

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1076-2019

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**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-31 发布

2020-06-30 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
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	1
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。

本标准起草单位：辽宁省大连生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、成都市环境监测中心站、天津市生态环境监测中心、吉林市环境监测站、厦门市环境监测站、江苏省扬州环境监测中心和内蒙古自治区环境监测中心站。

本标准生态环境部2019年12月31日批准。

本标准自2020年6月30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：实验中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，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/m^3 、 0.009 mg/m^3 、 0.009 mg/m^3 和 0.007 mg/m^3 ，测定下限分别为 0.012 mg/m^3 、 0.036 mg/m^3 、 0.036 mg/m^3 和 0.028 mg/m^3 。

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

环境空气样品经滤膜过滤，目标化合物被稀硫酸吸收液吸收后，用阳离子色谱柱交换分离，电导检测器检测，以保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的无氨水。

- 4.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。
- 4.2 硝酸 (HNO_3)：优级纯。
- 4.3 甲磺酸： $w(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) \geq 99\%$ 。
- 4.4 氯化铵 (NH_4Cl)：优级纯。
- 4.5 甲胺盐酸盐 ($\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$)：98.0%。
- 4.6 二甲胺盐酸盐 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$)：99.0%。
- 4.7 三甲胺盐酸盐 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl}$)：98.0%。
- 4.8 硫酸吸收液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

量取 2.7 ml 硫酸 (4.1)，用水稀释至 1000 ml，混匀，配制成 0.1 mol/L 硫酸溶液。临用时再用水稀释 10 倍。

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

称取 0.3928 g 氯化铵 (4.4) 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。

4.10 甲胺标准贮备液： $\rho(\text{CH}_5\text{N}) = 500 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.2772 g 甲胺盐酸盐 (4.5) 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。

4.11 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 (4.6) 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。

4.12 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 (4.7) 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。

4.13 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 (4.9)、20.0 ml 甲胺标准贮备液 (4.10)、20.0 ml 二甲胺标准贮备液 (4.11) 和 20.0 ml 三甲胺标准贮备液 (4.12) 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。

4.14 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 (4.3) 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。

4.15 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 (4.14) 于 2000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，临用现配。

4.16 硝酸淋洗液： $c(\text{HNO}_3) = 4.6 \text{ mmol/L}$ 。

移取 0.294 ml 70%硝酸 (4.2) 于 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，临用现配。

4.17 滤膜：0.45 μm 。

4.18 微孔滤膜：0.22 μm ，聚醚砜或等效材质。

5 仪器和设备

5.1 空气采样器：流量范围，(0~1) L/min，配备保温装置及滤膜夹。

5.2 离子色谱仪：配备电导检测器。

5.3 色谱柱：

5.3.1 抑制型色谱柱：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 μm，内径 5 mm，柱长 250 mm 或其他等效大容量色谱柱。

5.3.2 非抑制型色谱柱：填料为具有羧基硅胶功能基的分离柱，粒径 5 μm，内径 4.0 mm，柱长 250 mm，pH 耐受范围 2~7 或其他等效大容量色谱柱。

5.4 具塞比色管：10 ml。

5.5 多孔玻板吸收管：10 ml。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

6.1.1 样品的采集

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分别符合 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 min，置换采样系统的空气。

采样时，将滤膜（4.17）置于滤膜夹内，连接装有 10.0 ml 硫酸吸收液的多孔玻板吸收管（5.5），用硅胶管连接至空气采样器（5.1），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，适当降低采样流量或缩短采样时间，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，将同批制备好的多孔玻板吸收管（5.5）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（6.1.2）相同条件带回实验室。

6.1.2 样品的运输保存

样品采集后，用硅胶管封闭多孔玻板吸收管（5.5）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，7 d 内完成分析测定。

