

# HJ

## 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1361—2024

### 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

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2024-11-02 发布

2025-05-01 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	2
8 样品	3
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	5
11 准确度	5
12 质量保证和质量控制	6
13 废物处置	6
附录 A (资料性) 标准溶液色谱图	7

## 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，规范固定污染源有组织排放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有组织排放废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的离子色谱法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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。

本标准主要起草单位：北京市生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、湖南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、贵州省贵阳环境监测中心和北京中海京诚检测技术有限公司。

本标准由生态环境部 2024 年 11 月 2 日批准。

本标准自 2025 年 5 月 1 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有组织排放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有组织排放废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的测定,不适用于以NO<sub>2</sub>计的硝酸雾测定。

固定污染源有组织排放废气采样体积为0.4 m<sup>3</sup>(标准状态),试样体积为50 mL,进样体积为25 μL时,方法检出限为0.05 mg/m<sup>3</sup>,测定下限为0.20 mg/m<sup>3</sup>;无组织排放监控点空气采样体积为6 m<sup>3</sup>(标准状态),试样体积为50 mL,进样体积为25 μL时,方法检出限为0.004 mg/m<sup>3</sup>,测定下限为0.016 mg/m<sup>3</sup>。

### 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 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检测方法

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

HJ 1263 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 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**

在本标准规定条件下测得的气态硝酸、硝酸小液滴及颗粒物中的硝酸盐,以HNO<sub>3</sub>计。

### 4 方法原理

固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中的硝酸雾,经碱液浸渍的滤膜捕集,用水提取,提取液中的硝酸根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

5.1 试样中的有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定,可用C<sub>18</sub>或同类净化柱去除。硝酸雾试样中普遍存

在氟离子、氯离子和硫酸根离子,本标准参考色谱条件可有效分离上述离子,不干扰硝酸根离子的测定。

5.2 离子色谱仪使用氢氧根体系时,碳酸根对硝酸根测定有干扰,可使用二氧化碳去除器消除干扰。

## 6 试剂和材料

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

6.1 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): $\rho=0.79 \text{ g/mL}$ 。

6.2 氢氧化钾(KOH):优级纯。

6.3 碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ):优级纯。

使用前在 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h,置于干燥器中保存。

6.4 碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ):优级纯。

使用前应置于干燥器内平衡 24 h。

6.5 硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ ):优级纯。

使用前在 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h,置于干燥器中保存。

6.6 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(6.3),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 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏,保存期为 3 个月。

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

6.7.1 氢氧化钾淋洗液 I:由淋洗液在线发生装置自动生成所需浓度。

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

称取 1.68 g 氢氧化钾(6.2),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。

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

分别称取 0.68 g 碳酸钠(6.3)和 0.17 g 碳酸氢钠(6.4),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:6.7.2和6.7.3中的淋洗液在使用前应经超声脱气、过滤并加氮气保护。

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

称取 1.371 g 硝酸钠(6.5,精确到 0.000 1 g)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 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏,保存期为 3 个月。可直接购买市售有证标准溶液,于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏保存,或参照标准溶液证书保存;使用时应恢复至室温并混匀。

6.9 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(6.8)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释定容至标线,混匀,于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏,保存期为 1 个月。

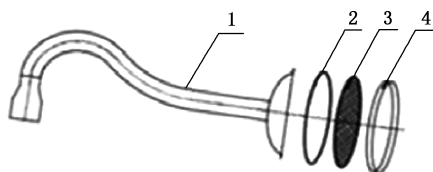
6.10 滤膜:石英材质,直径 47 mm 或 90 mm,对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于 99%。

6.11 碳酸钠浸渍滤膜。

将滤膜(6.10)放入碳酸钠浸渍液(6.6)中完全浸没 10 min,晾干备用,保存时间为 30 d。

## 7 仪器和设备

7.1 烟尘采样器:采样流量 $10 \text{ L/min} \sim 60 \text{ L/min}$ ,采样管应为耐腐蚀、耐热材质。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。采样头装配好后,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。



标引序号说明:

- 1——弯管;
- 2——滤膜;
- 3——不锈钢托网;
- 4——密封铝圈。

图 1 采样头结构示意图

7.2 总悬浮颗粒物采样器:采样流量 80 L/min~130 L/min,采样头带聚乙烯网垫,可支撑滤膜(6.11),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、抑制器、电导检测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的亲水性、高容量色谱柱),配阴离子保护柱。

