

附件17

《环境空气和废气 氨的测定 气相分子吸收光谱法
(征求意见稿)》编制说明

《环境空气和废气 氨的测定 气相分子吸收光谱法》

标准编制组

二〇二五年九月

项目名称：环境空气和废气 氨的测定 气相分子吸收光谱法

项目统一编号：2020-L-61

项目承担单位：广东省生态环境监测中心、广东省广州生态环境监测中心站、
广东省汕头生态环境监测中心站

编制组主要成员：解光武、 张 玖、 黎文豪、 潘燕华、 陆国永、
张爱萍、 陈 苗、 朱建雄、 李 娟、 肖 文

中国环境监测总站负责人：王若瑶

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制订的必要性分析	2
2.1 氨的环境危害	2
2.2 相关生态环保标准和生态环境管理工作的需要	3
2.3 标准制修订的法律法规依据	5
2.4 相关仪器设备调研情况	5
3 国内外相关分析方法研究	6
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	6
3.2 国内相关分析方法研究	7
3.3 国内外相关分析测试技术前景及设备情况	8
3.4 文献资料研究	9
4 标准制订的基本原则和技术路线	12
4.1 标准制订的基本原则	12
4.2 标准制订的技术路线	12
5 方法研究报告	14
5.1 方法研究的目标	14
5.2 方法的适用范围	14
5.3 规范性引用文件	14
5.4 术语和定义	14
5.5 方法原理	15
5.6 干扰和消除	15
5.7 试剂和材料	18
5.8 仪器和设备	29
5.9 样品	29
5.10 试样制备	40
5.11 分析步骤	41
5.12 结果计算与表示	47
5.13 质量保证与质量控制	48
6 方法比对	48
6.1 方法比对方案	49
6.2 方法比对过程及结论	49
7 方法验证	50
7.1 方法验证方案	50
7.2 方法验证过程	51
7.3 方法验证报告	53

8 参考文献	54
附件一：方法验证报告	57

《环境空气和废气 氨的测定 气相分子吸收光谱法 (征求意见稿)》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展〈海洋微塑料监测技术规范〉等 35 项标准规范制修订工作的通知》(监测〔2020〕73 号),《环境空气和废气 氨的测定 气相分子吸收光谱法》被列为 2020 年度国家生态环境标准项目之一,项目编号为 2020-L-61。由广东省生态环境监测中心牵头,广东省广州生态环境监测中心站、广东省汕头生态环境监测中心站作为协作单位共同承担该标准的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组,研究并确定标准技术路线

2020 年 11 月标准制订任务下达后,广东省生态环境监测中心立即成立标准编制组,编制组明确任务分工,按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)要求,确定标准制订的技术路线。

1.2.2 开展文献资料查询与资料调研,确定方法拟研究内容

2020 年 12 月~2021 年 2 月,标准编制组根据《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环规法规〔2020〕4 号)的相关规定,查询和收集国内外相关标准和文献资料,对现有环境空气和废气中氨的分析方法进行了深入研究,并对使用气相分子吸收光谱仪的多家实验室进行调研,确立标准制订的指导思想,制订标准编制的技术路线,并形成了初步实验方案。

1.2.3 组织专家进行开题论证和技术研讨,开展方法验证

2021 年 3 月,标准编制组组织召开了开题论证会,提交了项目开题论证报告和标准文本草案,并对标准制订目标和技术方案进行了报告。开题论证专家组经质询、讨论,认为标准编制组提供的材料齐全、内容详实完整,对国内外相关标准及文献调研充分,标准制订的技术路线合理、可行。同时提出了如下修改意见:1.简化试验研究方案,样品保存、部分干扰物研究、仪器参数、分析步骤等内容不必再自行研究,可以借鉴现成的标准;2.做好气体样品采集、干扰消除的研究。会后,标准编制组根据开题论证专家组意见,完善了实验方案。通过试验进一步明确了干扰物质种类,细化了样品采集和干扰消除的实验内容。

2021 年 4 月~2022 年 10 月,在前期调研和试验基础上,标准编制组根据标准制订的技术路线以及开题论证报告的专家意见,对样品采集、样品的保存、仪器分析条件、试剂的配制、干扰与消除等方面进行了深入的研究;根据前期研究成果并按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020),标准编制组编写了方法验证方案,组织 7 家具有 CMA 资质的实验室对方法进行检出限、精密度和正确度等指标的验证试验。2022 年 11 月,标准编制组组织召开了技术研讨会,专家建议使用低浓度氨标准气体经吸收液吸收进行检出限的

测定。在此基础上，标准编制组针对固定污染源有组织排放废气采样设备设计、采样条件等内容进行了进一步试验，确定了有组织废气的采样方法。标准编制组根据验证结果编写完成方法验证报告、标准文本及编制说明征求意见稿，并根据标准制订跟踪专家的意见进行多次修改完善。2025年6月完成了函审和技术审查会审查。技术审查组认为标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范，对国内外方法标准及文献进行了充分调研，标准定位准确、技术路线合理可行、方法验证内容完善，专家函审意见处理恰当。并建议进一步完善固定污染源有组织排放废气采样方式，根据实验结果确定标准溶液和样品的保存时间，对标准文本和编制说明进行规范性编辑。根据审查意见，标准编制组进行了相关实验，完善了相关内容，并对标准文本和编制说明进行了规范性编辑。

2 标准制订的必要性分析

2.1 氨的环境危害

2.1.1 氨的基本理化性质

氨在常温常压下为具有特殊刺激性恶臭的无色有毒气体，比空气轻。CAS号7664-41-7，分子式 NH_3 ，分子量17.03，熔点-77.7 °C，沸点-33.5 °C，相对密度0.82（水=1）；相对密度0.6（空气=1），蒸气压506.62 kPa（4.7 °C），引燃温度651 °C，氨气与空气混合物爆炸极限15.7%~27.4%。氨在常温下稳定，但是在高温时分解成氢和氮。一般在一个大气压下450 °C~500 °C时分解，如果有铁、镍等催化剂存在，可在300 °C时分解。在空气中可燃，但一般难以着火，如果连续接触火源就燃烧，有时也能引起爆炸。如果有油脂或其它可燃性物质，则更容易着火。在氧中燃烧时发出黄色火焰，并生成氮气和水。氨在 N_2O 中也能发生爆炸，爆炸浓度范围为2.2%~72%。氨被氧、空气和其他氧化剂氧化后生成氧化氮、硝酸等。与酸或卤素发生激烈反应，并可能引起飞散或爆炸。主要用作制冷剂及制取铵盐和氮肥。

2.1.2 氨的健康危害及防护措施

近年来，随着世界人口增长以及经济快速发展，大气氨的输入量急剧增加。大气中的 NH_3 易与二氧化硫和氮氧化物反应生成二次气溶胶粒子，从而降低了大气的能见度，同时 NH_3 在大气中转化生成硝态氮和铵态氮后会参与大气氮循环，通过湿沉降进入水体，会导致水体的富营养化，或者土壤和水体的酸化。 NH_3 对人体健康的影响主要通过吸入方式，吸入呼吸道后与水生成氨水，可溶解组织蛋白质，破坏体内多种酶的活性，影响组织代谢，对中枢神经系统具有强烈刺激作用。轻度中毒表现为眼、鼻、咽部有辛辣感，咳嗽、咳痰、咯血、胸闷、头晕乏力，重度中毒表现有肺水肿、脑水肿、喉头水肿、喉痉挛、窒息，严重时可致人死亡^[1~2]。当大气中 NH_3 浓度过高时，同时会刺激人体皮肤，腐蚀皮肤组织，甚至会使皮肤组织失去水分、组织蛋白变性，从而使细胞膜结构遭到破坏。

固定污染源 NH_3 的排放涉及燃料燃烧、化工工业、环境治理、水泥制造等多种行业领域。燃料燃烧源主要涉及生物质、燃煤、燃油、天然气燃烧或废气处理过程中的排放。化工工业源涉及 NH_3 排放的行业主要是合成氨和氮肥、制药等。环境治理中垃圾焚烧、垃圾填埋和污水处理等会产生 NH_3 的排放。水泥、火电、钢铁等行业一直是我国大气污染控制的重点，烟气治理过程中使用氨水、尿素等作为脱硝还原剂实现氮氧化物减排，但 NH_3 逃逸

环境影响问题也日益突出。

2.2 相关生态环保标准和生态环境管理工作的需要

截至 2025 年 8 月, 我国已发布了 10 项 NH₃ 固定污染源国家排放标准^[3-12], 其中有 3 项标准对无组织排放 NH₃ 给出了限值。固定污染源 NH₃ 排放控制限值基本控制在 8 mg/m³~30 mg/m³, 无组织排放限值最低为 0.2 mg/m³, 最高的为 5.0 mg/m³。

部分省份也制订了国家尚未发布相应行业排放标准的地方标准, 或者制订了排放限值严于国家排放标准的地方标准, 如福建省《水泥工业大气污染物排放标准》(DB 35/1311-2013)^[13]规定了水泥窑及窑磨一体机 NH₃ 排放限值为 8 mg/m³。北京市《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(DB 11/447-2015)^[14]规定了 NH₃ 排放限值为 30 mg/m³, 《水泥工业大气污染物排放标准》(DB 11/1054-2013)^[15]规定水泥窑及窑尾余热利用系统 NH₃ 排放限值为 5 mg/m³ (II 时段), 《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2017)^[16]规定了 NH₃ 排放限值为 10 mg/m³ (II 时段)。重庆市《水泥工业大气污染物排放标准》(DB 50/656-2023)^[17]规定了水泥窑及余热利用系统 NH₃ 排放限值为 8 mg/m³ (主城区)、10 mg/m³ (其他区域)。山东省《山东省建材工业大气污染物排放标准》(DB 37/2373-2018)^[18]规定了水泥、玻璃、陶瓷行业 NH₃ 排放限值为 8 mg/m³。河北省《平板玻璃工业大气污染物超低排放标准》(DB 13/2168-2020)^[19]NH₃ 排放限值为 8 mg/m³, 河北省《燃煤电厂大气污染物排放标准》(DB 13/ 2209-2015)^[20]NH₃ 排放限值为 2.3 mg/m³ (SCR 脱硝、SNCR/SCR 脱硝) 和 7.6 mg/m³ (SNCR 脱硝)。河南省《锅炉大气污染物排放标准》(DB 41/2089-2021)^[21]NH₃ 排放限值为 8 mg/m³ (使用氨水、尿素脱硝)。除排放标准外, 国家及部分省份出台了对工程设计及运行方面的 NH₃ 逃逸控制要求, 如《火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性催化还原法》(HJ 562-2010)^[22]提出火电厂烟气 SCR 脱硝工程工艺设计 NH₃ 逃逸浓度宜小于 2.5 mg/m³; 《火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性非催化还原法》(HJ 563-2010)^[23]提出火电厂烟气 SNCR 脱硝工程工艺设计 NH₃ 逃逸浓度应控制在 8 mg/m³ 以下; 《火电厂污染防治可行技术指南》(HJ 2301-2017)^[24]提出火电厂烟气 SCR 脱硝工程 NH₃ 逃逸控制要求为 2.5 mg/m³, SNCR 为 8 mg/m³, SNCR-SCR 联合脱硝工艺 NH₃ 逃逸控制要求为 3.8 mg/m³; 《工业锅炉污染防治可行技术指南》(HJ 1178-2021)^[25]提出工业锅炉烟气脱硝 2.28 mg/m³ (SCR) ~ 8 mg/m³ (SNCR) 的 NH₃ 逃逸控制要求。北京市地方标准《锅炉大气污染物排放标准》(DB 11/139-2015)^[26]提出脱硝设备设计运行 NH₃ 逃逸管理要求为 2.5 mg/m³ (SCR) ~ 8 mg/m³ (SNCR)。

我国《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 中并无 NH₃ 浓度限值, 《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2022)^[27]中 NH₃ 小时浓度限值为 0.20 mg/m³、《民用建筑工程室内环境污染控制标准》(GB 50325-2020)^[28]中 I 类民用建筑 NH₃ 浓度限值为 0.15 mg/m³, II 类民用建筑 NH₃ 浓度限值为 0.20 mg/m³。

表1 我国已发布的氨相关废气排放标准及排放限值

标准级别	标准名称	固定源排放浓度限值		无组织排放限值
		mg/m ³		
国标	《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)	排气筒 15 m~60 m	4.9 kg/h~75 kg/h	1.0~5.0
	《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2024)	半焦炉推(出)焦	20	0.2 (新建)
		焦炉烟囱	8	
		冷鼓、库区焦油各类贮槽(罐、池)及装载设施	20	
		脱硫再生装置	20	
	《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915-2013)	硫铵结晶干燥	20	1.0
		水泥窑即窑尾余热利用系统	排放限值 10	
			特别排放限值 8	
	《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)	车间或生产设施排气筒	20	0.3
	《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)	氨基树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂	30	--
地标	《制药工业大气污染物排放标准》(GB 37823-2019)	化学药品原料药制造、兽用药品原料药制造、生物药品制品制造、医药中间体生产和药物研发机构工艺废气	排放限值 30	--
			排放限值 20	
		污水处理站废气	特别排放限值 30	
			排放限值 20	
	农药制造工业大气污染物排放标准(GB 39727-2020)	化学原药制造、农药中间体制造和农药研发机构工艺废气	30	--
			30	
	《玻璃工业大气污染物排放标准》(GB 26453-2022)	玻璃熔窑	8	--
	《矿物棉工业大气污染物排放标准》(GB 41617-2022)	玻璃熔窑烟气处理使用氨、尿素等含氮物质	8	--
	《石灰、电石工业大气污染物排放标准》(GB 41618-2022)	石灰窑、干燥窑(烟气处理采用氨、尿素等含氮物质)	8	--
	福建省《水泥工业大气污染物排放标准》(DB 35/1311-2013)	水泥窑及窑磨一体机	8	--
	北京市《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(DB 11/447-2015)	氨冷冻系统、其他生产和使用氨气的工艺单元	30	--

标准级别	标准名称	固定源排放浓度限值		无组织排放限值
		mg/m ³		
	北京市《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2017)	工艺废气	10	0.2
	重庆市《水泥工业大气污染物排放标准》(DB 50/656-2023)	水泥窑及窑尾余热利用系统	8	1.0
	山东省《山东省建材工业大气污染物排放标准》(DB 37/2373-2018)	水泥、玻璃、陶瓷	8	1.0
	河北省《平板玻璃工业大气污染物超低排放标准》(DB 13/2168-2020)	玻璃熔窑	8	1.0
	河北省《燃煤电厂大气污染物排放标准》(DB 13/2209-2015)	SCR 脱硝、 SNCR/SCR 脱硝	2.3	--
		SNCR 脱硝	7.6	

表 2 我国已发布的涉氨相关质量标准及限值

标准级别	标准名称	限值 (mg/m ³)
国标	《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2022)	0.20 (小时均值)
	《民用建筑工程室内环境污染控制标准》(GB 50325-2020)	0.15 (I 类民用建筑)
		0.20 (II 类民用建筑)

2.3 标准制修订的法律法规依据

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范，会同有关部门组织监测网络，统一规划国家环境质量监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对环境监测的管理”；第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护，建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”。《中华人民共和国大气污染防治法》第二十三条规定“国务院生态环境主管部门负责制定大气环境质量和大气污染源的监测和评价规范，组织建设与管理全国大气环境质量和大气污染源监测网，组织开展大气环境质量和大气污染源监测，统一发布全国大气环境质量状况信息。”

因此，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，规范环境空气和废气中氨的测定方法，有必要开展环境空气和废气中氨的气相分子吸收光谱法标准制订

2.4 相关仪器设备调研情况

气相分子吸收光谱仪是近年来在我国迅速发展起来的一款分析仪器，早期主要用于实验室分析，为满足环境应急监测需要，最近市场上又出现了便携式仪器，可在环境应急现场使用。气相分子吸收光谱仪可用于含氮、含硫、含氟等化合物的分析，使用氮气作为载气，光

源分为氘灯和锌空心阴极灯两种类型，仪器具有操作快速简单、结果准确、价格低廉、相较小手工法干扰少等特点。根据调研，目前国内大多数环境监测部门配备了气相分子吸收光谱仪。市场上主要品牌有上海安杰、上海北裕、上海森谱等，其最新型号为安杰 AJ-3700 型、北裕 HGMA 390 型、森谱 GMA3660，其他型号基本停产，但各实验室早先购买的安杰 AJ-3000、安杰 AJ-3610、北裕 GMA 3376、北裕 GMA 3386、森谱 GMA3610 等仪器设备大部分仍在使用中。