6.2 试样的制备

将样品（6.1.1）全量转入 10 ml 具塞比色管（5.4）中，用适量水淋洗吸收管并转移至具塞比色管中（5.4），定容至标线，摇匀。用微孔滤膜（4.18）过滤，弃去 2 ml 初始液，收集滤液至 5 ml 具塞样品瓶中，待测。

6.3 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（4.8）代替样品，按照试样的制备步骤（6.2）制备实验室空白试样。

7 分析步骤

7.1 离子色谱参考条件

7.1.1 参考条件 1（抑制型）

甲磺酸淋洗液浓度：22 mmol/L；

柱温：40℃；

进样量：25 μl；

流速：1.0 ml/min。

7.1.2 参考条件 2（非抑制型）

硝酸淋洗液浓度：4.6 mmol/L；

柱温：35℃；

进样量：50 μl；

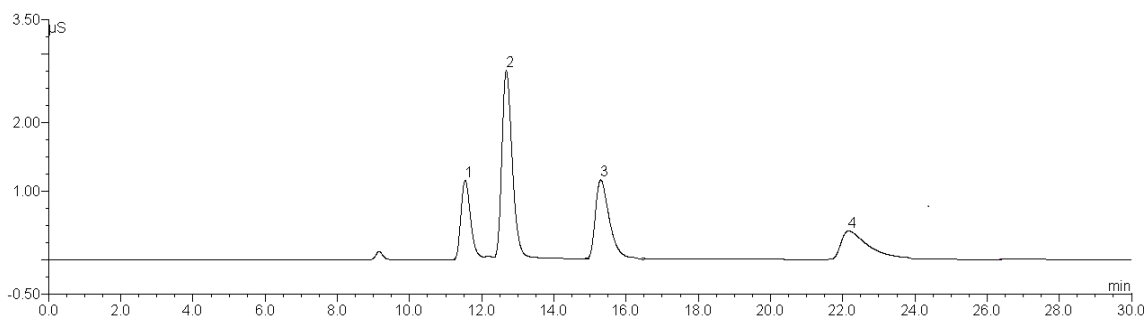
流速：1.0 ml/min。

7.2 标准曲线的建立

建立能够覆盖样品浓度范围的五个点的标准曲线，标准系列目标化合物的浓度参考表 1。由低浓度到高浓度依次移取注入离子色谱仪。当采用抑制型离子色谱时，选择抑制型色谱柱（5.3.1）按照离子色谱参考条件（7.1.1）进行分析测定；当采用非抑制型离子色谱时，选择非抑制型色谱柱（5.3.2）按照离子色谱参考条件（7.1.2）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 和图 2。

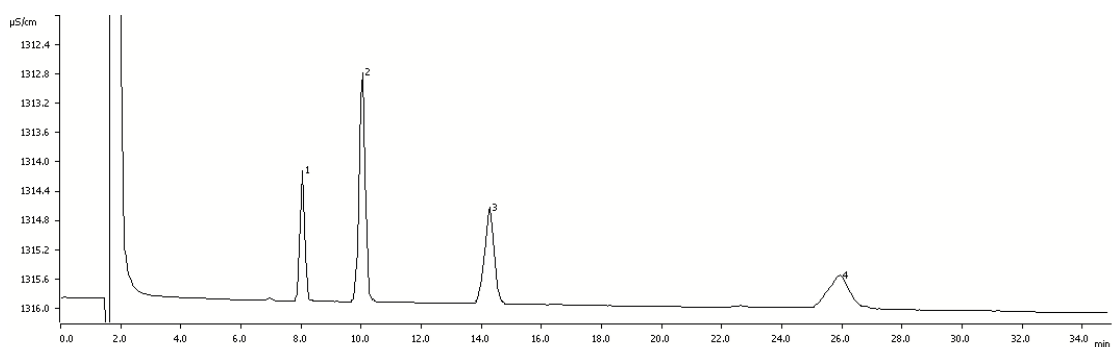
表 1 目标化合物标准系列浓度

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	1.00	4.00	4.00	4.00
5	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（抑制型）