7.5 预处理柱:以硅胶为基质的键合  $C_{18}$  柱或同类净化柱。使用前须活化,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。

7.6 超声波清洗机:频率 40 kHz~60 kHz。

7.7 样品管:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)或聚四氟乙烯(PTFE)材质,50 mL,广口,具螺旋盖。

7.8 水系微孔滤膜过滤器:孔径  $0.45\ \mu\text{m}$ 。

7.9 注射器:1 mL~10 mL。

7.10 一般实验室常用仪器和设备。

## 8 样品

### 8.1 样品采集

#### 8.1.1 固定污染源有组织排放废气样品

固定污染源有组织排放的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,采样装置如图 2 所示。将滤膜(6.11,直径 47 mm)装入烟尘采样器(7.1)采样管头部的滤膜夹内,并检查采样装置的气密性,合格后采用等速跟踪采样,连续采集 1 h 或 1 h 等时间间隔采集 3~4 个样品。采样完毕后,取出滤膜,将滤膜对折放入 50 mL 样品管(7.7)中保存。

注:若为“一体式”设计的采样头,采样完毕后,将采样头取下并放入样品盒中,可带回实验室后取出滤膜,将滤膜对折放入样品管中(7.7)。

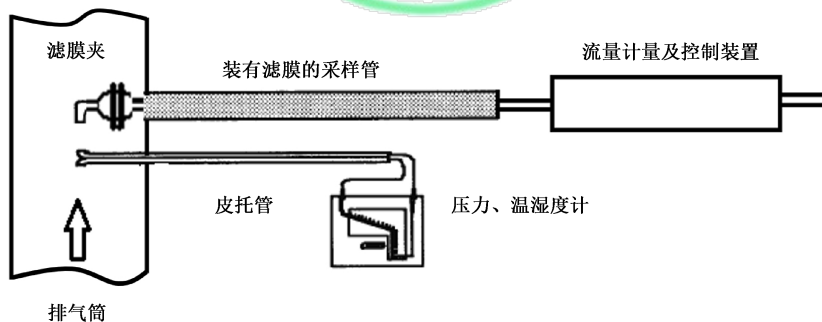


图 2 固定污染源有组织排放废气采样装置示意图

### 8.1.2 无组织排放监控点空气样品

无组织排放监控点空气监测布点和采样应按照 HJ/T 55 和 HJ 1263 的相关规定执行。采样前,按照仪器说明检查采样装置气密性,合格后,将滤膜(6.11,直径 90 mm)毛面向上装入总悬浮颗粒物采样器(7.2)中的滤膜夹内,以 80 L/min~100 L/min 流量连续采样 1 h。采样完毕后,取出滤膜,将滤膜对折放入 50 mL 样品管(7.7)中保存。

### 8.1.3 全程序空白样品

取 1 个与样品相同批次的空白滤膜(6.11),带至采样现场安装在采样器上不采样,随即取出空白滤膜,与样品在相同的条件下保存运输。

### 8.2 样品保存和运输

样品采集后应冷藏密封保存,30 d 内完成分析测定。

### 8.3 试样的制备

向装有滤膜样品(8.1.1 和 8.1.2)的 50 mL 样品管中(7.7)加入适量水,保证滤膜被浸没;放入超声清洗机(7.6)中,加入适量冰块,避免超声清洗机(7.6)内水温过高,超声 60 min 后取出,冷却,用水定容至 50 mL 后混匀。提取液经注射器(7.9)吸取、水系微孔滤膜过滤器(7.8)过滤后,待测。

### 8.4 全程序空白试样制备

将全程序空白样品(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 实验室空白试样制备

取与样品同批次滤膜(6.11)1 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 离子色谱参考条件

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有效分离样品。

#### 9.1.1 参考条件 1

氢氧化钾淋洗液(6.7.1 和 6.7.2),等度淋洗,流速:1.00 mL/min;柱温:30 °C;电导检测器,配备抑制器和二氧化碳去除器;进样体积:25 μL。此参考条件下硝酸根及其他共存离子标准溶液色谱图参见附录 A 中图 A.1。

#### 9.1.2 参考条件 2

碳酸钠/碳酸氢钠淋洗液(6.7.3),等度淋洗,流速:0.70 mL/min;柱温:30 °C;电导检测器,配备抑制器;进样体积:25 μL。此参考条件下硝酸根及其他共存离子标准溶液色谱图参见附录 A 中图 A.2。