固定污染源废气氨采样设备方面，采样需要的烟气动力装置主要有崂应 3012H、明华 MH-3001、众瑞 ZR-3712 和 LUMEX RC-93 等。而采样需要的采样管，在 2025 年前，崂应 1080C 型、明华 MH 3011 型和众瑞 ZR-D05 型采样管可设置的最高温度一般不超过 160°C，不能满足有组织废气氨采样要求，为此，青岛崂应海纳光电环保集团有限公司和青岛明华电子仪器有限公司已对他们的产品进行了升级换代，采样温度最高可设置到 180°C~220°C，产品已于 2025 年 8 月实现了商品化。另外，浙江红谱科技有限公司的 IPT A65CAB 型采样管、青岛崂应海纳光电环保集团有限公司 1089A 型和青岛明华电子仪器有限公司 MH 3020N 型分流采样器也可用于固定污染源废气氨的采样，三款产品分别于 2021 年 6 月、2024 年 8 月和 2024 年 5 月实现商品化，且具有加热至 180°C 以上的功能。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国际标准化组织 (ISO)、美国国家环保局 (EPA) 及职业安全卫生研究所 (NIOSH)、英国标准协会 (BSI)、德国工程师协会 (VDI)、日本工业标准调查会 (JISC) 等公布的标准中，测定环境空气和废气中的氨的方法包括分光光度法、流动注入分析法 (FIA)、连续流动分析法 (CFA) 以及离子色谱法、傅立叶变换红外光谱法、非分散紫外吸收法、非分散红外吸收法等，其他国家、地区及国际组织使用气相分子吸收光谱法测定空气和废气中的氨的方法未见报道，具体如表 3 所示。

表 3 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法

来源	分析方法	分析方法	适用范围	检测范围
国际标准化组织 (ISO)	ISO 21877: 2019(E) Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of ammonia — Manual method	分光光度法 流动注入分析和 连续流动分析法 离子色谱法	工业废气 农业废气	8~65 mg/m ³
	ISO 17179: 2016 (E) Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of ammonia in flue gas - Performance characteristics of automated measuring systems	化学发光法 非分散紫外吸收法 傅立叶变换红外光谱法 非分散红外吸收法 可调谐激光光谱法	固定污染源废气	/
美国国家环保局 (EPA)	CTM-027:1997 Procedure for Collection and Analysis of Ammonia in Stationary Sources	离子色谱法	固定污染源废气	/
美国国家职业安全卫生研究所 (NIOSH)	METHOD:6015: AMMONIA	分光光度法	环境空气	0.15~300mg/m ³

来源	分析方法	分析方法	适用范围	检测范围
英国标准协会 (BSI)	BS EN 16913:2017 Ambient air - Standard method for measurement of NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in $\text{PM}_{2.5}$ as deposited on filters	离子色谱法	环境空气	/
德国工程师协会 (VDI)	VDI 3878-2017 Stationary source emissions Measurement of ammonia (and gaseous ammonium compounds) Manual method	流动注入分析 连续流动分析 离子色谱法	工业废气 农业废气	0.1~300 mg/m^3
日本工业标准调查会 (JISC)	JIS K 0099:2004 Methods for determination of ammonia in flue gas	分光光度法 离子色谱法	固定污染源废气	分光光度法: 1.2~11.8 mg/m^3 离子色谱法: 0.5~236 mg/m^3

国际标准化组织(ISO) 21877:2019(E)适用于工业或农业工厂废气中氨测定, 测量浓度范围为 8 mg/m^3 至 65 mg/m^3 , 采样方式含等速采样和非等速采样两种, 两者的吸收液均为 0.05 mol/L 的 H_2SO_4 溶液, 分析方法来源于 ISO 7150/1-1984、ISO 14911:1998、ISO 11732:2005(E), 即分光光度法、流动注入分析和连续流动分析法、离子色谱法; ISO 17179: 2016 (E) 是用于固定污染源废气中氨的在线监测方法, 其中化学发光法、非分散紫外吸收法、傅立叶变换红外光谱法、非分散红外吸收法是通过在烟道中定点采用, 再进入仪器进行定量分析, 可调谐激光光谱法是通过测量激光在特定波长下被氨分子吸收的特性来检测其浓度, 不需要采样, 利用可调谐激光二极管扫描直接在烟道中检测氨浓度。美国国家环保局 (EPA) CTM-027:1997 适用于固定污染源废气中氨的测定, 采样方式为等速采样, 吸收液为 0.05 mol/L 的 H_2SO_4 溶液, 分析方法为离子色谱法; 美国国家职业安全卫生研究所(NIOSH) METHOD:6015: AMMONIA 适用于空气中的氨的测定, 也适用于短期暴露极限 (STEL) 测量, 采用了分光光度法分析, 氨在碱性条件下与次氯酸离子和水杨酸盐进行反应形成的蓝色化合物在 630 nm 或 660 nm 进行光谱测量。英国标准协会(BSI) BS EN 16913:2017 适用于环境空气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中 NH_4^+ 等阳离子的测定, 通过超声提取 $\text{PM}_{2.5}$ 中的阴离子和阳离子, 用离子色谱法分别对萃取液进行阴离子和阳离子的分析, 分析方法源于 ISO 14911:1998。德国工程师协会(VDI) 3878-2017 用于测定工业和其他 (例如农业) 设施废气中气态氨和蒸汽氨化合物的质量浓度之和, 测定范围约为 0.1 mg/m^3 至 300 mg/m^3 , 吸收液为 0.05 mol/L 的 H_2SO_4 溶液, 分析方法来源于 ISO 11732:2005(E)、ISO 14911:1998。日本工业标准调查会 (JISC) JIS K 0099:2004 适用于固定污染源废气中氨的测定, 恒流采样, 烟气经介质过滤, 通过 120 $^{\circ}\text{C}$ 加热采样管, 进入两级 0.1 mol/L 的硼酸吸收液, 再使用靛酚蓝法、离子色谱法或离子选择电极法分析。

3. 2 国内相关分析方法研究

国内相关标准中, 环境空气及废气氨的测定主要方法包括次氯酸钠-水杨酸分光光度法^[29]、纳氏试剂分光光度法^[30]、离子色谱法^[31]、离子选择电极法^[32]、傅立叶变换红外光谱法^[33]等。具体如表 4 所示。

《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》(HJ 534-2009) 适用于环境空气和恶臭源厂界空气中氨的测定, 用稀硫酸溶液吸收空气中的氨, 环境空气采样流量 0.5 L/min~1.0 L/min, 采样至少 45min, 恶臭源厂界空气采样流量 1.0 L/min, 在恶臭感觉强烈时

采样，其主要缺点是次氯酸钠试剂不稳定，使用时需要标定，操作较繁琐。《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009）适于环境空气和废气中氨的测定，用稀硫酸溶液吸收气体中的氨，采样流量0.5 L/min~1.0 L/min，采样时间视情况而定，废气采样未充分考虑颗粒物和采样温度影响，从而可能导致测定结果不准确。《空气质量 氨的测定 离子选择电极法》（GB/T 14669-93）适用于空气和工业废气中氨的测定，用稀硫酸溶液吸收气体中的氨，采样流量1.0 L/min，采样时间为60min，方法未明确废气采样温度，没有消除干扰的方法，给标准使用带来困惑。《环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法》（HJ 1076-2019）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的测定，用稀硫酸溶液吸收空气中的氨，采样流量0.5L/min，采样时间为60min或根据实际情况缩短采样时间，其主要缺点是未明确消除分析干扰的方法。《固定污染源废气 氨和氯化氢的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法》（HJ 1330-2023）和《固定污染源废气 氨的测定 便携式紫外吸收法》（DB 13/T 5467-2021）是两个使用仪器法对固定污染源废气中氨进行测定的方法，均能实时出具监测数据，但HJ 1330-2023方法检出限高，仪器价格较为昂贵，在一定范围内限制了其推广应用，DB 13/T 5467-2021目前还属于地方标准，其采样温度为120 °C及以上，加热温度不够，对于湿度大的固定污染源废气，可能造成测定误差大。

3.3 国内外相关分析测试技术前景及设备情况

国外对于环境空气和固定污染源废气中氨的测定大部分都采用手工法，包括美国、法国、德国和日本等，仪器法标准相对较少。国际标准化组织（ISO）17179-2016标准，用于在线连续监测固定污染源废气中NH₃的浓度，是各种仪器法的汇总标准，包括化学发光法、非分散紫外吸收法、傅立叶变换红外光谱法、非分散红外吸收法、可调谐激光光谱法，主要关注于固定式的氨逃逸监测。虽然国外对于环境空气和废气中氨的测定起步早，各种氨的监测方法较为成熟，但新方法、新技术的发展应用较为缓慢。

我国早期环境空气和废气中氨的测定标准，主要采样手工采样和手工分析法，如《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》（HJ 534-2009）、《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009）等。近年来，随着生态环境管理需求的不断提高以及各类分析仪器设备的不断引进和自主研发生产，越来越多的仪器分析方法得到推广应用并得以标准化。如生态环境部分别于2018年、2023年先后发布了《环境空气 无机有害气体的应急监测 便携式傅里叶红外仪法》（HJ 920-2017）^[34]、《固定污染源废气 氨和氯化氢的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法》（HJ 1330-2023）2项标准，其中前一项标准对环境中包括氨在内的10种无机气态污染物的测定方法进行了规定，第二项标准对废气中氨和氯化氢测定方法进行了规定。在国家积极推进仪器法标准化的同时，地方也在加大研究力度，制订相应的地方标准或地方团体标准。如河北省于2021年发布的《固定污染源废气氨的测定 便携式紫外吸收法》（DB 13/T 5467-2021）、上海市环境科学学会于2024年发布的《固定污染源废气 氨的测定 便携式可调谐激光吸收光谱法》（T/SSESB 10-2024）等。

在仪器法分析氨的方法中，除离子色谱法、离子选择电极法、傅立叶变换红外光谱法、紫外吸收法、可调谐激光吸收光谱法外，气相分子吸收光谱法是一种非常好的发展方向^[35]。目前国外暂无生产气相分子吸收光谱仪的企业，国内能生产该仪器的企业主要有上海安杰智创科技股份有限公司、上海北裕分析仪器股份有限公司、上海森谱科技有限公司。较强的仪

器研发和生产能力,为相关标准的制修订提供了方便。《气相分子吸收光谱仪》(GB/T 42027-2022)^[36]仪器性能标准明确了气相分子吸收光谱仪的技术要求,对规范该仪器的生产具有重要意义。在仪器计量校准方面,虽然国家层面还未出台相关标准,但我国已有近十个省份出台了计量校准技术规范,如江西省地方计量技术规范《气相分子吸收光谱仪校准规范》(JJF(赣)028-2024)、吉林省地方计量技术规范《气相分子吸收光谱仪校准规范》(JJF(吉)113-2022)等,计量校准规范的出台,意味着该类型仪器的量值溯源工作能够得到有效保证。

我国先后发布的《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ 195-2023)、《水质 凯氏氮的测定气相分子吸收光谱法》(HJ/T 196-2005)、《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 197-2024)、《水质 硝酸盐氮的测定气相分子吸收光谱法》(HJ/T 198-2024)、《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 199-2023)、《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 200-2023)均使用了气相分子吸收光谱仪。因环境空气和废气中的氨的测定,其原理与测定水质中氨氮的原理基本一致,所以气相分子吸收光谱法完全可用于气体中氨的测定。

3.3.1 与本方法标准的关系

在国内外环境空气和废气中氨的测定方法中,早期发布的标准可能存在一定的局限性,但其中关于采样方面的内容可为本方法标准的研制提供很好的借鉴作用。在吸收液的使用方面,大部分标准选用了稀硫酸溶液,浓度范围为0.005 mol/L~0.05 mol/L;在采样流量方面,大部分采样流量范围为0.5L/min~1.0 L/min;在采样时间方面,主要依据评价标准要求和方法检测浓度范围,采样时间有45min、60min等;在采样温度方面,空气主要是常温采样,固定污染源废气主要采用120°C及以上、180°C等;在固定污染源废气采样方式上,有恒流采样、等速跟踪采样等;在样品保存方面,主要采用低温、避光和密封保存,5 d~7 d内完成测定。

在样品分析方面,由于空气和废气吸收液样品与水质样品的分析原理基本一致,所以生态环境部发布的《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ 195-2023)标准,在干扰去除、试剂和材料使用、样品分析条件等方面内容,对本方法标准同样具有重要的借鉴意义。但由于采集空气和废气中氨,吸收液吸收的主要是气态物质,样品相较于水样,其干扰物质相对较少。

3.4 文献资料研究

1976年,英国学者Cresser和Isaacson首次提出气相分子吸收光谱的概念,并进行了初步应用。1981年,Prem N等将样品中氨氮(游离态氨和铵离子)在较强的碱性溶液中转变为气相的氨,再通过石英吸收池,在原子吸收光度计上测定吸光度,但该装置较为复杂,气液分离装置和石英吸收池等都要加热到一定的高温,并且干扰较严重^[37-38]。Truesdale和高凤鸣等人将样品中氨氮定量地氧化成亚硝酸盐氮,使其与磺胺-盐酸萘乙二胺反应发色,用分光光度法测定。该方法仪器简单、灵敏度高,但所用试剂毒性较大,且分析速度较慢^[39-40]。臧平安等在此基础上,用次溴酸钠将氨氮氧化成亚硝酸盐后,使用气相分子吸收光谱法测定

亚硝酸盐氮的量来测定氨氮，与分光光度法相比，该方法对分析人员和环境损害较小，抗干扰能力强，分析速度快等特点^[41-44]。

随着仪器生产技术在中国的不断成熟，气相分子吸收光谱法已经在越来越多的领域得到应用，对其研究也逐步深入。刘盼西等对气相分子吸收光谱法测定氨进行了研究，对氧化反应试剂配比、工作曲线范围、实验用水等级等方面进行了优化，有效提高了氨氧化剂氧化能力和实际样品的测试准确性^[45-47]。陈世宏等利用气相分子吸收光谱法建立了空气、土壤中氨的分析方法，扩展了该方法的应用^[48-49]。覃晓茜等进行了气相分子吸收光谱法测氨（氮）的干扰研究，并提出了一些消除干扰的措施，如稀释法、蒸馏法和氧化剂法^[50-53]。齐文启^[54]等人研究了气相分子吸收光谱仪光源优化方案，用氘灯代替原来的空心阴极灯。由于氘灯是连续光源，1个灯发出的连续光源涵盖了测试所需的全部波长范围，既免除了更换光源的麻烦，又降低了仪器使用成本。

表4 国内测定空气和废气中氨的标准方法比较

序号	标准名称与标准号	适用范围	检出限 (mg/m ³)	吸收液浓度及名称	采样温度	采样流量	采样时间	样品保存	优点	缺点
1	环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法 (HJ 534-2009)	环境空气、恶臭源厂界空气	0.004, 0.025	$c (1/2H_2SO_4) = 0.005 \text{ mol/L}$	常温	恶臭源厂界空气: 1.0 L/min; 环境空气: 0.5~1.0 L/min	环境空气至少45min	2~5°C 可保存7 d	测定范围宽, 检出限低, 成本低	试剂不稳定, 需要标定, 操作较繁琐
2	环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法 (HJ 533-2009)	环境空气, 制药、化工、炼焦等工业废气	0.01, 0.25	$c (1/2H_2SO_4) = 0.01 \text{ mol/L}$	环境空气常温采样, 当废气温度明显高于环境温度时, 应对采样管线加热	0.5~1.0 L/min	环境空气至少 45 min, 废气视浓度确定采样时间	2~5°C 可保存7 d	测定范围宽, 检出限低, 成本低	未明确废气采样温度, 未考虑颗粒物和湿度影响
3	空气质量 氨的测定 离子选择电极法 (GB/T 14669-93)	空气和工业废气	0.014	$c (1/2H_2SO_4) = 0.05 \text{ mol/L}$	未明确	1.0 L/min	60min	/	测定范围宽、操作简单、成本低	未明确废气采样温度, 没有消除干扰的方法
4	环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法 (HJ 1076-2019)	环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气	0.003	$c (1/2H_2SO_4) = 0.01 \text{ mol/L}$	常温	0.5 L/min	60 min或根据实际情况缩短采样时间	于 4°C 以下冷藏、避光和密封保存, 7 d 内完成测定	测定范围宽, 检出限低, 成本低	无消除干扰的方法
5	固定污染源废气 氨和氯化氢的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法 (HJ 1330-2023)	固定污染源有组织排放废气	1	/	180 °C	/	5~10min一个测定值	/	测定范围宽、现场出具数据、操作方便	仪器设备较昂贵
6	固定污染源废气 氨的测定 便携式紫外吸收法 (DB 13/T 5467-2021)	固定污染源有组织排放废气	0.5	/	≥120 °C	/	5~10min一个测定值	/	测定范围宽、现场出具数据、操作方便	采样温度低, 可能造成结果不准确

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

- (1) 环境监测分析方法标准的制(修)订应符合《国家生态环境标准制修订工作规则》。
- (2) 环境监测分析方法标准的制(修)订应符合GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分: 试验方法标准》。
- (3) 环境监测分析方法标准的制(修)订应符合HJ 168-2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》。
- (4) 方法的检出限满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

