

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□-20□□

固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法

Stationary source emission—Determination of nitric acid mist

—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.....	1
5 干扰和消除.....	1
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.....	5
11 准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	7
13 废物处置.....	7
14 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录）阴离子标准溶液色谱图.....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《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，规范固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的离子色谱法。

本标准首次发布。

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：北京市生态环境监测中心。

本标准验证单位：湖南省生态环境监测中心、辽宁省生态环境监测中心、山东省泰安生态环境监测中心、河北省秦皇岛生态环境监测中心、贵阳环境监测中心和北京中海京诚检测技术有限公司。

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。

固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法

警告：硝酸雾对人体有害，采样时应注意防护，避免吸入或接触皮肤和眼睛。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的离子色谱法。

本标准适用于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的测定。

当固定污染源废气采样体积为 0.4 m^3 ，将滤膜制备成 50 ml 试样，进样体积为 $25 \mu\text{l}$ 时，方法检出限为 0.05 mg/m^3 ，测定下限为 0.20 mg/m^3 ；当无组织排放监控点空气采样体积为 6 m^3 ，将滤膜制备成 50 ml 试样，进样体积为 $25 \mu\text{l}$ 时，方法检出限为 0.004 mg/m^3 ，测定下限为 0.016 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和气态污染物采样方法

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及采样方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 836 固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

硝酸雾 nitric acid mist

指在本标准规定条件下测得的硝酸及颗粒物中的硝酸盐。

4 方法原理

采用经碱浸渍的滤膜采集固定污染源废气和无组织排放监控点空气中的样品，用实验用水提取硝酸根，提取液经阴离子色谱柱交换分离，以电导检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

5 干扰和消除

有机碳化合物、芳香烃染料等有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定，可用 C₁₈ 小柱去除。碳酸根对硝酸根测定有干扰时，可使用二氧化碳去除器去除。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25℃) 的去离子水。

6.1 氢氧化钠 (KOH)：优级纯。

6.2 碳酸钠 (Na₂CO₃)：优级纯。

使用前应于 105℃ ± 5℃ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

6.3 碳酸氢钠 (NaHCO₃)：优级纯。

使用前应于 105℃ ± 5℃ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

6.4 硝酸钠 (NaNO₃)：优级纯。

使用前应于 105℃ ± 5℃ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

6.5 碳酸钠浸渍液： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 106 g 碳酸钠 (6.2)，溶于水，移至 1000 ml 容量瓶中，用水稀释并定容至标线，混匀，转移至聚乙烯瓶中，于 4℃ 以下冷藏保存，保存期为 3 个月。

6.6 淋洗液：根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。下列淋洗液条件供参考。

6.6.1 氢氧化钾淋洗液： $c(\text{KOH}) = 30 \text{ mmol/L}$ 。

称取 1.68 g 氢氧化钾 (6.1)，溶于水，移至 1000 ml 聚乙烯瓶中，用水稀释并定容至标线，混匀，临用现配。

6.6.2 碳酸盐/碳酸氢盐淋洗液： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 1.0 \text{ mmol/L}$ 。

称取 0.6784 g 碳酸钠 (6.2) 和 0.1680 g 碳酸氢钠 (6.3)，分别溶于适量水中，全部转移至 2000 ml 容量瓶中，用水稀释并定容至标线，混匀。

注 1：如仪器具备自动在线生成淋洗液功能，可自动生成。

注 2：淋洗液使用前应经超声脱气、过滤或加氮气保护。

6.7 硝酸根贮备溶液， $\rho(\text{NO}_3^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.3710 g 硝酸钠 (6.4) 溶于水，移至 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀，转移至聚乙烯瓶中，于 4℃ 以下冷藏保存，保存期为 3 个月。可直接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；使用时应恢复至室温并混匀。

6.8 硝酸根标准使用液， $\rho(\text{NO}_3^-) = 100 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 硝酸根贮备溶液 (6.7) 于 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀，于 4℃ 以下冷藏，保存期为 1 个月。