### 9.2 标准曲线的建立

分别准确移取定量的硝酸根标准使用液(6.9),配制成质量浓度为 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(此为参考浓度)。按照离子色谱参考条件(9.1),从低浓度到高浓度依次测定,以硝酸根的质量浓度为横坐标,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

按照与标准曲线的建立(9.2)相同的分析条件,测定试样(8.3)。试样中硝酸根的质量浓度超过标准曲线上限时,用水稀释试样后测定。

### 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

样品中硝酸雾的质量浓度按照公式(1)计算:

$$\rho(\text{HNO}_3) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{1000 \times V'} \times \frac{63.01}{62.01} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $\rho(\text{HNO}_3)$  —— 样品中硝酸雾的质量浓度, mg/m<sup>3</sup>;
- $\rho_1$  —— 试样中硝酸根的质量浓度, mg/L;
- $\rho_0$  —— 实验室空白试样中硝酸根的质量浓度, mg/L;
- $V$  —— 试样定容体积, mL;
- $D$  —— 试样稀释倍数;
- 1000 —— m<sup>3</sup>转换为 L 的单位转换系数;
- $V'$  —— 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<sup>3</sup>;
- 63.01 —— HNO<sub>3</sub> 的摩尔质量, g/mol;
- 62.01 —— NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的摩尔质量, g/mol。

### 10.2 结果表示

测定结果的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 家实验室分别对加标量为 0.05 mg、3.10 mg 和 62.0 mg 的空白加标滤膜样品(相当于浓度为 0.06 mg/m<sup>3</sup>、3.88 mg/m<sup>3</sup>和 310 mg/m<sup>3</sup>的固定污染源有组织排放废气硝酸雾样品)重复测定 6 次;实验室内相对标准偏差分别为 0.0%~11%, 1.7%~9.2%, 2.1%~6.3%;实验室间相对标准偏差分别为 14%, 11%, 13%;重复性限分别为 0.02 mg/m<sup>3</sup>、0.47 mg/m<sup>3</sup>、32.1 mg/m<sup>3</sup>;再现性限分别为 0.03 mg/m<sup>3</sup>、1.13 mg/m<sup>3</sup>、111 mg/m<sup>3</sup>。

6 家实验室分别对加标量为 0.05 mg、0.62 mg 和 6.20 mg 的空白加标滤膜样品(相当于浓度为 0.008 mg/m<sup>3</sup>、0.413 mg/m<sup>3</sup>和 4.13 mg/m<sup>3</sup>的无组织排放监控点空气硝酸雾样品)重复测定 6 次;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%,



7.7%,6.7%;重复性限分别为 0.002 mg/m<sup>3</sup>,0.033 mg/m<sup>3</sup>,0.467 mg/m<sup>3</sup>;再现性限分别为 0.008 mg/m<sup>3</sup>,0.105 mg/m<sup>3</sup>,0.971 mg/m<sup>3</sup>。

## 11.2 正确度

6 家实验室分别对加标量为 0.05 mg、3.10 mg 和 62.0 mg 的空白加标滤膜样品(相当于浓度为 0.06 mg/m<sup>3</sup>、3.88 mg/m<sup>3</sup>和 310 mg/m<sup>3</sup>的固定污染源有组织排放废气硝酸雾样品)重复测定 6 次: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 家实验室分别对加标量为 0.05 mg、0.62 mg 和 6.20 mg 的空白加标滤膜样品(相当于浓度为 0.008 mg/m<sup>3</sup>、0.413 mg/m<sup>3</sup>和 4.13 mg/m<sup>3</sup>的无组织排放监控点空气硝酸雾样品)重复测定 6 次: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 采样

采集无组织排放监控点空气前,应核查采样器流量,流量示值误差应在±2%以内。

### 12.2 空白

全程序空白和实验室空白试样中硝酸雾浓度均应低于相应的方法测定下限,否则,应查找原因并重新采集样品。

### 12.3 校准

每批次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≥0.995。

每 20 个或每批次样品(少于 20 个)应至少分析 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。