为制订科学、合理的监测分析方法,支撑相关排放标准实施和污染源排放监管,编制组梳理了我国已发布的环境标准对目标化合物的管控要求,目前已发布的排放标准中,固定污染源有组织废气氨的控制标准为 $2.3\text{ mg}/\text{m}^3\sim60\text{ mg}/\text{m}^3$,无组织排放限值标准为 $0.2\text{ mg}/\text{m}^3\sim5.0\text{ mg}/\text{m}^3$ 。编制组从仪器功能、监测分析条件设置等方面进行充分研究,并进行了充分的方法验证,最终确定环境空气和无组织排放监控点空气氨的方法检出限为 $0.02\text{ mg}/\text{m}^3$,测定下限为 $0.08\text{ mg}/\text{m}^3$,固定污染源有组织排放废气氨的检出限为 $0.04\text{ mg}/\text{m}^3$,测定下限为 $0.16\text{ mg}/\text{m}^3$,均低于标准限值,可满足有关行业排放标准和空气质量管理工作的要求。

(5) 方法具有普遍适用性,易于推广使用。

方法操作步骤简单,使用的试剂材料易得,仪器设备技术成熟,验证工作将我国国内市场主流品牌类型设备均纳入验证范围,验证实验室分布在国内东部、南部、中部及西北部等各个区域,包括了生态环境监测系统内监测站和第三方检测机构等不同类型,使制订出的方法具有普遍适用性,易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

- (1) 根据标准制订要求,成立标准编制组,研究了本标准制订的技术路线。通过查阅资料和试验,确定了环境空气和废气氨的监测方法的关键点、难点主要在于样品采集、氧化剂和载流液的优化、干扰消除等环节。标准编制组还通过实验,确定方法检出限、测定下限、精密度、正确度以及质量保证和质量控制等内容,并组织7个实验室进行方法验证,保证采样、前处理和测定过程所采用的试剂和仪器普遍易得、操作简便,能够满足国内实验室的条件要求,确保方法的先进性、适用性和可操作性。

(2) 标准制订具体技术路线,见图1。

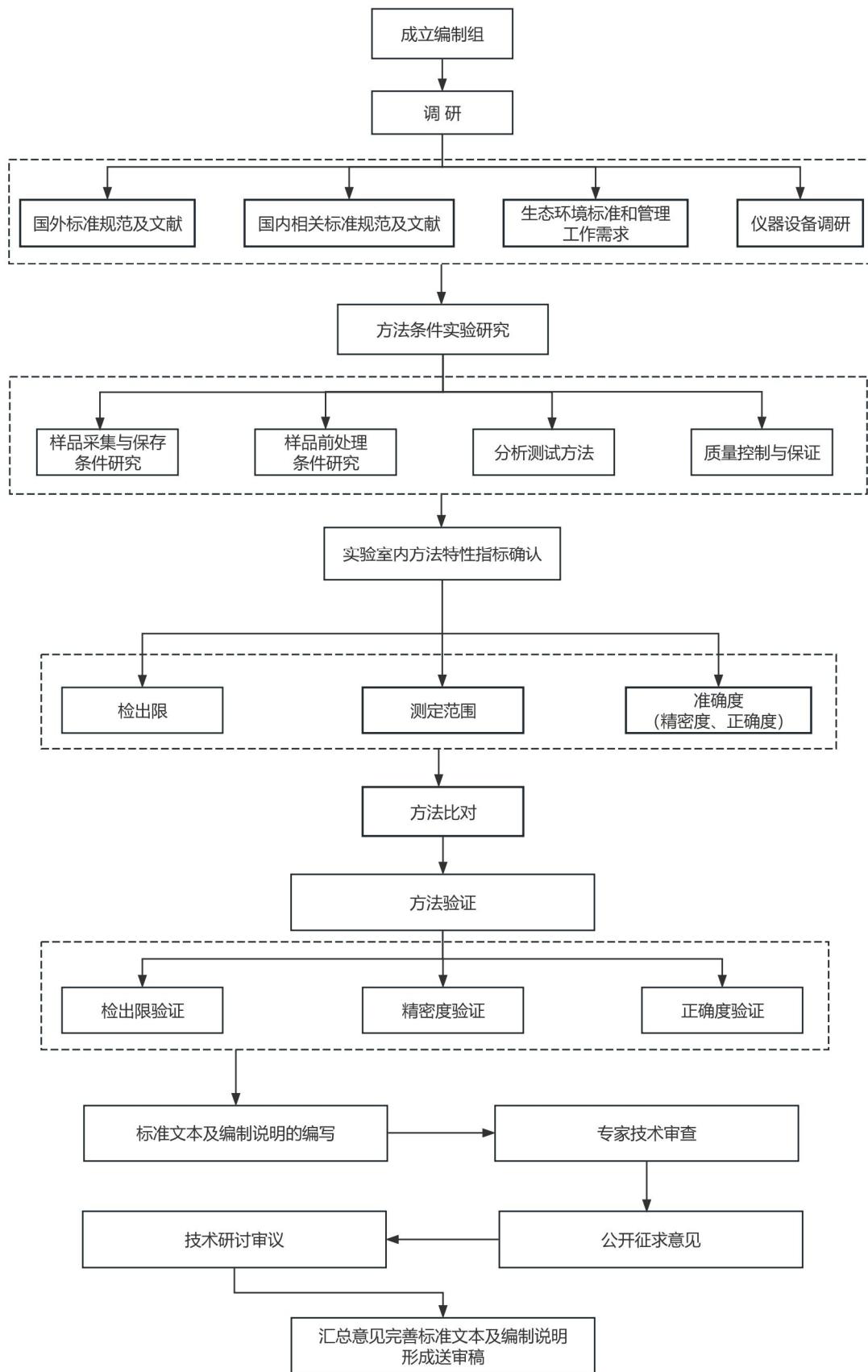


图 1 标准制订技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准研究的目标是制订测定环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气中氨的气相分子吸收光谱法。

标准制订过程中，严格按照论证确定的技术路线开展研究，达到了既定的目标。为了便于标准的使用以及结果的计算与表示等，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的有关规定，通过方法研究实验和方法验证实验，明确了本标准的方法检出限、测定下限等，可满足有关行业排放标准和空气质量管理工作的要求。

为了能够获得准确、可靠的监测数据，标准制订过程中加强了质控技术研究，明确了质量保证和质量控制要求，规定了注意事项等。

5.2 方法的适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气中氨的气相分子吸收光谱法。

本标准适用于环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气中氨的测定。

环境空气及无组织排放监控点空气采样体积为22.5 L，吸收液定容体积为25 ml时，氨的方法检出限为0.02 mg/m³，测定下限为0.08 mg/m³；固定污染源有组织排放废气采样体积为30.0 L，吸收液定容体积为50 ml，氨的方法检出限为0.04 mg/m³，测定下限为0.16 mg/m³。

取编制组实验结果和方法验证实验室结果的最大值，初步确定本标准的方法检出限和测定下限。验证实验室方法检出限测试结果详见验证报告。

5.3 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标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

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 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

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 375 环境空气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 664 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）

5.4 术语和定义

依据HJ 168-2020的规定，“术语和定义”是标准的可选要素，为便于本标准的阅读和使用，对气相分子吸收光谱法进行了定义。

气相分子吸收光谱法：在规定的分析条件下，将待测成分转变成气态分子载入测量系统，

测定其对特征光谱吸收的方法。

5.5 方法原理

空气和废气中的氨经稀硫酸吸收后,由次溴酸盐氧化剂氧化成亚硝酸盐,再由盐酸乙醇催化转变成二氧化氮气体,用载气将产生的二氧化氮载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中,在特征吸收波长处测得的吸光度与氨的浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律。

5.6 干扰和消除

本方法对氨分析存在干扰主要包括以下三种情况:第一,亚硝酸盐的干扰。样品中游离氨与铵盐、亚硝酸盐都是通过盐酸乙醇催化转变成二氧化氮气体,去除亚硝酸盐的干扰的原理是将亚硝酸盐产生的二氧化氮从全部二氧化氮中扣除,如果亚硝酸盐浓度高于样品中游离氨与铵盐浓度,将导致结果不准确。第二,干扰物质在分析条件下与氧化剂发生氧化还原反应,消耗氧化剂,导致吸收液中的氨氧化反应可能不充分,从而产生负干扰;第三,干扰物质在特征吸收波长处有吸收,产生正干扰。

通过查阅文献分析可能存在且对氨分析产生干扰的物质主要有亚硝酸盐、 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 I^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等无机还原性物质及三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等有机胺和甲醛、丙酮等挥发性有机物。

低浓度亚硝酸盐不需要前处理,仪器配置的除亚氮功能可消除亚硝酸盐产生的干扰。在本方法条件下,当吸收液中亚硝酸盐可能对测定产生干扰时,可在酸性条件下($\text{pH} \leq 2$)加入4 ml无水乙醇,80 °C以上水浴加热3 min~5 min,冷却后用实验用水补足至原体积后待测。

本方法条件下, SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 I^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、DMF等还原性物质可能对氨分析产生干扰,在一定浓度条件下,还原性物质可被过量的氧化剂氧化,不会对分析产生影响,高浓度的还原性物质中, SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 I^- 可在酸性条件($\text{pH} \leq 2$)下加热煮沸5 min~10 min可消除干扰, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和DMF可通过预蒸馏法消除干扰。

三甲胺、三乙胺等有机胺和甲醛、丙酮等水溶性大且具有挥发性有机物在酸性条件下($\text{pH} \leq 2$)加热煮沸5 min~10 min可消除干扰。

对于高浓度氨吸收液,稀释是最简单有效的消除干扰方法。

5.6.1 酸性乙醇加热法消除干扰研究

根据气相分子吸收光谱法测定氨的原理,氨及铵盐被氧化成亚硝酸盐后再转化成二氧化氮被测定,因此,亚硝酸盐对氨氮的测定存在正干扰。

在2.0 mg/L(工作曲线的最高点)的氨标准溶液中加入亚硝酸钠。实验发现,当亚硝酸盐浓度在2.0 mg/L(以N计)以内时,仪器配置的除亚氮功能可消除亚硝酸盐氮产生的干扰,测定相对误差在5%以内。随着亚硝酸盐浓度的增大,样品测定结果的相对误差明显增加,仪器除亚氮功能无法满足干扰的消除要求。亚硝酸盐产生干扰的量见表5。

标准编制组通过移取50 ml混匀后样品,在酸性条件下($\text{pH} \leq 2$)加入4 ml无水乙醇,80 °C以上水浴加热3 min~5 min,冷却后用无氨水补足至原体积后上机测试,测试加标回收率为106%,测试相对误差为4%,消除干扰效果良好。

5.6.2 酸性加热法消除干扰研究

结合相关文献资料，在50 ml浓度为2.0 mg/L的氨标准溶液中分别加入一定量的亚硫酸钠、硫化氢、碘化钾、三甲胺、三乙胺，甲醛和丙酮等，在本方法实验条件下，得到上述物质产生干扰的量见表5。

移取50 ml混匀后样品，在酸性条件下（pH≤2）加热煮沸5min~10min，冷却后用无氨水补足至原体积后测试，可消除上述物质对氨分析的干扰。采取干扰消除措施后氨加标回收率为99.3%~103%，干扰消除效果良好，见表7。

其中 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 I^- 在酸性条件下加热消除干扰的原理见反应式（1）、（2）和（3）。



5.6.3 预蒸馏法消除干扰研究

结合相关文献资料，在50 ml浓度为2.0 mg/L的氨标准溶液分别加入硫代硫酸钠、硫酸亚铁、硫酸锰和DMF，在本方法实验条件下，得到上述物质产生干扰的量见表6。

将50 ml稀硫酸溶液（0.01 mol/L）移入接收瓶内，确保冷凝管出口在稀硫酸溶液液面之下。将样品移入烧瓶中，加几滴溴百里香酚蓝指示剂（0.5 g/L），用氢氧化钠溶液（40 g/L）或盐酸溶液（c≈1 mol/L，用盐酸和水按1:11的体积比混合）调节pH值至6.0（指示剂呈黄色）~7.4（指示剂呈蓝色）之间，加入0.25 g轻质氧化镁及数粒玻璃珠，立即连接烧瓶和冷凝管。加热蒸馏，使馏出液速率约为10 ml/min，待馏出液达40 ml时，停止蒸馏，加水定容至50 ml待测。采取干扰消除措施后加标回收率分别为97%~102%，相对误差在±5%以内，干扰消除效果良好，见表8。

表 5 酸性（乙醇）加热法干扰物质的干扰量

干扰物	NO_2^-	SO_3^{2-}	S^{2-}	甲醛	I^-	丙酮	三甲胺	三乙胺
浓度（mg/L）	2.0	40	2.0	30	40	40	2.0	4.0

表 6 预蒸馏法干扰物质的干扰量

干扰物	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Fe^{2+}	Mn^{2+}	N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)
浓度（mg/L）	42	260	1.0	80

表 7 酸性条件下加热干扰消除实验结果

干扰物	NO_2^-	SO_3^{2-}	S^{2-}	I^-	甲醛	丙酮	三甲胺	三乙胺
干扰加入量（mg/L）	4.0	50	5	20	30	50	4	8
干扰消除前加标回收率（%）	120	90.5	74.7	109	80.6	57.5	116	109
干扰消除后加标回收率（%）	106	103	99.3	101	100	101	102	100

表 8 预蒸馏干扰消除实验结果

干扰物	S ₂ O ₃ ²⁻	Fe ²⁺	Mn ²⁺	DMF
干扰加入量 (mg/L)	12	26	38	4
干扰消除前加标回收率 (%)	89.0	61.0	70	120
干扰消除后加标回收率 (%)	99.5	102	98	97

5. 6. 4 实际样品干扰情况

为进一步了解干扰物质对氨分析的影响, 选择钢铁、制药、平板玻璃、垃圾焚烧、电力、电镀等行业企业开展固定源有组织排放废气氨的监测, 监测结果表明, 固定污染源废气中的 SO₃²⁻、S²⁻、I⁻等还原性物质及甲醛、丙酮、三甲胺等挥发性有机物浓度均较低, 未对分析造成影响; 只有在一家使用石油焦作为燃料的平板玻璃熔窑废气中发现亚硝酸盐含量较高, 对分析形成干扰, 经酸性乙醇加热法去除干扰后, 分析结果正常, 加标回收率达到95.9%。各企业信息及固定污染源废气监测结果见表9。

表 9 氨分析干扰试验结果及监测企业信息

企业类型	主要燃料(原料)名称	监测位置	脱硝工艺	脱硝还原剂	NH ₃ 吸收液监测结果 (mg/L)	主要干扰物质	去除干扰物质方法	平均加标回收率
钢铁	焦炭	烧结废气出口	SCR法 ⁽²⁾	氨水	6.23	亚硝酸盐及 Fe ²⁺ 等无机还原性离子	无明显干扰	101%
	煤气+焦粉	焦化废气出口	SCR法	氨水	1.07	挥发性有机物	无明显干扰	95.1%
制药	甲醇、甘油和氨水	工艺废气出口	/	/	0.39	挥发性有机物	无明显干扰	99.3%
平板玻璃	石油焦	玻璃熔窑废气出口	SCR法	氨水	0.70 ⁽¹⁾	亚硝酸盐及无机还原性离子	酸性乙醇加热法	95.9%
垃圾焚烧	生活垃圾	焚烧炉废气出口	SNCR法 ⁽²⁾	氨水	0.94	亚硝酸盐及无机还原性离子	无明显干扰	96.3%
电力	煤	发电锅炉废气出口	SCR法	氨水	0.56	亚硝酸盐及无机还原性离子	无明显干扰	98.9%
电镀	/	工艺废气出口	/	/	1.71	亚硝酸盐及无机还原性离子	无明显干扰	101%

备注: (1) 由于样品中亚硝酸盐浓度高于氨浓度, 仪器配置的除亚氮功能达不到消除亚硝酸盐的目的, 亚硝酸盐通过酸性乙醇加热法去除干扰后, 测得0.70 mg/L的结果, 加标回收率为95.9%。 (2) SCR指选择性催化还原法脱硝, SNCR指选择性非催化还原法脱硝。

5. 6. 5 干扰及消除结论

通过查阅相关资料, 理论上对气相分子吸收光谱法测定氨形成干扰的主要物质有 NO₂⁻、SO₃²⁻、S²⁻、S₂O₃²⁻、I⁻、Fe²⁺、Mn²⁺等无机还原性物质及三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基甲酰

胺 (DMF) 等有机胺和甲醛、丙酮等挥发性有机物等。而一般情况下 $S_2O_3^{2-}$ 、 I^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、三乙胺、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 等干扰物质在固定污染源废气中浓度均较低, 不足以对分析产生明显干扰。通过干扰物质来源分析及对钢铁、制药、平板玻璃、垃圾焚烧、电力、电镀行业实际样品监测情况可知, 在固定污染源废气中存在且可能对氨分析产生干扰的物质主要包括 NO_2^- 、 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、甲醛、丙酮、三甲胺等, 消除干扰的方法:

(1) 酸性乙醇加热法。样品中亚硝酸盐 (NO_2^-) 浓度大于游离氨 (NH_3) 与铵盐 ($NH4^+$) 浓度之和 (均以 N 计), 对测定产生干扰时, 将 50 ml 具塞比色管中混匀后的样品, 在酸性条件下 (pH 值 ≤ 2) 加入 4 ml 无水乙醇, 80 °C 以上水浴加热 3 min~5 min, 冷却后用实验用水补足至原体积后待测。

(2) 酸性加热法。对于含浓度较高的 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 等还原性物质及甲醛、丙酮及三甲胺等挥发性有机物样品, 对测定产生干扰时, 将具塞比色管中混匀后的样品转入烧杯, 在酸性条件下 (pH 值 ≤ 2) 加热煮沸 5 min~10 min, 冷却后用实验用水补足至原体积后待测。

由于环境空气和无组织排放监控点空气比固定源有组织废气成分更单一, 上述物质浓度更低, 一般不会对样品的测定造成干扰。

5.7 试剂和材料

本标准使用试剂除另有说明, 均为符合国家标准的分析纯化学试剂, 实验用水均为无氨水。

5.7.1 实验用水

无氨水: 在无氨环境中用下述方法之一制备, 或直接购买市售纯水。

5.7.1.1 离子交换法

将蒸馏水通过一个强酸性阳离子交换树脂 (氢型) 柱, 流出液收集在磨口玻璃瓶中。每升流出液中加 10 g 强酸性阳离子交换树脂 (氢型), 以利保存。

5.7.1.2 蒸馏法

在 1000 ml 蒸馏水中加入 0.1 ml 浓硫酸, 在全玻璃蒸馏器中重蒸馏。弃去前 50 ml 馏出液, 然后将约 800 ml 馏出液收集在磨口玻璃瓶中。每升收集的馏出液中加入 10 g 强酸性阳离子交换树脂 (氢型), 以利保存。

5.7.1.3 纯水器法

用纯水器临用前制备。

5.7.2 吸收液浓度

我国现有环境空气和废气中氨的分析方法均使用硫酸溶液作为吸收液 (见表 10)。选择不同体积和浓度的硫酸吸收液, 采样流量 1.0 L/min, 连续 45 min 采集浓度为 80.2 mg/m³ 氨标准气体, 完成样品采集后使用气相分子吸收光谱法分析。各吸收液吸收效率如图 2 所示。

表 10 现有氨分析方法采样吸收液情况

序号	方法名称及编号	吸收液名称	吸收液体积		吸收液浓度
1	环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法 (HJ 534-2009)	硫酸溶液	10.0 ml		$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.005 \text{ mol/L}$
2	环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法 (HJ 533-2009)	硫酸溶液	空气	10.0 ml	$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.01 \text{ mol/L}$
			有组织废气	50.0 ml	
3	空气质量 氨的测定 离子选择电极法 (GB/T 14669-93)	硫酸溶液	10.0 ml		$C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.05 \text{ mol/L}$

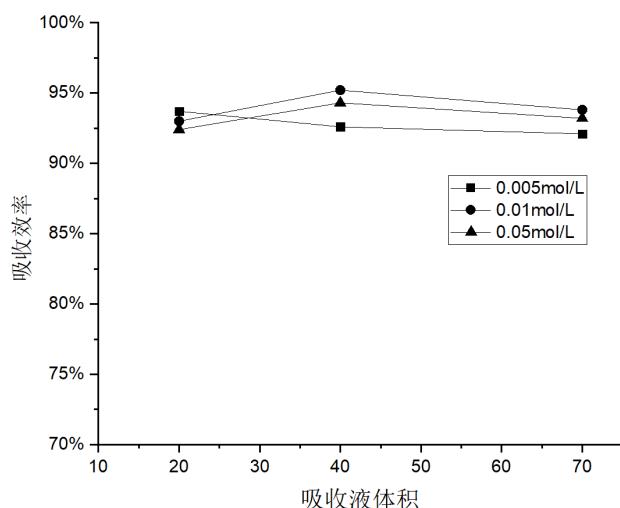


图 2 不同体积和浓度的吸收液吸收效率

从测定结果可知,由于氨具有很强的亲水性,吸收液的体积和硫酸浓度并不会对吸收效率产生明显的影响,编制组选择浓度为 0.01 mol/L 稀硫酸作为吸收液。因为方法进样体积一般不少于 15 ml,故环境空气和无组织排放监控点空气吸收液定容体积分别定为 25ml,固定污染源有组织排放废气吸收液定容体积定为 50 ml。

5.7.3 吸收瓶(管)选择

吸收瓶(管)的主要类型有气泡吸收管、多孔玻板吸收管、多孔玻板吸收瓶和冲击式吸收管等。根据《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版),冲击式吸收管一般不适宜用于采集气态污染物,主要是因为气体分子的惯性很小,在快速抽气的情况下,容易造成吸收不完全。只有在吸收液中溶解度很大或与吸收液反应快速的气体分子,才能被完全吸收。而多孔玻板吸收瓶(管)不仅对气态和蒸气态污染物的吸收效率较高,而且对与其共存的气溶胶也有较高的采样效率。

我国现有的监测标准中, HJ 533-2009 使用玻板吸收管或大气冲击式吸收管作为吸收液盛装容器、HJ 534-2009 使用大型气泡式吸收管作为吸收液盛装容器、GB/T 14669-93 使用多孔玻板吸收管作为吸收液盛装容器,吸收瓶(管)的使用并不完全统一。

为选择一种吸收效率高的吸收瓶(管),编制组筛选了容积分别为 25ml 和 75ml 气泡式吸收管、冲击式吸收管和多孔玻板吸收瓶作为实验对象,用浓度为 0.01 mol/L 的硫酸溶液

作为吸收液，分别对低（ 0.83 mg/m^3 ）、中（ 5.0 mg/m^3 ）、高（ 23.6 mg/m^3 ）三种浓度的氨标准气体进行吸收效率实验，其中 75 ml 吸收瓶（管）采样流量为 0.5 L/min ，采样时间 60min ； 25 ml 吸收瓶（管）采样流量为 0.5 L/min ，采样时间 45min 。气相分子吸收光谱仪分析，详细吸收效率结果见表 11。

表 11 吸收瓶对低中高三种浓度氨标准气体的吸收效率

吸收瓶类型	不同浓度氨气的吸收效率（%）			
	0.83 mg/m^3	5.00 mg/m^3	23.6 mg/m^3	均值
25 ml 气泡式吸收管	95.9	95.6	92.6	94.7
25 ml 冲击式吸收管	99.5	95.3	96.2	97.0
25 ml 多孔玻板吸收瓶	99.2	97.8	96.0	97.7
75 ml 气泡式吸收管	98.9	93.7	94.8	95.8
75 ml 冲击式吸收管	101	95.8	97.8	98.2
75 ml 多孔玻板吸收瓶	100	96.4	98.8	98.4

可见， 25 ml 和 75 ml 冲击式吸收管和多孔玻板吸收瓶对氨的吸收效率较高，满足采样要求。因此，本标准推荐使用冲击式或多孔玻板吸收瓶（管）作为吸收液盛装容器，考虑避光保存可降低氨的逸散，吸收瓶颜色选择棕色。

5.7.4 氧化剂、载流液的优化选择

本方法使用的两种重要试剂分别为氧化剂和载流液。氧化剂含溴酸钾、溴化钾和氢氧化钠等成分，主要作用是将氨或铵盐转化成亚硝酸盐。载流液含盐酸和乙醇，保证在酸性条件下使用乙醇作为催化剂将亚硝酸盐转化成 NO_2 和 NO ， NO_2 经气相分子吸收光谱仪测定。本方法最终确定的氧化剂和载流液的配制方法如下所述。

载流液：分别量取 300 ml 盐酸和 250 ml 无水乙醇，用水定容至 1 L 。充分摇匀或超声，静置 2 h 以上。

溴酸盐混合液：称取 2.81 g 溴酸钾及 30 g 溴化钾，溶解于 500 ml 水中，摇匀，贮存于棕色玻璃瓶， 4°C 以下避光冷藏，可保存 6 个月。

氧化剂：吸取 3.0 ml 溴酸盐混合液于棕色磨口试剂瓶中，加入 100 ml 水充分摇匀，加入 6.0 ml 盐酸溶液（ $c \approx 6 \text{ mol/L}$ ），于暗处静置 $5\text{min} \sim 10\text{min}$ ，加入 50 ml 氢氧化钠溶液（ $\rho = 400 \text{ g/L}$ ），充分摇匀，待气泡逸尽再使用。该试剂临用现配，配制时，所用试剂、水和室内温度应在 $18^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 。

溴酸盐混合液的保存条件及氧化剂配置温度要求，参考《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ 195-2023）的规定。

编制组对氧化剂、载流液的配比做了优化研究，过程如下：

气相分子吸收光谱法分析氨，化学反应过程见图 3，涉及的主要化学方程式见（4）～（6）。该方法测氨化学反应主要是氧化过程和催化过程。氧化过程的主要试剂为氧化剂，涉及试剂为溴酸盐混合液（溴酸钾、溴化钾配制）、盐酸溶液、氢氧化钠溶液；催化过程的主要试剂为载流液，涉及试剂为盐酸、无水乙醇。

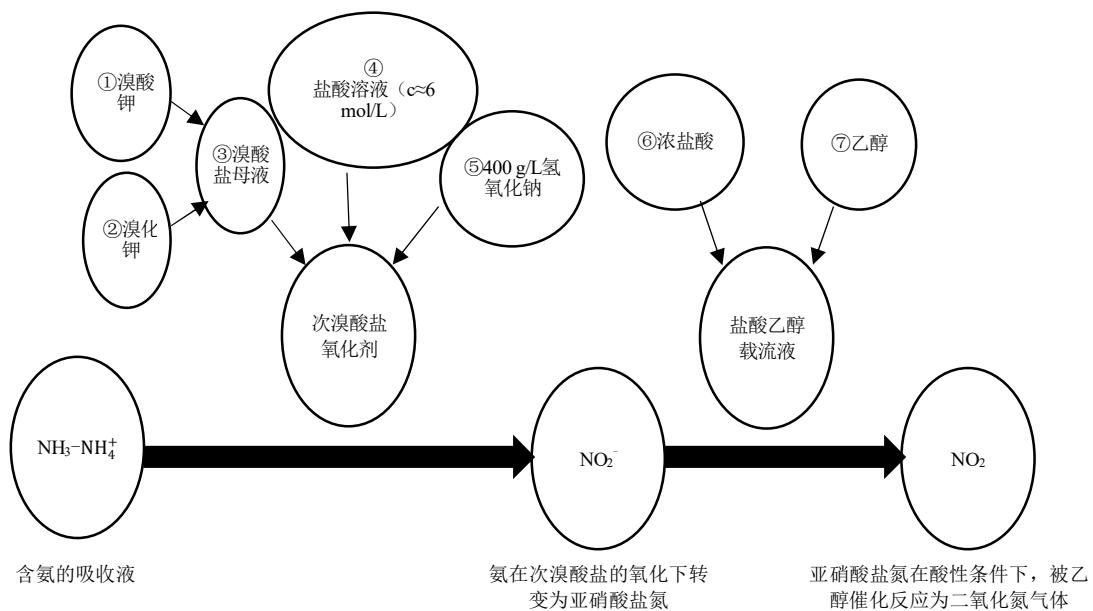
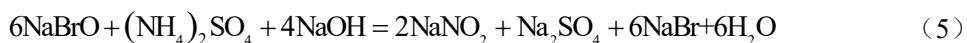


图3 气相分子吸收光谱法分析吸收液中氨的化学反应过程



5.7.4.1 理论计算

根据方法原理, 环境空气和废气中的氨经稀硫酸吸收后, 游离态氨或铵离子由次溴酸盐氧化成等量亚硝酸盐, 再由盐酸乙醇催化转生成二氧化氮气体, 在特征吸收波长处测得的吸光度与氨的浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律, 反应过程中氧化剂和氨的定量关系如下: $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$, N 由 -3 价最终变成 +3 价; $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{BrO}^- \xrightarrow{\text{NH}_4^+} \text{Br}^-$, 溴酸钾中的 Br 由 +5 价最终变成 -1 价。

由此得出, 1 mol 溴酸钾对应 1 mol 的氨, 并得出算式 (1) :

$$\rho = \frac{m \text{ (溴酸钾)}}{M \text{ (溴酸钾)}} \times \frac{3}{500} \div 159 \times \frac{V \text{ (氧化剂)}}{V \text{ (氨)}} \times 17 \times 10^6 \quad (1)$$

式中: ρ —样品中氨的质量浓度, mg/L;

m (溴酸钾) — 2.81 g;

M (溴酸钾) — 167 g/mol;

3 — 溴酸盐混合液体积为 3 ml;

500 — 溴酸钾和溴化钾定容到 500 ml;

159 — 氧化剂体积和, 即 100 ml 水, 3 ml 溴酸盐混合液, 6 ml 盐酸溶液, 50 ml 氢氧化钠溶液;

V (氧化剂) — 9 ml, GMA3376型与 AJ-3700 型仪器每个样品消耗氧化剂量;

V (氨) — 20 ml, GMA3376型仪器每个样品进样量; 12.7 ml, AJ-3700 型仪

器每个样品进样量。

由公式（1）可以计算出：在GMA 3376型仪器现有条件下，2.81 g溴酸钾理论上（按从500 ml中取3 ml溴酸盐混合液来计算）可以氧化4.9 mg/L氨；而在AJ-3700 型仪器条件下，2.81 g溴酸钾理论上（按从500 ml中取3 ml溴酸盐混合液来计算）可以氧化7.7 mg/L氨。但由于受到试样、氧化剂、载流液泵流速和干扰因素的影响，氧化剂实际可以氧化氨的量与理论值存在着一定的差距。另外，为保证溴的生成速度，本方法使用了过量的溴化钾试剂。

标准编制组参考各类标准、方法的试剂配比（表12和表13），初步设计试剂配比为溴酸盐混合液：2.81 g溴酸钾、30 g溴化钾；氧化剂：3 ml溴酸盐混合液，6 ml盐酸溶液($c \approx 6 \text{ mol/L}$)，50 ml氢氧化钠($\rho = 400 \text{ g/L}$)，100 ml水；载流液：30%盐酸和25%乙醇。以此试剂配比为基础开展单因素实验和正交实验。

表 12 各类标准、方法中溴酸盐混合液的试剂配比

标准名称与标准号	适用范围	溴酸钾 (g)	溴化钾 (g)	水 (ml)
《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 195-2023)	地表水、地下水、海水、生活污水及工业污水中氨氮的测定	2.81	30	500
《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 12-2017)	地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水中氨氮的测定	2.80	20	500
《海洋监测规范 第4部分：海水分析》(GB 17378.4-2007)	大洋、近岸、河口水体氨氮检测	2.80	20	1000
GMA 376仪器说明书	地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水中氨氮的测定	2.81	30	500
AJ3700仪器说明书	地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水中氨氮的测定	2.81	20	500

表 13 各类标准、方法中氧化剂的试剂配比

标准名称与标准号	溴酸盐混合液 (ml)	水 (ml)	6 mol/L 盐酸溶液 (ml)	400 g/L氢氧化 钠溶液 (ml)
《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 195-2023)	3	100	6	50
《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 12-2017)	3	100	6	100
《海洋监测规范 第4部分：海水分析》(GB 17378.4-2007)	2	98	6	100
GMA3376仪器说明书	3	100	6	50
AJ3700仪器说明书	3	100	6	100