6.9 滤膜

石英材质，47 mm 或 90 mm，对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于 99.5%。

6.10 碳酸钠浸渍滤膜

将滤膜 (6.9) 放入碳酸钠浸渍液 (6.5) 中浸湿后，摊放在干净玻璃板或搪瓷盘上，自然晾

干，装入塑料盒（袋）中，密封后放入干燥器中备用。

注：每次用少量浸渍液，以浸没滤膜为准，浸渍 4 张~5 张滤膜后，更换浸渍液。

6.11 一次性注射器：1 ml~10 ml。

6.12 一次性水系微孔滤膜过滤器：孔径为 0.45 μm。

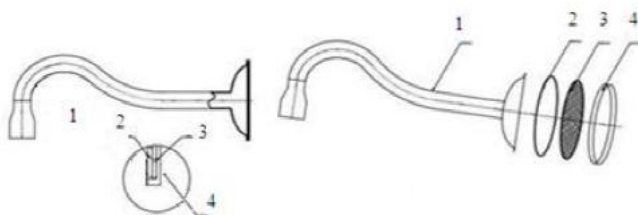
6.13 旋盖式广口聚乙烯密封管：50 ml。

6.14 C₁₈ 固相萃取柱

C₁₈ 固相萃取柱使用前须进行活化。用注射器分别移取 10 ml 甲醇（6.1）和 15 ml 水，依次轻推过柱，将小柱平放约 30 min，即可使用。

7 仪器和设备

7.1 烟尘采样器：采样流量 5 L/min~50 L/min，采样管应由耐腐蚀、耐热材质制造。采样头由弯管（含采样嘴）、滤膜、不锈钢托网、密封铝圈组成。弯管应由不锈钢材质制成，采样嘴的弯管半径大于等于内径 1.5 倍。弯管、滤膜及不锈钢托网通过密封铝圈装配一起。采样头在装配好后，整体应密封良好，结构图见图 1。各部件应符合 HJ/T 48 和 HJ 836 的技术要求。



1-弯管；2-滤膜（φ47）；3-不锈钢托网（φ47）；4-密封铝圈

图 1 采样头结构图

7.2 颗粒物采样器：采样流量 80 L/min~130 L/min，采样头带支撑滤膜（6.10）的聚乙烯网垫，其他性能和指标应符合 HJ/T 374 的规定。

7.3 离子色谱仪：由离子色谱主机、电导检测器、二氧化碳去除器及所需附件组成的分析系统，用于硝酸根的检测。

7.4 色谱柱：阴离子色谱柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷基醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱）和阴离子保护柱。

7.5 超声波清洗仪：频率 40 KHz~60 KHz。

7.6 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集

8.1.1 固定污染源废气采样

固定污染源废气监测点位布设和采样应按照 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ 836 的相关规定执行，具体采样装置见图 2。

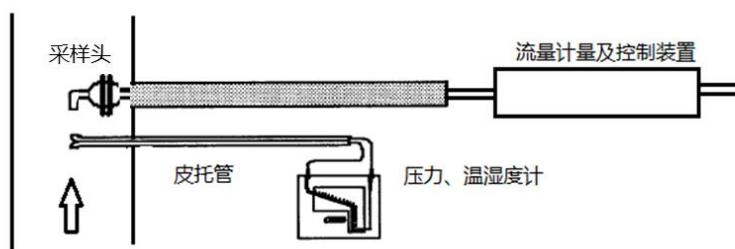


图 2 固定污染源废气采样装置图

将滤膜（6.10，47 mm）装入采样管头部的滤膜夹内，并检查系统的气密性。将装有滤膜的烟尘采样管（7.1）伸入排气筒内的采样点进行等速采样，连续采集 1 h 或 1 h 等时间间隔采集 3 个~4 个样品。采样完毕后，小心取出滤膜，将滤膜对折放入旋盖式聚乙烯密封管中（6.13），用少量实验用水清洗采样头 2~3 遍，并倒入旋盖式广口聚乙烯密封管（6.13）或密封袋中，待测。