1-氨；2-甲胺；3-二甲胺；4-三甲胺。

图 2 标准色谱图（非抑制型）

7.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（7.2）相同的步骤及离子色谱条件进行试样（6.2）的测定。

7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的步骤及离子色谱条件进行实验室空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

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：

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

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_n ——标准状态（273.15 K，1013.25 hPa）或参比状态（298.15 K，1013.25 hPa）下的采样体积，L。

8.2 结果表示

测定结果小数点后位数与检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

八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（氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的中浓度实际样品浓度分别为 1.11 mg/m³、1.72 mg/m³、1.75 mg/m³、2.39 mg/m³；低浓度实际样品浓度分别为 0.278 mg/m³、0.104 mg/m³、0.105 mg/m³、0.169 mg/m³），进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.3%~4.8%和 0.5%~6.4%，实验室间相对标准偏差分别为 1.6%~5.2%和 3.7%~5.4%，重复性限分别为 0.11 mg/m³~0.18 mg/m³和 0.02 mg/m³~0.03 mg/m³，再现性限分别为 0.14 mg/m³~0.27mg/m³和 0.02 mg/m³~0.05 mg/m³。

9.2 准确度

八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（氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的中浓度实际样品浓度分别为 0.507 mg/m³、0 mg/m³、0 mg/m³、0.777 mg/m³；低浓度实际样品浓度分别为 0.096 mg/m³、0 mg/m³、0 mg/m³、0.076 mg/m³），进行了加标分析测定，加标量氨、甲胺、二甲胺和三甲胺分别为 0.667 mg/m³、1.67 mg/m³、1.67 mg/m³、1.67 mg/m³和 0.2 mg/m³、0.1 mg/m³、0.1 mg/m³、0.1 mg/m³。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 91.2%±8.6%~105%±6.0%和 90.9%±13.0%~105%±9.6%。

10 质量保证和质量控制

10.1 标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

10.2 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。

10.3 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。

10.4 每批样品应做一个空白加标样品，加标回收率应在 75%-120%之间。

11 注意事项

11.1 实验器具及实验环境应防止氨的污染。

11.2 实际样品的酸度会对色谱柱的使用寿命有影响，应选择容量大耐酸性良好的色谱柱。当样品浓度较高时，可适当稀释，以保护色谱柱的寿命。

12 废物处理

实验中产生的废物应分类收集和集中保管，按要求安全处理或委托有资质的单位处置。

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	1.11	0.3~4.8	5.2	0.11	0.19
		0.278	0.5~4.8	5.4	0.03	0.05
甲胺	74-89-5	1.72	0.3~3.4	1.6	0.13	0.14
		0.104	1.5~5.5	4.9	0.02	0.02
二甲胺	124-40-3	1.75	0.5~4.2	2.9	0.15	0.20
		0.105	1.8~6.4	4.6	0.02	0.02
三甲胺	75-50-3	2.39	0.6~3.3	3.1	0.18	0.27
		0.169	1.8~5.2	3.7	0.02	0.03

表 A.2 方法的准确度汇总表

名称	CAS 号	加标浓度 (mg/m ³)	实际样品浓度 (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 $\bar{P} + 2S_{\bar{P}}$ (%)
氨	7664-41-7	0.667	0.507	1.11	86.7~100	91.2±8.6
		0.200	0.096	0.278	85.8~103	90.9±13.0
甲胺	74-89-5	1.67	N.D.	1.72	100~106	103±3.4
		0.100	N.D.	0.104	94.7~112	104±10.0
二甲胺	124-40-3	1.67	N.D.	1.75	100~110	105±6.0
		0.100	N.D.	0.105	97.0~114	105±9.6
三甲胺	75-50-3	1.67	0.777	2.39	92.7~103	96.8±7.2
		0.100	0.076	0.169	88.6~101	93.2±10.4