5.7.4.2 单因素实验

使用安杰AJ3700型气相分子吸收光谱仪，分别测试2.0 mg/L的氨标准溶液，每次只改变一种试剂用量做梯度实验，初步确认试剂最佳配比，实验结果见图4及图5。

(1) 氧化剂配比选择

a) 溴酸钾用量的影响

固定使用30 g溴化钾，分别称取2.00 g、2.50 g、2.81 g、3.50 g、4.50 g溴酸钾溶于500 ml水中。其他试剂用量与最终方法条件使用量一致，进行吸光度和溴酸钾用量关系实验。

b) 溴化钾用量的影响

固定使用2.81 g溴酸钾，分别称取20.0 g、25.0 g、30.0 g、35.0 g、40.0 g溴化钾溶于500 ml水中。其他试剂用量与最终方法条件使用量一致，进行吸光度和溴化钾用量关系实验。

c) 溴酸盐混合液用量的影响

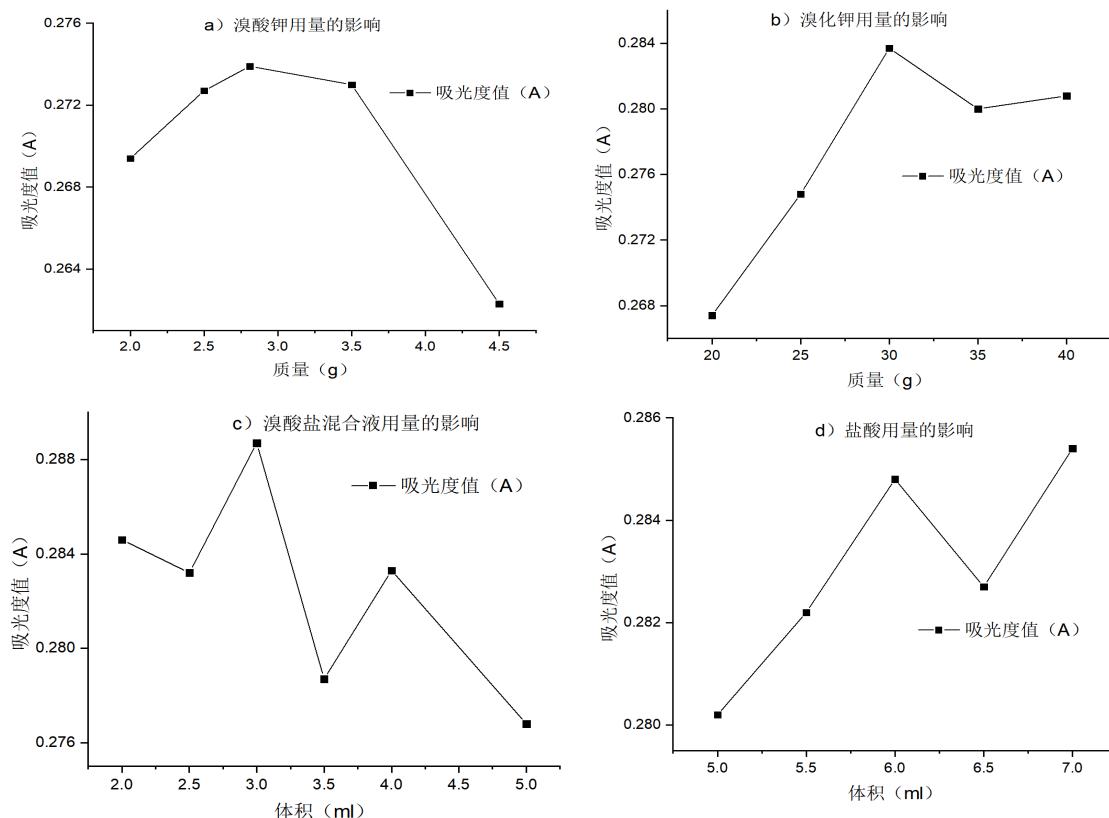
分别量取2.00 ml、2.50 ml、3.00 ml、3.50 ml、4.00 ml、5.00 ml溴酸盐混合液，其他试剂用量与最终方法条件使用量一致，进行吸光度和溴酸盐混合液用量关系实验。

d) 盐酸用量的影响

分别量取6 mol/L的盐酸溶液5.00 ml、5.50 ml、6.00 ml、6.50 ml、7.00 ml，其他试剂用量与最终方法条件使用量一致，进行吸光度和盐酸用量关系实验。

e) 氢氧化钠溶液用量的影响

分别量取400 g/L的氢氧化钠溶液40.0 ml、45.0 ml、50.0 ml、55.0 ml、60.0 ml，其他试剂用量与最终方法条件使用量一致，进行吸光度和氢氧化钠溶液用量关系实验。



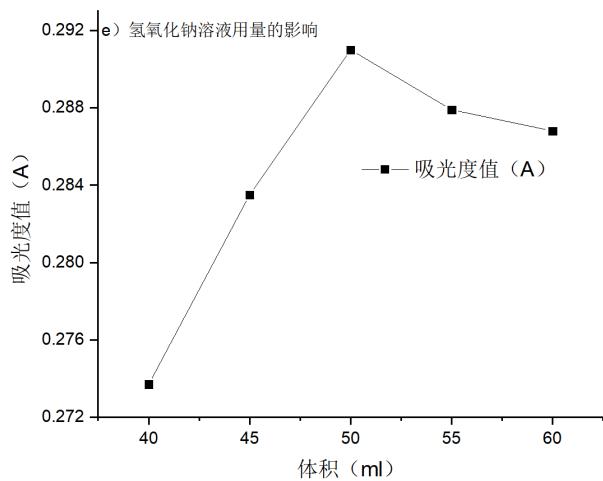


图 4 氧化剂配比的单因素实验结果

实验结果表明, 溴酸盐混合液较佳配比范围为: 溴酸钾2.75 g~3.25 g、溴化钾25 g~35 g定容到500 ml; 氧化剂较佳配比范围为: 溴酸盐混合液2.5 ml~3.5 ml、实验用水100 ml, 盐酸溶液($c \approx 6 \text{ mol/L}$) 5 ml~7 ml、400 g/L氢氧化钠45 ml~55 ml。此时样品分析的准确度和吸光度响应能得到保证。

(2) 载流液的配比选择

气相分子吸收光谱法中, 盐酸乙醇载流有两方面作用: 一是消除亚硝酸盐的干扰, 二是在氧化剂作用下把氨或铵盐氧化成的亚硝酸盐氮, 转变成能吸收特征波长光的二氧化氮气体。其中盐酸参与反应, 乙醇为催化剂。

- a) 其他条件不变, 保持乙醇占比25%, 改变盐酸的占比分别为20.0%、25.0%、30.0%、35.0%、40.0%分别测试2.0 mg/L的氨标准溶液。
- b) 其他条件不变, 保持盐酸占比30%, 改变乙醇的占比分别为15.0%、20.0%、25.0%、30.0%、35.0%分别测试2.0 mg/L的氨标准溶液。

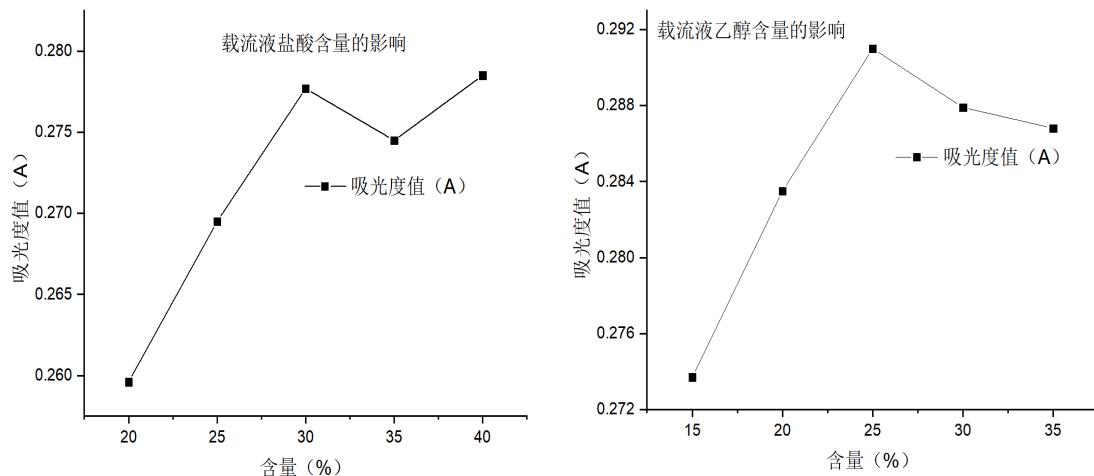


图 5 载流液配比的单因素实验结果

实验结果表明, 保持乙醇占比25%, 载流液盐酸占比25%~40%时, 测试氨标准溶液吸

光值响应较高，相对准确；保持盐酸占比30%，载流液乙醇占比20%~35%时，测试氨标准溶液吸光值响应较高，相对准确。

5.7.4.3 正交试验

在单因素实验的基础上，标准编制组选取了最可能影响实验结果的氧化剂溴酸钾用量、溴酸盐使用体积及载流液浓度配比三种因素，利用 Design-Expert 软件设计了一组 3 因素，5 水平的正交实验 L15 (3×5)，分别测试 2.0 mg/L 的氨标准溶液。正交实验计划及影响因素设计效果见表 14 及图 6~图 9。

表 14 正交实验计划与结果表

试验号	A溴酸钾取用量 (g)	B溴酸盐混合液 (ml)	盐酸溶液 ($c \approx 6 \text{ mol/L}$) (%)	Y响应值 (Abs)
1	2.5	3	25	0.26503
2	2.5	3	35	0.27028
3	2.5	2.5	30	0.26339
4	2.5	3.5	30	0.27006
5	3	3	30	0.26792
6	3	2.5	35	0.27011
7	3	3	30	0.26792
8	3	3.5	35	0.2676
9	3	2.5	25	0.2647
10	3	3	30	0.26792
11	3	3.5	25	0.26345
12	3.5	3	25	0.26071
13	3.5	3	35	0.27127
14	3.5	3.5	30	0.26805
15	3.5	2.5	30	0.26672

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	0.0001	6	0.0000	4.54	0.0267	significant
A-KBrO ₃	5.050E-07	1	5.050E-07	0.1408	0.7172	
B-MIX	2.247E-06	1	2.247E-06	0.6265	0.4515	
C-HCl	0.0001	1	0.0001	22.43	0.0015	
AB	7.129E-06	1	7.129E-06	1.99	0.1963	
AC	7.049E-06	1	7.049E-06	1.97	0.1985	
BC	3.969E-07	1	3.969E-07	0.1107	0.7479	
Residual	0.0000	8	3.587E-06			
Lack of Fit	0.0000	6	4.782E-06			
Pure Error	0.0000	2	0.0000			
Cor Total	0.0001	14				

图 6 正交实验方差分析结果

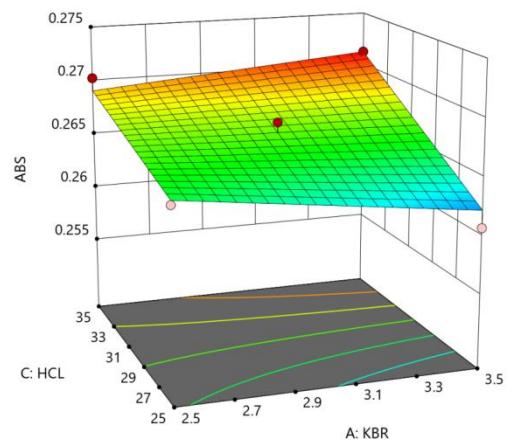


图 7 溴酸钾取用量影响实验结果

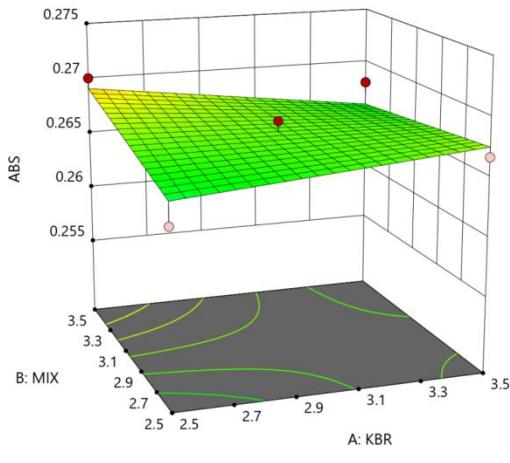


图 8 溴酸盐体积影响实验结果

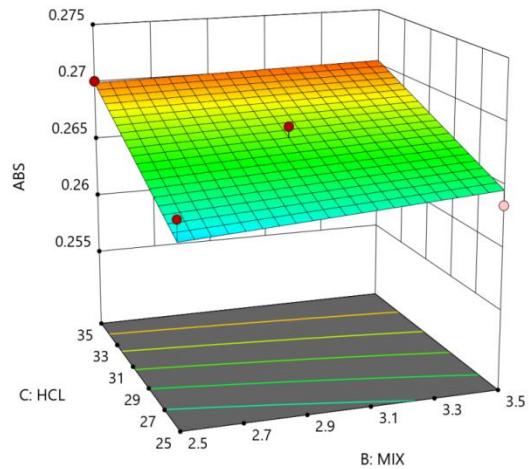


图 9 载流液盐酸浓度实验结果

从图 6 方差分析可以看出,响应方程的一次项 C 极其显著($p<0.05$),交互项具有显著性,说明响应曲面是基于各因素交互作用构成。总回归项显著性良好证明回归方程拟合度好,进一步表明实验具备较高的可信度与准确度。

正交实验结果表明最佳试剂配制方法如下:

- (1) 溴酸盐混合液最佳配制方法为 2.81 g 溴酸钾和 30 g 溴化钾, 溶解于 500 ml 水中, 摆匀, 贮存于棕色玻璃瓶。
- (2) 氧化剂的最佳配制方法为吸取 3.0 ml 溴酸盐混合液于棕色磨口试剂瓶中, 加入 100 ml 水, 充分摇匀, 加入 6.0 ml 盐酸溶液 ($c\approx6 \text{ mol/L}$), 于暗处静置 10min, 加入 50 ml 氢氧化钠溶液 ($\rho=400 \text{ g/L}$), 充分摇匀, 待小气泡逸尽再使用。该试剂临用现配, 配制时, 所用试剂、水和室内温度应在 $18^\circ\text{C}\sim30^\circ\text{C}$ 。
- (3) 载流液最佳配制方法为 30% 盐酸和 25% 乙醇, 充分摇匀或超声, 静置 2 h 以上。

5.7.5 标准物质保存

(1) 氨标准贮备溶液

将优级纯氯化铵在 $100^\circ\text{C}\sim105^\circ\text{C}$ 条件下干燥 2 h, 冷却至室温称取 3.1409 g 溶于水中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 定容至标线, 摆匀得到浓度为 1000 mg/L 的氨标准贮备液, 在 4°C 以下密封、避光保存, 2~4 天分析一次, 以分析结果除以配制浓度为回收率, 确定氨标准贮备溶液保存时间, 结果见图 10。

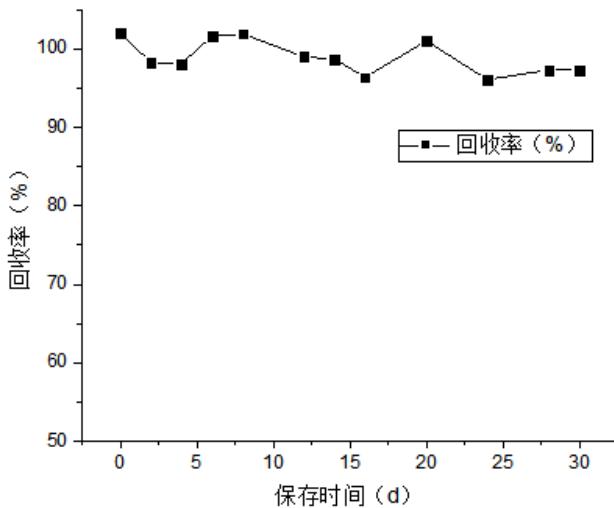


图 10 氨标准贮备溶液回收率随保存时间的变化

由实验结果可知, 氨标准贮备液在 4 °C以下密封避光保存, 保存 30 d 浓度依然保持不低于 96%的回收率, 故推荐氨标准贮备液, 可在 4 °C以下密封、避光保存 30 d。

(2) 氨标准中间液与使用液

配制浓度为 40.0 mg/L 氨标准中间液与浓度为 10 mg/L、2.0 mg/L 的氨标准使用液, 装入具塞比色管中, 4 °C密封避光保存。每隔一定时间分析, 以分析结果除以配制浓度为回收率, 结果如图 11 所示。

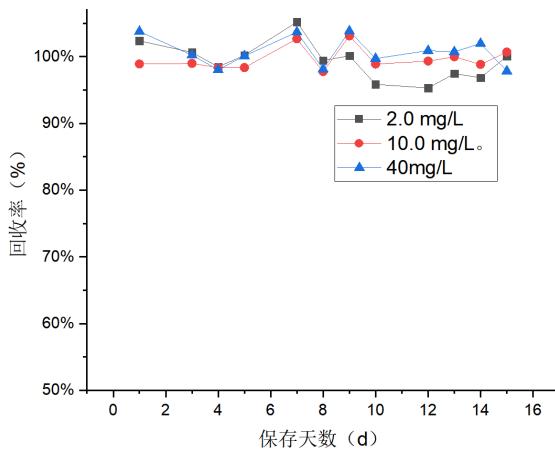


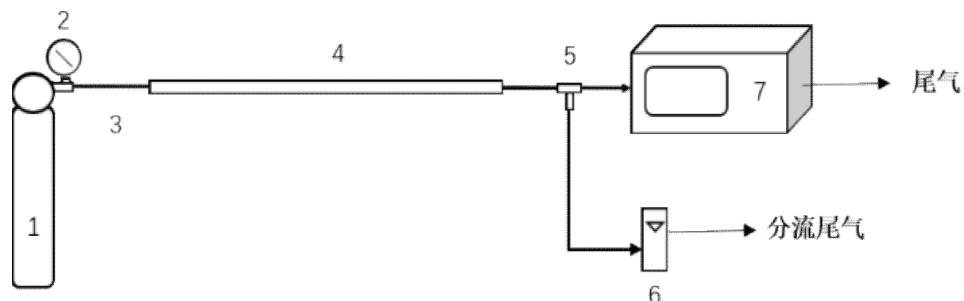
图 11 氨标准中间液与使用液回收率随保存时间的变化

由实验结果可知, 氨标准中间液与标准使用液在 4 °C密封避光条件下, 保存 15 d 浓度依然保持不低于 95%的回收率, 但 7 天后回收率稍有降低, 故推荐氨标准中间液和氨标准使用液, 可在 4 °C以下密封、避光保存 7 d。