8.1.2 无组织排放监控点空气采样

无组织排放监控点空气监测布点和采样应按照 HJ/T 55 的相关规定。采样时，将滤膜（6.10，90 mm）装入颗粒物采样器（7.2）中的滤膜夹内，并检查系统的气密性，合格后连续采样 1h；采样完毕后，小心取出滤膜，将滤膜对折放入旋盖式广口聚乙烯密封管（6.13）或密封袋中，待测。

8.1.3 全程序空白

每批样品应至少带 2 个全程序空白样品，将同批次滤膜（6.10）带至采样现场，与采样器连接，但不采样，结束后小心取出滤膜，将滤膜对折放入旋盖式广口聚乙烯密封管（6.13）或密封袋中，待测。

8.2 样品保存和运输

样品应于 4℃ 以下冷藏密封保存，7d 内完成分析测定。

8.3 试样的制备

向装有滤膜样品（8.1）的聚乙烯密封管中（6.13）加入适量实验用水，保证滤膜被浸没；旋紧旋盖放入超声波清洗仪（7.5）中，超声 60 min 后取出，冷却混匀，再用实验用水定容至 50 ml，将提取液经微孔滤膜过滤器（6.12）过滤，待测。

注：在超声提取过程中放入适量冰块，使温度控制在 20℃ ± 5℃。

8.4 全程序空白试样的制备

将全程序空白滤膜（8.1.3），按照与试样制备（8.3）相同的步骤，制备成全程序空白试样。

8.5 实验室空白试样的制备

使用与样品同批次滤膜（6.10）2个，按照与试样制备（8.3）相同的步骤，制备成实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 色谱参考条件

可根据仪器型号及配置优化淋洗液浓度、流速、进样体积等参数，也可采用梯度淋洗等条件缩短样品分离时间，以下所给离子色谱分析条件供参考。

9.1.1 参考条件 1

氢氧化钾淋洗液（6.6.1），等度淋洗，流速：1.00 ml/min，柱温为室温（不低于 18℃）。抑制型电导检测器，配备二氧化碳去除器，进样体积：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

碳酸钠/碳酸氢钠淋洗液（6.6.2），等度淋洗，流速：0.7 ml/min，柱温为室温（不低于 18℃）。抑制型电导检测器，进样体积：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

分别移取 0 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、25.00 ml 硝酸根标准使用液（6.8）置于 6 支 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀，配制成浓度分别为 0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 的标准系列溶液（此为参考浓度）。按照离子色谱参考分析条件（9.1），从低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定，以硝酸根浓度（以 NO₃⁻ 计，mg/L）为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。

9.3 试样的测定

按照与标准曲线建立（9.2）相同的分析条件，对试样（8.3）进行测定。当试样中硝酸根质量浓度超过标准曲线上限时，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，进行空白试样（8.4 和 8.5）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

固定污染源废气或无组织排放监控点空气样品中硝酸雾浓度，按照公式（1）进行计算：

$$\rho(HNO_3) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{1000V'} \times \frac{63.01}{62.01} \quad (1)$$

式中： $\rho_{(HNO_3)}$ ——固定污染源废气或无组织排放监控点空气样品中硝酸雾的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——试样中硝酸根（ NO_3^- ）质量浓度， mg/L ；