### 12.4 空白加标试验

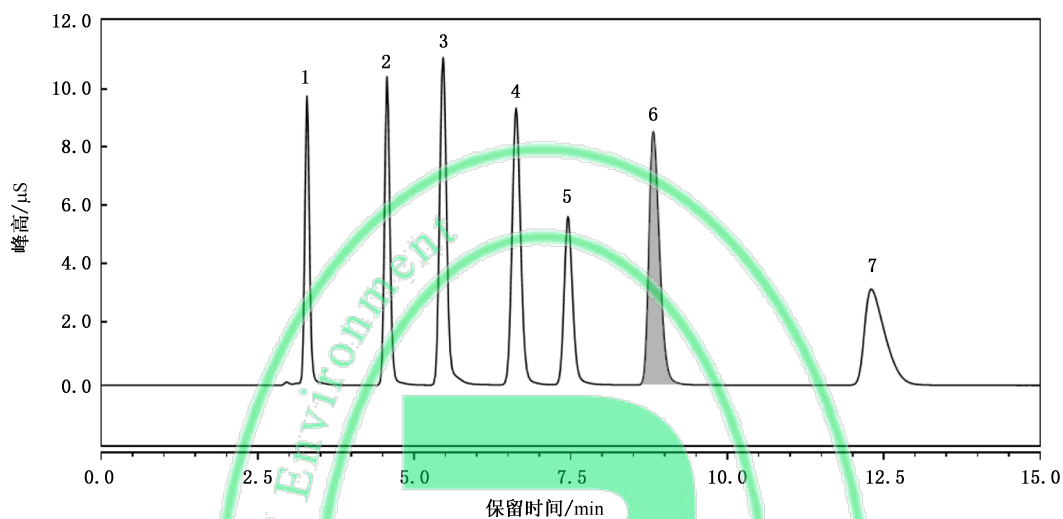
每 20 个或每批次样品(少于 20 个)应至少做 1 个实验室空白加标样品,加标回收率应在 70%~130%之间。

## 13 废物处置

实验过程中产生的废弃物应集中收集,分类保存,并做好相应的标识,依法处置。

附录 A  
(资料性)  
标准溶液色谱图

离子色谱参考条件(9.1.1 和 9.1.2)下,标准溶液参考色谱图分别见图 A.1 和图 A.2。

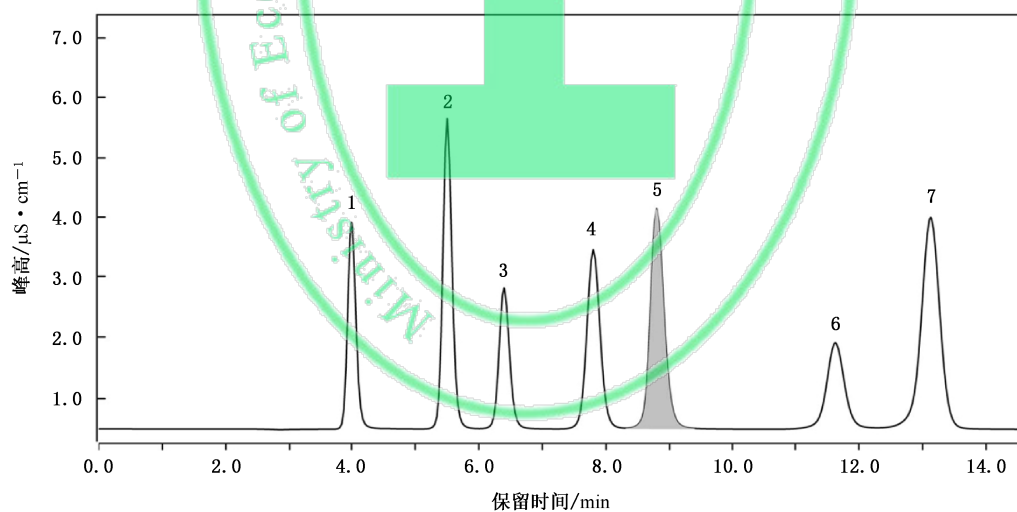


标引序号说明:

1— $F^-$ ;  
2— $Cl^-$ ;  
3— $NO_2^-$ ;  
4— $SO_4^{2-}$ ;

5— $Br^-$ ;  
6— $NO_3^-$ ;  
7— $PO_4^{3-}$ 。

图 A.1 (氢氧化钾淋洗液体系,  $\rho(NO_3^-)=5.0 \text{ mg/L}$ )



标引序号说明:

1— $F^-$ ;  
2— $Cl^-$ ;  
3— $NO_2^-$ ;  
4— $Br^-$ ;

5— $NO_3^-$ ;  
6— $PO_4^{3-}$ ;  
7— $SO_4^{2-}$ 。

图 A.2 (碳酸盐/碳酸氢盐淋洗液体系,  $\rho(NO_3^-)=5.0 \text{ mg/L}$ )