5. 7. 6 采样管材质

对于气体的采集, 特别是极性较强的氨, 采样管线是否对目标物有吸附至关重要。采样管材质的筛选, 主要涉及两个部分, 一是采样主管, 二是连接管。

为考察不同材质管线对氨的吸附情况，编制组利用直读式氨气分析仪（芬兰GASMET DX4045便携式傅立叶红外光谱分析仪）通过不同材质的管线检测氨标准气体，考察氨标准气体的回收率，筛选出可用于氨气采集的采样管材质。首先不连接待考察的管线，将氨标准气体通过减压阀和转接头（聚四氟乙烯材质）直接连接分析仪的进样口，打开标准气体阀门，记录分析仪稳定后的读数，以此为基准浓度。然后将氨标准气体钢瓶的减压阀出口与氨气分析仪进样口之间分别用不同材质的管线连接，通过调节标准气体减压阀分压、转子流量计分流出口流量以保证氨气进入仪器的流量稳定，测试流程示意图见图12。打开标准气体阀门后，每隔0.5min记录氨气分析仪的读数，直至读数稳定。



1.氨标准气体；2.减压阀；3.聚氟材质管线；4.不同材质的管线；5.聚四氟乙烯三通；6.转子流量计；7.氨气分析仪

图 12 管线吸附性测试流路示意图

氨标准气体（浓度为 15.2 mg/m^3 ）通过减压阀和转接头（聚四氟乙烯）直接连到氨气分析仪（未连接待考察的管线），分析仪稳定后的读数为 15.0 mg/m^3 。将长度约3 m的不锈钢管（316L）、钛合金管、聚四氟乙烯管与长度约1.5 m硅胶管（使用3m长的硅胶管，仪器读数长时间为0）分别作为标准气体与氨气分析仪进样口的连接管线，打开标气阀门后，分析仪每0.5分钟的读数与未连考察管线时仪器稳定后的读数对比，计算回收率，结果见图13。氨气分析仪采样泵流量为 1.0 L/min 。

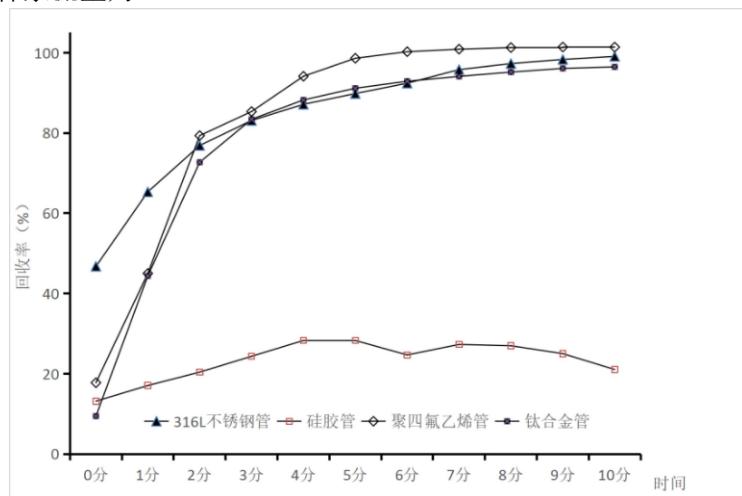


图 13 不同材质管线吸附效果对比

由图可知，相同浓度的氨标准气体、相同长度的管线（硅胶管除外）、相同的流量通入分析仪后，连接聚四氟乙烯管、316L不锈钢管和钛合金管的仪器读数迅速上升，约5 min后

趋于平衡,回收率分别达100%、98%和96%,使用长度约3 m的硅胶管,仪器长时间读数为0,使用长度约1.5 m的硅胶管,仪器读数最高回收率仅为28%。结果表明,聚四氟乙烯管、316L不锈钢管和钛合金对氨气的吸附较小,硅胶管对氨气具有很强的吸附。

因此,在废气采样过程中,氨气采样管的材质宜选择聚不锈钢、钛合金或聚四氟乙烯管,采集氨气的连接管宜选择聚四氟乙烯材质,采样过程应避免氨气与硅胶管直接接触,以降低采样管材质对氨气的吸附,减小因吸附造成的氨气测定结果的偏差。

5.8 仪器和设备

5.8.1 采样仪器和设备

空气采样器:流量0.1 L/min ~ 1.0 L/min,其他性能和技术指标应符合HJ/T 375规定。

固定污染源有组织排放废气氨采样装置:采样管为316 L不锈钢或钛合金等不与目标物反应的材质,内壁应进行防吸附处理。采样管前端为金属滤芯,后端为温度控制装置及烟气出口,采样管主体至后端烟气出口可加热至180 °C以上。

烟气采样器:流量0.1 L/min ~ 1.0 L/min,其他性能和技术指标应符合HJ/T 47规定。

吸收瓶I:25 ml棕色冲击式或多孔玻板吸收瓶,吸收瓶阻力应符合HJ 194的要求。

吸收瓶II:75 ml棕色冲击式或多孔玻板吸收瓶,吸收瓶阻力应符合GB/T 16157的要求。

连接管:聚四氟乙烯材质(PTFE)等不吸附氨或不与氨反应的材质。

冷藏箱:密封性良好,可保持内部温度4 °C以下。

5.8.2 分析仪器

气相分子吸收光谱仪:配备氘灯或锌(Zn)空心阴极灯、气—液分离装置,宜具备自动进样器、自动稀释器等配置。

5.8.3 其他设备

电子天平:感量0.1mg,主要用于实验室配制标准溶液。

纯水机或其他纯水器:提供实验室氨分析用的无氨水。

具塞比色管:25ml、50 ml。

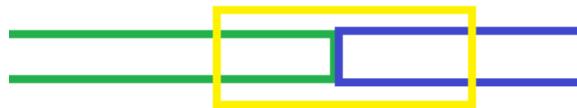
一般实验室常用的仪器和设备。

5.9 样品

5.9.1 采样前准备

吸收瓶:环境空气和无组织排放监控点空气采样使用1个冲击式或多孔玻板吸收瓶(管),固定污染源废气采样使用2个冲击式或多孔玻板吸收瓶(管)串联,吸收瓶材质为棕色硼硅玻璃。每支吸收瓶采样前应进行阻力及气密性检查,并清洗至仪器空白低于检出限。

连接管:根据实际操作的可行性,推荐使用软管内嵌聚四氟乙烯管的组合方式,作为连接采样器和吸收瓶的连接管线。这种方式的流路是聚四氟乙烯材质,软管(如硅胶管)外套在接口处,仅起辅助密封作用,不能与样品气接触,见示意图14。



绿色表示聚四氟乙烯管，蓝色表示玻璃管，黄色表示软管（硅胶管）

图 14 流路连接示意图

5.9.2 采样器流量校准

空气和废气采样前需对采样器的状态进行确认，对采样流量、温度等参数进行校准确认。关于环境空气和固定污染源废气的相关要求，按照HJ 194、HJ/T 373、HJ/T 375、HJ/T 397 和GB/T 16157相关要求执行。

5.9.3 样品的采集

在开展环境空气和无组织排放监控点空气样品采样前，应对天气、风速、风向、监测点位等信息有初步了解。在开展固定污染源废气样品采集前，应对工艺流程、排放点位、排放的污染物种类、目标化合物的浓度、样品的温湿度等信息有初步的了解。

环境空气布点及采样应符合 HJ 664 和 HJ 194 中的相关规定，无组织排放监控点空气布点及采样应符合 HJ/T 55 中的相关规定，固定污染源废气布点和采样应符合 HJ/T 397 和 GB/T 16157 的相关规定。

环境空气和无组织排放监控点空气采样系统由吸收瓶、连接管、干燥器及空气采样器组成。固定污染源废气采样系统由采样管、连接管、干燥管和气体采样泵等部件组成。采样前，应进行气密性检查和流量校准。

5.9.3.1 采样流量研究

现有环境空气和废气中氨的监测方法，大部分使用 0.5 L/min~1.0 L/min 采样流量(见表 15)，编制组使用浓度为 80.2 mg/m³ 氨标准气体，以 0.5 L/min、1.0 L/min、1.5 L/min 的流量进行氨采样吸收效率研究（吸收液浓度为 0.01 mol/L 的硫酸溶液），发现在 0.5 L/min~1.0 L/min 采样流量范围，氨的吸收效率基本稳定，达到 90%以上，采样流量为 1.5 L/min 时，吸收效率稍有下降，见图 15。为保持采样方法的连续性，本方法推荐采样流量为 0.5 L/min~1.0 L/min。

表 15 现有氨分析方法采样流量

序号	方法名称及编号	采样流量 (L/min)
1	环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法 (HJ 533-2009)	0.5~1.0
2	环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法 (HJ 534-2009)	0.5~1.0
3	环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法 (HJ 1076-2019)	0.5
4	空气质量 氨的测定 离子选择电极法 (GB/T 14669-93)	1.0

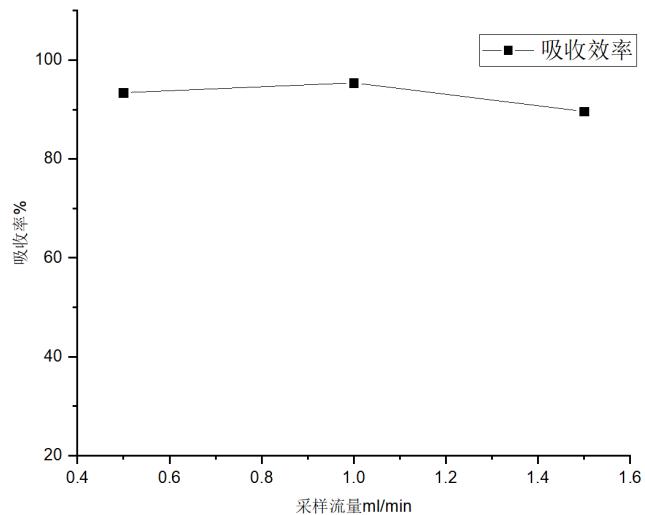


图 15 采样流量对吸收效率影响

5.9.3.2 样品浓度对吸收效率影响研究

为模拟环境空气采样, 编制组固定采样流量 0.5 L/min、使用 20 ml 吸收液 (浓度为 0.01 mol/L 的硫酸溶液)、采样时间 60 min, 采集浓度为 0.8 mg/m³、2.7 mg/m³、3.4 mg/m³、5.6 mg/m³ 的氨标准气体, 考察 0.5 L/min 的采样条件对低浓度氨气的吸收效率, 结果见图 16。

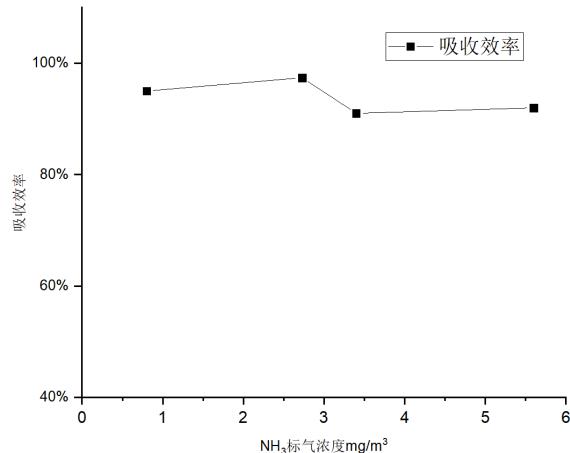


图 16 低浓度氨标气对吸收效率影响

结果表明, 在氨标准气体浓度较低情况下, 吸收液对氨的吸收效率达到 90% 以上, 满足方法要求。

为模拟固定污染源废气采样, 编制组使用浓度为 3.4 mg/m³、5.6 mg/m³、25.5 mg/m³、80.2 mg/m³、102 mg/m³ 的氨标准气体, 吸收液体积为 40 ml (浓度为 0.01 mol/L 的硫酸溶液), 采样流量为 0.5 L/min, 采样时间 1h, 研究标准气体浓度对吸收效率的影响, 结果见图 17。

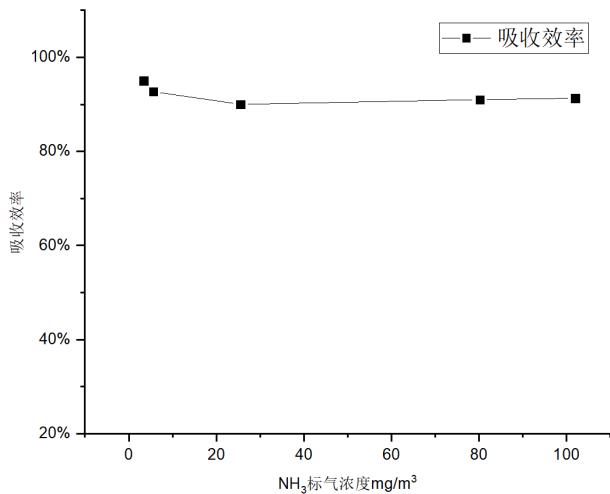


图 17 高浓度标气对吸收效率影响

结果表明，在氨标准气体浓度较高情况下，吸收液对氨的吸收效率超 90%，满足方法要求。

5.9.3.3 采样温度研究

环境空气和无组织排放监控点空气在常温条件下采样。

为确定固定污染源废气合适的采样温度，编制组使用四台配置不锈钢全程加热采样杆和加热管（内部连接管为聚四氟乙烯，外套加热带）的傅立叶变化红外分析仪（仪器型号：红谱FT 1800），在不同温度下，同时监测某协同处置危险废物和生活污泥的水泥窑窑尾废气中的氨，研究采样温度对监测氨浓度结果的影响，废气含湿量通过仪器法监测，整个监测期间含湿量为11%~12%。

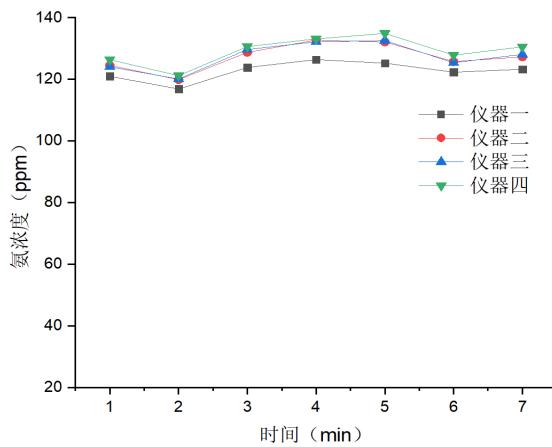


图 18 180°C 采样温度四台仪器监测结果

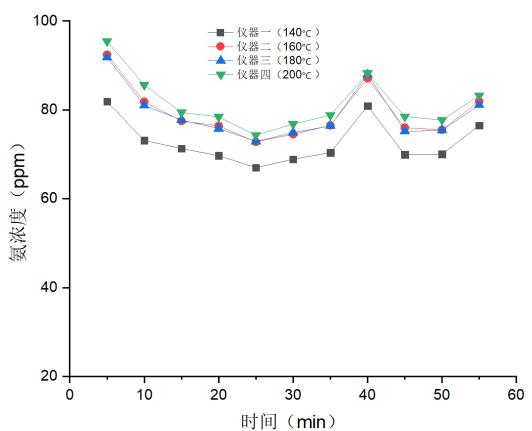


图 19 不同采样温度对结果的影响

在180 °C采样温度下，除仪器一监测结果稍低于其他三台仪器，其余三台仪器监测结果基本相当，且结果变化趋势一致，其中仪器四监测结果稍高于仪器二和仪器三，具体结果见图18。

编制组再将仪器一采样温度设置为140 °C、仪器二设置为160 °C、仪器三设置为180 °C、仪器四设置为200 °C，连续监测一小时，评价每5min监测数据如图19所示。结果表明，采样温度140 °C时，监测结果较明显低于其他三个采样温度，160 °C和180 °C采样温度时监测结果几乎一致，而200 °C的采样温度监测结果稍高于160 °C和180 °C，主要是由于该仪器响应较其他仪器高。因此，采样温度高于160 °C后，废气氨的监测结果不再受温度的影响。编制组考虑到《固定污染源废气 氨和氯化氢的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法》(HJ 1330—2023)和国内测定固定污染源废气中氨的在线仪器法使用的采样温度均为180 °C，所以确定本方法采样温度为全程180 °C。

5.9.3.4 湿度的干扰

为考察湿度对采样的影响，编制组使用艾森环境湿气发生器和气体稀释仪，用浓度为102 mg/m³氨标准气体稀释成含湿量为25%、干气浓度为20 mg/m³的气体，通过具加热保温功能的约50 cm聚四氟乙烯管连接吸收瓶进行模拟采样，聚四氟乙烯管加热温度180 °C，采样流速0.5 L/min，采样时间45min。同时配制20 mg/m³的干燥气体，以同样条件进行模拟采样。