ρ_0 ——实验室空白试样中硝酸根（ NO_3^- ）质量浓度平均值， mg/L ；

V ——试样定容体积， ml ；

D ——试样稀释倍数；

V' ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积， m^3 ；

63.01—— HNO_3 的摩尔质量， g/mol ；

62.01—— NO_3^- 的摩尔质量， g/mol 。

10.2 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对空白加标量为0.05 mg、3.10 mg和62.0 mg的滤膜样品进行了6次重复测定，模拟固定污染源废气采样，采样体积分别为0.8 m^3 、0.8 m^3 、0.2 m^3 ，相当于硝酸雾加标浓度为0.06 mg/m^3 、3.88 mg/m^3 和310 mg/m^3 ；实验室内相对标准偏差分别为0.0%~11.2%，1.7%~9.2%，2.1%~6.3%；实验室间相对标准偏差分别为13.7%，10.7%，13.0%；重复性限分别为0.02 mg/m^3 ，0.47 mg/m^3 ，32.1 mg/m^3 ；再现性限分别为0.03 mg/m^3 ，1.13 mg/m^3 ，111 mg/m^3 。

6家实验室分别对空白加标量为0.05 mg、0.62 mg和6.20 mg的滤膜样品进行了6次重复测定，模拟无组织排放监控点空气采样，采样体积分别为6 m^3 、1.5 m^3 、1.5 m^3 ，相当于硝酸雾加标浓度为0.008 mg/m^3 、0.413 mg/m^3 和4.13 mg/m^3 ；实验室内相对标准偏差分别为1.6%~5.9%，0.0%~3.6%，0.5%~5.6%；实验室间相对标准偏差分别为14.3%，7.7%，6.7%；重复性限分别为0.002 mg/m^3 ，0.033 mg/m^3 ，0.467 mg/m^3 ；再现性限分别为0.008 mg/m^3 ，0.105 mg/m^3 ，0.971 mg/m^3 。

11.2 正确度

6家实验室分别对空白加标量为0.05 mg、3.10 mg和62.0 mg的滤膜样品进行了6次重复测定，模拟固定污染源废气采样，采样体积分别为0.8 m^3 、0.8 m^3 、0.2 m^3 ，相当于硝酸雾加标浓度为0.06 mg/m^3 、3.88 mg/m^3 和310 mg/m^3 ；加标回收率分别为82.0%~114%，83.6%~104%，85.0%~107%；加标回收率最终值分别为93.5%±23.6%，83.6%±16.1%，93.3%±16.1%。

6家实验室分别对空白加标量为0.05 mg、0.62 mg和6.20 mg的滤膜样品进行了6次重复测定，模拟无组织排放监控点空气采样，采样体积分别为6 m^3 、1.5 m^3 、1.5 m^3 ，相当于硝酸雾加标浓度为0.008 mg/m^3 、0.413 mg/m^3 和4.13 mg/m^3 ；加标回收率分别为86.0%~107%，83.8%~

107%，89.8%~116%；加标回收率最终值分别为 97.4%±17.8%，94.9%±15.3%，98.8%±20.2%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应测定 2 个全程序空白和 2 个实验室空白样品。2 个空白样品中硝酸雾浓度的相对标准偏差应在 10%以内，空白样品中硝酸雾浓度均应低于方法测定下限，否则，应查找原因或重新采集样品。

12.2 校准

每批样品应建立标准曲线，标准曲线至少应有 6 个浓度点（包含零浓度点），其线性相关系数应大于 0.995。

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批），应分析 1 次标准曲线的中间浓度点标准溶液，其测定结果与标准值间的相对误差应在±10%以内，否则，应重新建立标准曲线。

12.3 有证标准物质

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少测定 1 个含有硝酸根的有证标准物质，测定结果应在不确定度范围内。

12.4 空白加标样品

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少做 1 个空白加标回收试验，样品的加标回收率应在 70%~130%之间。

13 废物处置

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和妥善保存，并做好相应标识，按要求安全处理或委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

14.1 应注意仪器分析时整个系统避免进气泡，否则会影响分离效果。

14.2 为避免碳酸根干扰，使用氢氧根淋洗液体系时，离子色谱仪应配备二氧化碳去除器，并时刻关注碳酸根去除效率；碳酸盐/碳酸氢盐体系可视干扰情况选择配备二氧化碳去除器。

