.0



1-氨； 2-甲胺； 3-二甲胺； 4-三甲胺

图 1 标准色谱图

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2）相同的步骤及离子色谱参考条件进行试样（7.2）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤及离子色谱参考条件进行实验室空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

环境空气中氨、甲胺、二甲胺、三甲胺的体积质量浓度按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times 10.0}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中目标物的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——试样中目标物浓度， mg/L ；

10.0 ——吸收液体积， ml ；

V_{nd} ——标准状态下（101.325 kPa， 0°C ）采样体积， L 。

9.2 结果表示

当测定结果小于 $1.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留小数点后三位；当测定结果大于等于 $1.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对含有目标化合物中、低两种浓度的统一实际样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.2%~4.8%和3.2%~6.4%，实验室间相对标准偏差分别为1.4%~3.6%和1.8%~5.8%，重复性限分别为0.13 ~0.19 mg/m^3 和0.01~0.03 mg/m^3 ，再现性限分别为0.15 ~0.21 mg/m^3 和0.02~0.03 mg/m^3 。

10.2 准确度

六家实验室分别对含有目标化合物中、低两种浓度的统一实际样品进行了加标分析测定，目标化合物加标回收率分别为86.7%~110%和85.8%~114%，加标回收率最终值分别为89.1%±3.0%~106%±5.4%和87.5%±2.6%~106%±11.0%。

11 质量保证和质量控制

11.1 标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

11.2 每批样品至少做一个实验室空白和全程序空白，其测定结果应低于方法检出限。

11.3 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）须用校准曲线的中间浓度点进行 1 次标准校核，标准校核的相对误差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

11.4 每批样品应做一个空白加标样品，加标回收率应在 80%-120%之间。

12 注意事项

12.1 实验器具应防止实验室氨的污染。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度汇总表

表 A.1 方法的精密度汇总表

名称	CAS 号	实际样品浓度 (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 (mg/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
氨	7664-41-7	1.09	3.2~4.8	3.6	0.13	0.16
		0.270	3.2~4.8	1.8	0.03	0.03
甲胺	74-89-5	1.72	2.6~3.3	1.4	0.15	0.15
		0.104	3.7~5.5	5.8	0.01	0.02
二甲胺	124-40-3	1.76	2.2~4.1	2.7	0.16	0.20
		0.106	4.5~6.4	5.2	0.02	0.02
三甲胺	75-50-3	2.36	2.3~3.2	1.9	0.19	0.21
		0.166	3.7~5.1	2.1	0.02	0.02

表 A.2 方法的准确度汇总表

名称	CAS 号	加标浓度 (mg/m ³)	实际样品 (mg/m ³)	实际样品加标后浓度 (mg/m ³)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} + 2S_p$ (%)
氨	7664-41-7	0.667	0.496	1.09	86.7~91.3	89.1±3.0
		0.200	0.095	0.270	85.8~89.3	87.5±2.6
甲胺	74-89-5	1.67	0	1.72	102~106	104±2.8
		0.100	0	0.104	94.7~112	104±11.8
二甲胺	124-40-3	1.67	0	1.76	102~110	106±5.4
		0.100	0	0.106	97.0~114	106±11.0
三甲胺	75-50-3	1.67	0.772	2.36	92.7~96.9	95.1±3.6
		0.100	0.075	0.166	88.6~98.9	91.1±7.8