在上述实验的基础上，考察了氨标准气体分别在加湿和未加湿的情况下氨气的回收效率，结果见表16。

表 16 水分对氨气吸收效率的影响

测定次数	氨气回收率 (%)	
	干燥	加湿(含湿率25%)
1	91.6	89.1
2	96.2	91.2
3	94.8	95.1
4	92.6	95.5
5	98.6	94.1
6	94.8	97.2
7	97.1	98.4
平均值	94.7	93.4
相对标准偏差 (%)	3.1	4.4

由上表可知，高湿状态氨气的回收率较干燥状态的回收率略低，相对标准偏差也略高于干燥状态，说明在氨标准气体中加入气态水会对氨的采集效率造成一定的影响，但在采样温度为180 °C时影响较小。

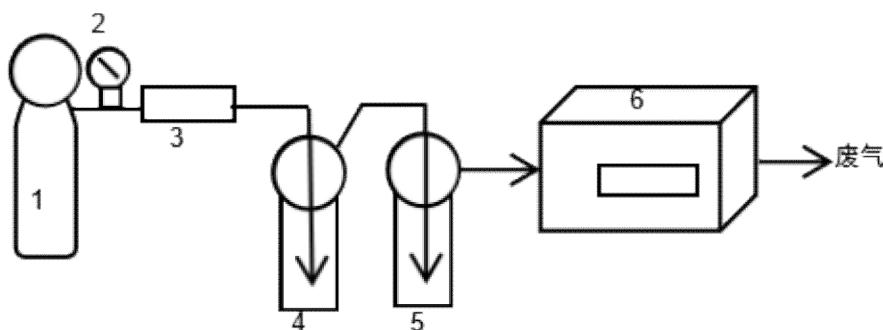
5.9.3.5 穿透实验

(1) 常温穿透实验

为研究在常温采样条件下(实验室温度约25 °C)，使用两个多孔玻板吸收瓶采集样品，是否会发氨穿透，编制组选用不同浓度的氨标准气体开展穿透试验，实验过程如下。

按图20搭建模拟采样流路，分别使用5.0 mg/m³、50 mg/m³和100 mg/m³氨标准气体作为采集气体源，使用0.01 mol/L的稀硫酸溶液作为吸收液，串联二个多孔玻板吸收瓶，调节

减压阀使转子流量计至 0.5 L/min 或 1.0 L/min 的流量, 模拟样品采集 1.0 h, 使用气相分子吸收光谱仪分析两根吸收瓶中吸收液的氨含量, 第二支吸收瓶均未检出氨, 未发生氨穿透, 故编制组建议环境空气使用一支采样瓶采样。实验结果见表 17。



1.氨标准气体; 2.减压阀; 3.流量计; 4, 5.多孔玻板吸收瓶; 6.采样泵

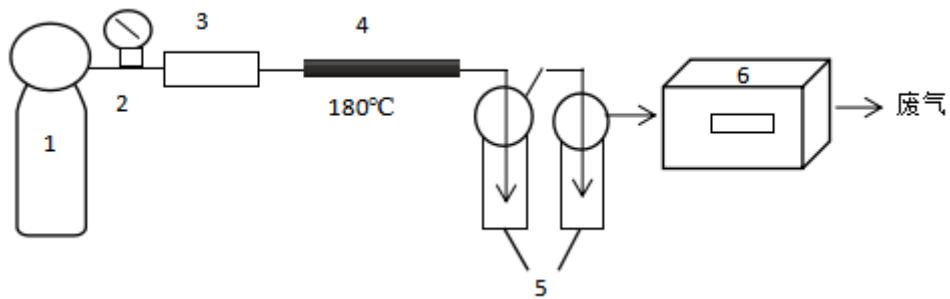
图 20 常温穿透实验仪器设备连接示意图

表 17 常温条件下穿透实验结果

采集频次	吸收液瓶号	吸收液定容体积 (ml)	氨标气浓度 (mg/m ³)	采样流量 (L/min)	采样时间 (h)	折算样品浓度 (mg/m ³)	回收率	实验是否穿透
第1次标样实验	第一根吸收瓶	25	5.0	1.0	1.0	4.8	96.7	否
	第二根吸收瓶					未检出	/	
第2次标样实验	第一根吸收瓶	50	50	0.5	1.0	4.9	98.0	否
	第二根吸收瓶					未检出	/	
第1次标样实验	第一根吸收瓶	50	50	0.5	1.0	50.3	100.7	否
	第二根吸收瓶					未检出	/	
第2次标样实验	第一根吸收瓶	50	100	1.0	1.0	31.3	/	否
	第二根吸收瓶					未检出	/	
第1次标样实验	第一根吸收瓶	50	100	1.0	1.0	97	97	否
	第二根吸收瓶					未检出	/	
第2次标样实验	第一根吸收瓶	50	100	1.0	1.0	95	95	否
	第二根吸收瓶					未检出	/	

(2) 模拟高温环境穿透实验

为研究在高温环境条件下 (环境温度超 30 °C) 采样, 固定污染物废气采样是否会发生氨穿透, 编制组按图 21 搭建模拟采样流路, 使用加热传输管线将氨加热至 180 °C, 串联的两个吸收瓶分别置于 30 °C、40 °C、50 °C、60 °C 水浴锅中, 使用浓度为 100 mg/m³ 的氨标准气, 浓度为 0.01 mol/L 的硫酸溶液作为吸收液, 以 0.5 L/min 的流量, 模拟样品采集 1.0 h, 验证是否会发生氨穿透, 实验结果见表 18。



1.氨标准气体；2.减压阀；3.流量计；4.加热管线；5.多孔玻板吸收瓶；6.采样泵

图 21 模拟高温环境穿透实验仪器设备连接示意图

表18 模拟高温条件下穿透实验结果

试验温度	吸收液瓶号	氨标气浓度 (mg/m ³)	采样流量 (L/min)	采样时间 (h)	折算样品浓度(mg/m ³)	回收率 (%)	实验是否穿透
30°C	第一根吸收瓶	100mg/m ³	0.5	1.0	97.2	97.2	否
	第二根吸收瓶				0.27	0.27	
40°C	第一根吸收瓶	100mg/m ³	0.5		96.3	96.3	否
	第二根吸收瓶				0.35	0.35	
50°C	第一根吸收瓶	100mg/m ³	0.5	1.0	95.8	95.8	否
	第二根吸收瓶				0.40	0.40	
60°C	第一根吸收瓶	100mg/m ³	0.5	1.0	95.6	95.6	否
	第二根吸收瓶				0.42	0.42	

由实验结果可知，在采样管线加热至 180°C 、水浴温度 30 °C~60 °C条件下，串联两支多孔玻板吸收瓶模拟采样，第一支吸收瓶氨回收率在 95.8%~97.2% 之间，第二支吸收瓶中的氨浓度占总量的 0.27%~0.42%，虽然水浴温度越高，第二支吸收瓶中氨浓度略有升高，但远小于样品总量的 10.0%，满足质量控制要求。考虑到在高温环境条件下，吸收液散热慢，逸散速度快，可能导致第一支吸收瓶中的氨损失，编制组建议在环境温度高于 40°C 的情况下，使用冰水浴或其他措施对吸收液进行降温。

5.9.3.6 废气采样设备的选择

编制组根据市场调研情况，选择目前市场上常见的三种类型固定污染源废气氨的采样装置（图 22~图 24），在两家企业开展固定污染源废气中氨的监测，并与 Gasmet Dx4000 进行结果比对，采样温度均设置为 180°C，其中 1h 监测结果见表 19，15 min 监测结果见表 20。

表 19 1h 比对监测结果

企业类型 比对结果	协同处置危险废物的水泥厂		生活垃圾焚烧发电厂		
	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次	
第一组	1#设备监测结果 (mg/m ³)	63.3	42.3	6.28	10.7
	傅立叶红外监测结 果 (mg/m ³)	70.5	59.2	7.30	15.4
	相对误差 (%)	10.2	28.5	14.0	30.5
第二组	2#设备监测结果 (mg/m ³)	73.3	60.2	6.84	14.8
	傅立叶红外监测结 果 (mg/m ³)	70.5	59.2	7.30	15.4
	相对误差 (%)	3.97	1.69	6.30	3.90
第三组	3#设备监测结果 (mg/m ³)	68.5	56.2	6.81	14.6
	傅立叶红外监测结 果 (mg/m ³)	70.9	55.5	7.30	15.4
	相对误差 (%)	3.39	1.26	6.71	5.19

表 20 15min 比对监测结果

企业类型 比对结果	协同处置危险废物的水泥厂		生活垃圾焚烧发电厂		
	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次	
第一组	1#设备监测结果 (mg/m ³)	47.6	49.5	6.28	6.11
	傅立叶红外监测结 果 (mg/m ³)	69.1	69.8	11.7	8.3
	相对误差 (%)	31.1	29.1	46.3	26.4
第二组	2#设备监测结果 (mg/m ³)	66.0	64.3	11.1	7.54
	傅立叶红外监测结 果 (mg/m ³)	69.1	69.8	11.7	8.30
	相对误差 (%)	4.49	7.88	5.13	9.16
第三组	3#设备监测结果 (mg/m ³)	59.9	66.9	9.86	7.56
	傅立叶红外监测结 果 (mg/m ³)	60.8	70.4	10.2	8.51
	相对误差 (%)	1.48	1.28	3.33	11.2

通过比对试验发现, 1#固定污染源废气氨采样设备与傅立叶红外 1 小时比对监测结果相对误差范围为 10.2%~30.5%, 平均相对误差为 20.8%, 15min 相对误差范围为 26.4%~46.3%, 平均相对误差 33.2%; 2#固定污染源废气氨采样设备与傅立叶红外 1 小时比对监测结果相对误差范围为 1.69%~6.30%, 平均相对误差为 3.96%, 15min 相对误差范围为 4.49%~9.16%, 平均相对误差为 6.67%; 3#固定污染源废气氨分流采样设备与傅立叶红外 1 小时比对监测结果相对误差范围为 1.26%~6.71%, 平均相对误差为 4.14%, 15min 相对误差范围为

1.48%~11.2%，平均相对误差为 5.34%。由此可见，2#设备和3#设备与傅立叶红外监测结果较为接近，相对误差较小，适合作为固定污染源废气氨采样设备。但由于3#固定污染源废气氨分流采样设备构造较为复杂，体积大，对采样平台要求高，且价格较昂贵，相较于3#设备，2#固定污染源废气氨采样设备构造简单，对采样平台要求不高，成本低。所以编制组最终选用2#设备作为该标准的固定污染源废气氨的采样设备。由于2#设备和3#设备实验结果均较满意，生产厂家已将产品商品化，进行销售。

经分析，1#设备主要使用的是国产傅立叶红外采样部件，设计采集流量一般为2 L/min，而实际采样流量为0.5 L/min，废气在采样管中流速慢，滞留吸附强，2#设备将使用316 L不锈钢材质，采样管内径为3 mm，废气在采样管中流速快，吸附小，3#设备主管使用大流量采样，管壁对氨的吸附平衡速度快，氨采样损失小，然后再从主管中分流一小部分废气使用吸收液吸收。所以二者对氨的吸附作用小，更适合有组织废气氨的样品采集。

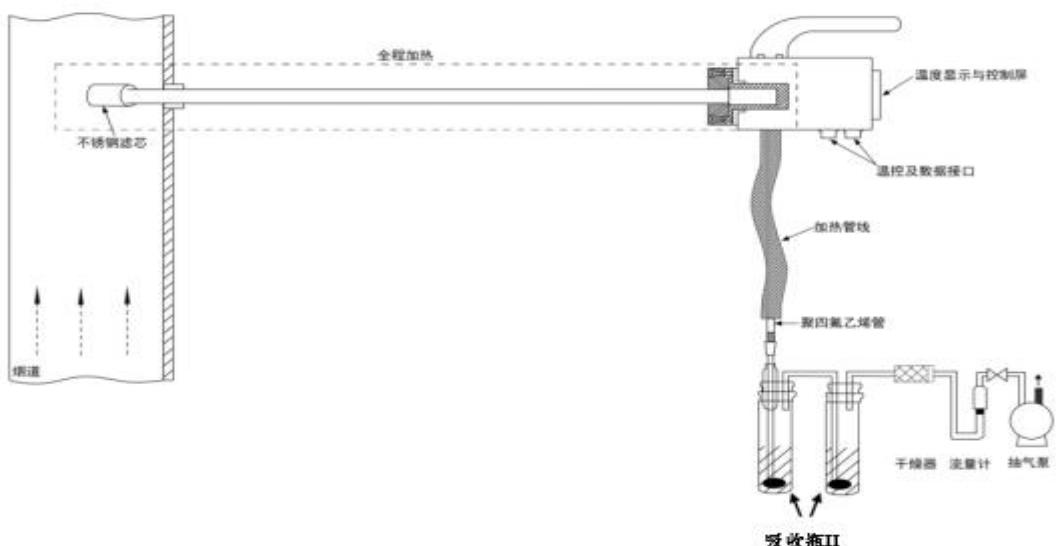


图 22 具伴热管固定污染源废气氨采样装置示意图（1#设备）

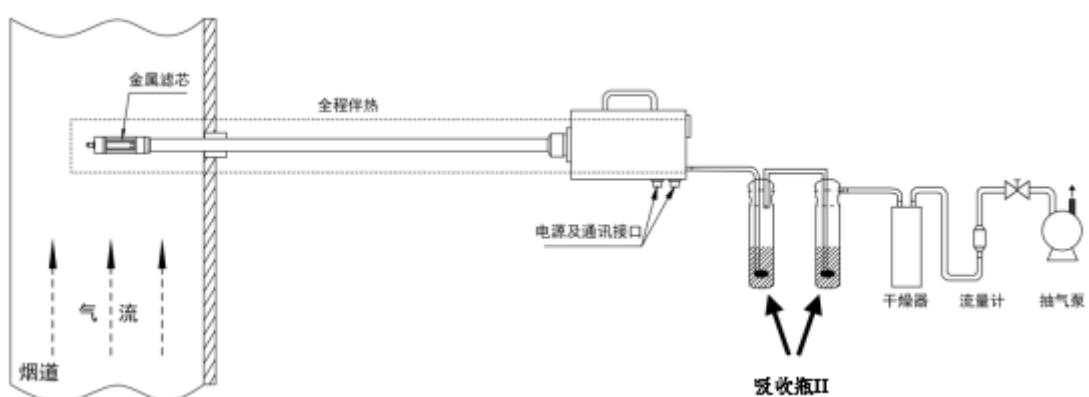


图 23 固定污染源有组织排放废气氨采样装置示意图（2#设备）

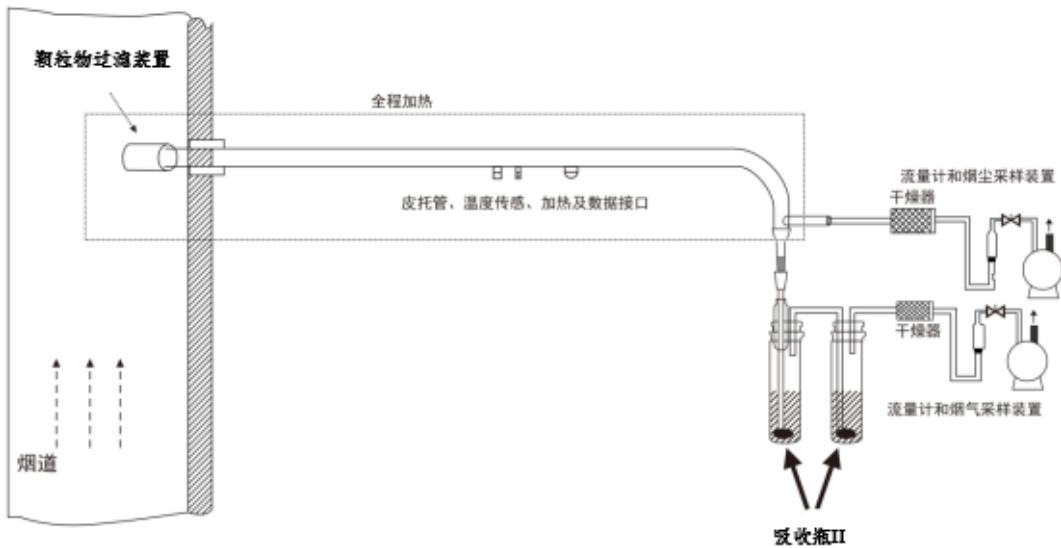


图 24 固定污染源废气氨分流采样示意图（3#设备）

5.9.3.7 采样步骤

（1）环境空气和无组织排放监控点空气采样

环境空气布点及采样按照HJ 664和HJ 194的相关规定执行，无组织排放监控点空气布点及采样按照HJ/T 55中的相关规定执行。

采样时，将1支25 ml冲击式或多孔玻板吸收瓶连接到空气采样器，气密性检查合格后，装入20 ml浓度为0.01 mol/L的硫酸吸收液，以0.5 L/min~1.0 L/min的采样流量，连续采样不少于45min。采样前后流量相对误差应在5%以内。开启采样同时记录气温、气压、风速、风向等相关参数数据。采样结束后关闭采样器，断开吸收瓶，立即密封吸收瓶进气口、出气口和吸收瓶瓶口，贴好样品标签。