14.3 应注意离子色谱仪流路系统的保养，每次样品分析结束后，用淋洗液清洗仪器管路。实验结束后用去离子水清洗泵及抑制器，以免积盐造成管路堵塞。

14.4 如出现仪器分析灵敏度下降，应检查柱效及抑制器工作状态，必要时进行更换，以确保分析数据的准确性。

附录 A
(资料性附录)
阴离子标准溶液色谱图

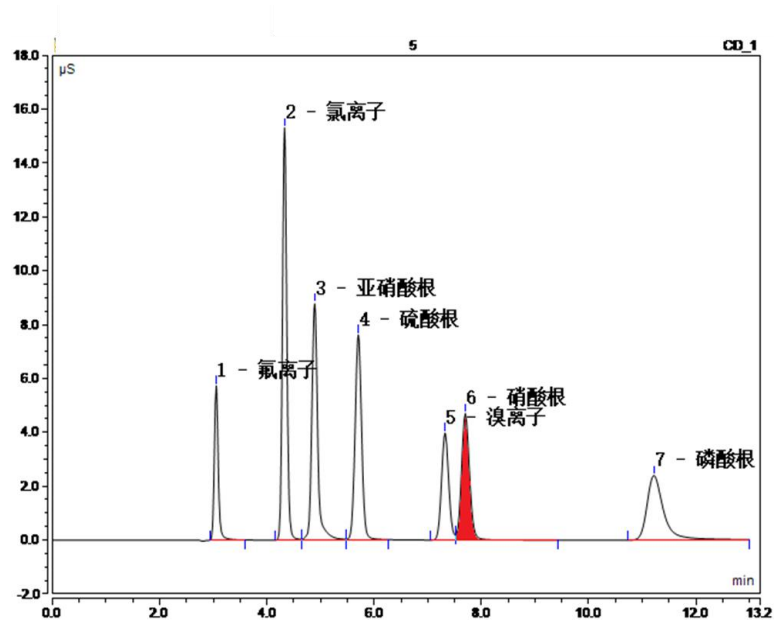


图 A.1 7 种阴离子标准色谱图 (氢氧化钾淋洗液体系, $\rho = 5.0 \text{ mg/L}$)

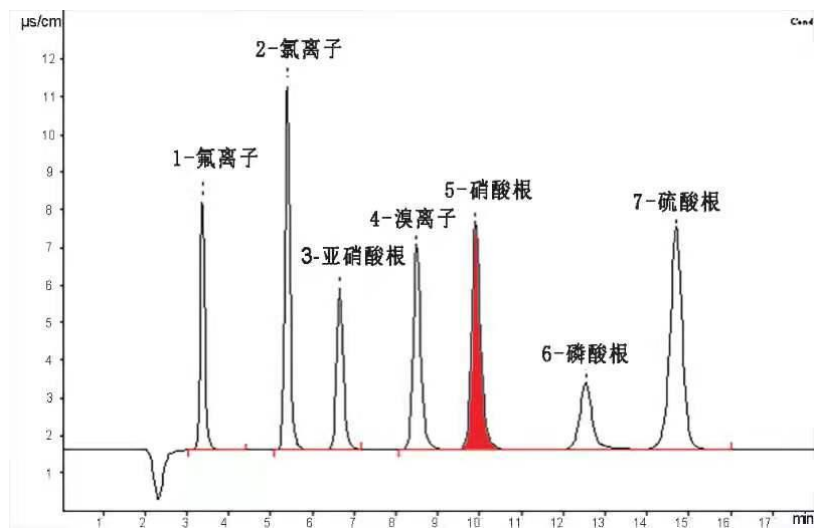


图 A.2 7 种阴离子标准色谱图 (碳酸盐/碳酸氢盐淋洗液体系, $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$)