（2）固定污染源有组织排放废气采样

固定污染源有组织排放废气布点、采样按照GB/T 16157和HJ/T 397的相关规定执行，采样装置见示意图23。

采样时，将固定污染源废气氨采样设备出口串联两支冲击式或多孔玻板吸收瓶，第二支吸收瓶连接烟气采样器，气密性检查合格后，吸收瓶各装入40 ml吸收液，开启烟气采样器，以0.5 L/min~1.0 L/min的流量采样，连续采集1 h。若目标化合物浓度较高，可适当缩短采样时间，在1 h内以等时间间隔采集3个~4个样品。烟气采样器采样前后流量相对误差应在5%以内。采样过程采样管全程加热至180°C。若环境温度高于40°C，使用冰水浴或其他降温措施，将吸收液降温至40°C以下。开启采样同时记录废气的温度、压力、含湿量等相关参数数据。

采样结束后断开吸收瓶，关闭采样器，立即密封吸收瓶进气口、出气口和吸收瓶瓶口，贴好样品标签。

5.9.3.8 全程序空白的采集

每批次样品至少带 1 组全程序空白。样品采集的同时，将同批次内装 20 ml 吸收液的 1 支吸收瓶或同批次内装 40 ml 吸收液的 2 支吸收瓶串联置于采样现场，打开吸收瓶两端，不与采样器连接，打开后立即密封，采样结束后按照与样品相同的条件带回实验室。

5.9.3.9 样品运输和保存

(1) 样品运输

样品采集后，在确保吸收瓶所有进气口和出气口密封的情况下，将样品直立置于清洁容器内，运输过程应避免样品倾倒或倒置，4 °C以下避光保存。

(2) 环境空气与无组织排放监控点空气样品保存时间

分别在某事业单位周边采集环境空气样品、在某垃圾焚烧厂和某协同处置危险废物的水泥厂厂界分别采集无组织排放监控点空气样品，分别装入具塞比色管中，由于样品浓度较低，进行基体加标后 4 °C密封避光保存，每隔一定时间分析 1 次，以分析结果除以初始加标后浓度为回收率，结果如图 25 所示。环境空气加标样品初始分析浓度为 0.091 mg/L，无组织排放监控点空气样品初始分析浓度分别为 0.137 mg/L 和 0.199 mg/L。

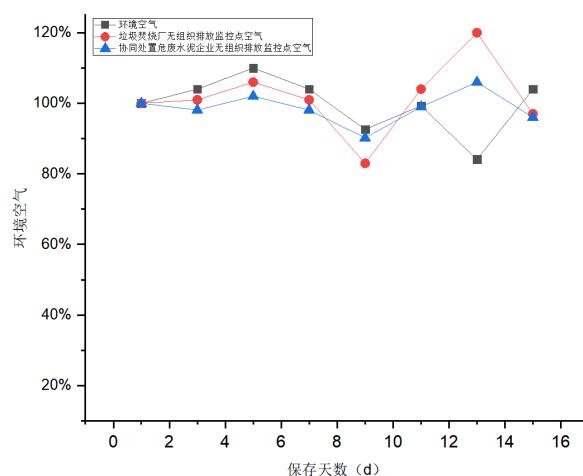


图 25 环境空气与无组织排放监控点空气样品保存浓度变化

由实验结果可知，环境空气与无组织排放监控点空气样品在 4 °C以下密封避光保存条件下，保存 7 d 以上浓度依然保持不低于 95%的回收率，随后分析结果存在较大波动，因此将环境空气与无组织排放监控点空气样品保存时间统一为 7 d。

(3) 有组织排放废气样品保存时间

以初始分析结果分别为 197 mg/L、5.89 mg/L、1.60 mg/L 的某协同处置污泥的水泥窑尾废气、某垃圾焚烧炉废气和某发电锅炉废气采集的实际样品，装入具塞比色管中，4 °C密封避光保存。每隔一定时间分析，以分析结果除以初始浓度为回收率，结果如图 26 所示。

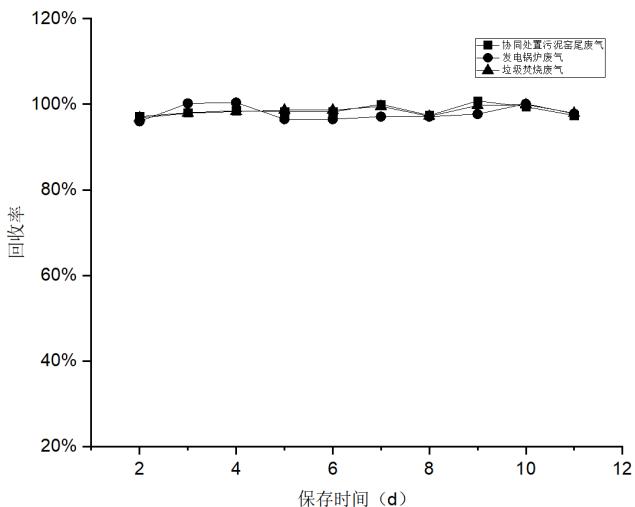


图 26 有组织废气样品保存浓度变化

由实验结果可知, 固定污染源有组织废气样品在 4 °C以下避光密封冷藏条件下, 保存 7 d 以上浓度依然保持不低于 95%的回收率。考虑到涉及氨排放的污染源种类较多, 且成分并不相同, 保存时间可能有所差异, 因此将样品保存时间统一为 7 d。

5.9.3.10 结论

通过影响样品采集与保存条件的一系列实验, 确定样品采集最优方法:

环境空气和无组织排放监控点空气: 使用空气采样器、棕色冲击式或多孔玻板吸收瓶、浓度为 0.01 mol/L 的稀硫酸吸收液 20 ml, 以 0.5 L/min~1.0 L/min 的采样流量、连续采样不少于 45min, 样品在 4 °C以下避光密封保存, 7 d 内完成分析。

固定污染源有组织排放废气: 使用固定污染源有组织排放废气氨采样装置, 串联两支棕色冲击式或多孔玻板吸收瓶、用浓度为 0.01 mol/L 的稀硫酸吸收液 40 ml, 以 0.5 L/min~1.0 L/min 的采样流量, 连续采集 1 h。若目标化合物浓度较高, 可适当缩短采样时间, 在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。采样过程采样管全程加热至 180 °C。样品在 4 °C以下避光保存, 7 d 内完成分析。废气采样管使用 316 L 不锈钢或钛合金材质, 连接管使用聚四氟乙烯等不吸附目标物的材质。

样品采集前, 应进行气密性检查, 检查合格后才能进行样品采集, 采样前后采样流量相对误差应在 5% 以内。

5.10 试样制备

5.10.1 环境空气和无组织排放监控点空气试样制备

将样品溶液移入 25 ml 具塞比色管中, 用少量同批次吸收液洗涤吸收瓶内壁 (包括吸收瓶的进气管及出气管内壁), 洗涤液并入比色管, 用吸收液定容至 25 ml 标线, 摆匀待测。

5.10.2 固定污染源有组织排放废气试样的制备

将样品溶液分别移入两支 50 ml 具塞比色管中, 用适量同批次吸收液充分洗涤吸收瓶内壁 (包括吸收瓶的进气管及出气管内壁), 洗涤液并入具塞比色管, 定容至 50 ml。

存在干扰的样品, 可选用以下 2 种方式消除干扰:

a) 酸性乙醇加热法：样品中亚硝酸盐（ NO_2^- ）对分析产生明显干扰时，可将具塞比色管中混匀后的样品，在酸性条件下（pH值≤2）加入4 ml无水乙醇（6.3），80 °C以上水浴加热3 min～5 min，冷却后用实验用水补足至原体积后待测。

b) 酸性加热法：样品中 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、甲醛、丙酮、三甲胺等对测定产生干扰时，将具塞比色管中混匀后的样品转入烧杯，在酸性条件下（pH值≤2）加热煮沸5 min～10 min，冷却后用实验用水补足至原体积后待测。

5.10.3 实验室空白试样的制备

在实验室内，取同批次、装有相同体积吸收液的吸收瓶，按照样品制备相同的步骤制备实验室空白试样。

5.10.4 全程序空白试样的制备

将全程序空白样品（5.9.3.8）按照5.10.1或5.10.2相同步骤制备全程序空白试样。

5.11 分析步骤

5.11.1 仪器参考条件

不同的仪器型号有不同的参数设置，本标准针对氘灯光源和锌（Zn）空心阴极灯光源推荐了仪器参考条件，可根据实际情况进行最优化设置。按照仪器说明书连接气相分子吸收光谱仪的管路和线路，开启仪器预热，按表21（或参考仪器说明书）设置仪器参考条件。将实验用水接入气相分子吸收光谱仪的稀释液接口，载流液接入载流液接口，氧化剂接入氧化剂接口，待吸光度基线稳定（1 min内基线漂移不超过±0.0005）后开始测定。

表 21 仪器参考条件

项目	技术指标	
光源	氘灯	锌（Zn）空心阴极灯
载气	氮气	
载气流量	0.1 L/min～0.2 L/min	
气源输出压力	0.3 MPa～0.4 MPa	
测量方式	峰高/峰面积	
工作波长	214.7 nm	213.9 nm

仪器工作波长、灯电流、负高压厂家设定不可更改。

气源输出压力和仪器载气流量设置不可超过给定的参考范围，否则易造成仪器故障，在给定的范围内可调。

实验以氘灯或锌（Zn）空心阴极灯为光源、氮气为载气的仪器设备做标准曲线，载气流量在0.1 L/min～0.2 L/min时，标准曲线的线性均满足要求。

5.11.2 标准曲线的建立

（1）手工配制标准曲线的建立

分别移取0.00 ml、1.00 ml、4.00 ml、8.00 ml、16.0 ml、20.0 ml氨标准使用液 I (10.0 mg/L) 于100 ml容量瓶中, 用水定容至标线, 摆匀。此标准曲线系列质量浓度分别为0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L、2.00 mg/L, 可根据样品的实际情况适当调整标准曲线系列范围。按照仪器参考条件, 从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以标准曲线系列的质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 以其对应的吸光度为纵坐标, 建立标准曲线。

(2) 自动稀释标准曲线的建立

使用浓度为 2.0 mg/L 的氨标准使用液, 放置于自动进样器的进样盘上。按 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的浓度顺序设置标准曲线系列, 可根据样品的实际情况适当调整标准曲线系列范围。按照仪器参考条件启动测试, 仪器自动稀释得到标准曲线系列不同浓度溶液, 并分别测定其吸光度。以质量浓度为横坐标, 以其对应的吸光度为纵坐标, 建立标准曲线。

编制组用氨标准物质, 使用仪器自动稀释功能建立标准曲线, 相关系数 >0.999 , 结果见表 22。

表 22 氨标准曲线

序号	仪器1 (锌空心阴极灯光源)		仪器2 (氘灯光源)	
	浓度 (mg/L)	吸光度	浓度 (mg/L)	吸光度
1	实验室空白	0.0087	实验室空白	0.0025
2	0.10	0.0131	0.10	0.0104
3	0.20	0.0244	0.20	0.0202
4	0.50	0.0600	0.50	0.0496
5	1.00	0.1184	1.00	0.097
6	2.00	0.2352	2.00	0.1918
曲线方程	$y=0.1154x+0.0036$		$y=0.0951x+0.0017$	
相关系数	$r=0.9997$		$r=0.9999$	

5.11.3 线性范围

取氨标准溶液, 以试剂最佳配比, 建立标准曲线, 北裕GMA 3376 (锌空心阴极灯光源)、安杰AJ3700 (氘灯光源) 的标准曲线拐点如图27所示。

实验结果表明, 两台气相分子吸收光谱仪出现标准曲线拐点分别是在氨标准溶液浓度为 5.0 mg/L 和 12.0 mg/L 附近, 考虑到各实验室地域差异、条件差异、使用的试剂情况差异, 以及去除还原性干扰物质的需要, 确定标准曲线最高浓度点为 2.00 mg/L。根据设备情况经验证后各实验室可适当扩大标准曲线浓度最高点。

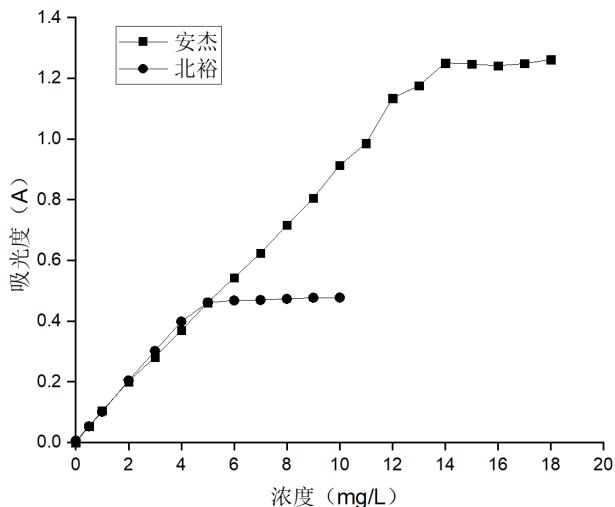


图 27 标准曲线线性范围

5.11.4 试样的测定

按照与标准曲线建立相同的分析条件, 测定试样。若试样中氨的浓度超出标准曲线范围, 则用吸收液或无氨水将试样稀释至适宜浓度, 记录稀释倍数, 测定后根据结果计算样品中氨浓度。

编制组开展了电力、水泥、玻璃、钢铁、制药及垃圾焚烧等行业固定污染源废气和无组织排放监控点空气监测, 其中氨浓度最高的水泥协同处置污泥废气中氨的浓度最大超过195 mg/m³, 分析3个平行样品, 相对标准偏差小于5.0%。由于氨易溶于稀硫酸吸收液, 现有空气和废气中氨很难使得吸收液饱和。因此, 本标准未对氨的上限浓度进行适用性限定。

5.11.5 方法性能指标

编制组根据实验研究确定的方法条件和参数, 进行了方法性能指标的测定。

5.11.5.1 检出限、测定下限

由于空白试验未检出目标物, 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 的相关规定, 连续分析7个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算其标准偏差 S 。用公式: $MDL = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ (连续分析7个样品, 在99%的置信区间, $t_{(6, 0.99)} = 3.143$) 进行计算。其中: $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值; n 为重复分析的样品数。测定下限为4倍检出限。

编制组将浓度为0.83 mg/m³氨标准气分别稀释至0.08 mg/m³和0.12 mg/m³, 经吸收液吸收进行测定, 分别计算环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气检出限和检测下限。

环境空气和无组织排放监控点空气采样体积22.5 L、吸收液定容体积25 ml, 固定污染源废气采样体积30.0 L、吸收液定容体积50 ml。从表中数据可知, 被分析物样品浓度为3~5倍检出限, 符合HJ 168-2020的相关规定。检出限、测定下限相关数据见表23及表24。

表 23 环境空气和无组织排放监控点空气检出限、测定下限测试结果

项目	测试结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
仪器测试值 (mg/L)	0.0573	0.0522	0.0583	0.0573	0.0512	0.0634	0.0675
吸收液定容体积 (ml)	25	25	25	25	25	25	25
采样体积 (L)	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
气体样品浓度 (mg/m ³)	0.0637	0.0580	0.0648	0.0637	0.0569	0.0704	0.0750
平均值 \bar{X} (mg/m ³)	0.0646						
标准偏差 S (mg/m ³)	0.00642						
t 值	3.143						
检出限 (mg/m ³)	0.02						
测定下限 (mg/m ³)	0.08						

表 24 固定污染源废气检出限、测定下限测试结果

项目	测试结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
仪器测试值 (mg/L)	0.0742	0.064	0.0722	0.066	0.0762	0.068	0.064
吸收液定容体积 (ml)	50	50	50	50	50	50	50
采样体积 (L)	30	30	30	30	30	30	30
气体样品浓度 (mg/m ³)	0.124	0.107	0.120	0.110	0.127	0.113	0.107
平均值 \bar{X} (mg/m ³)	0.115						
标准偏差 S (mg/m ³)	0.0083						
t 值	3.14						
检出限 (mg/m ³)	0.03						
测定下限 (mg/m ³)	0.12						

5.11.5.2 精密度

环境空气和无组织排放监控点空气精密度测试。使用佛山市科的气体化工有限公司生产的浓度为0.20 mg/m³、1.40 mg/m³、3.91mg/m³的氨标准气，按照环境空气和无组织排放监控点空气采集方法模拟采样，使用20ml吸收液吸收氨标准气体并定容至25ml，每种浓度标准气体制备6份吸收液样品并测试。另外，标准编制组采集了某垃圾焚烧厂无组织排放监控点空气样品，重复测定6次。具体结果见表25。结果显示标准气体和实际样品，6次测定值的相对标准偏差在2.1 %~3.1 %之间。

表 25 环境空气和无组织排放监控点空气精密度测试结果

平行号	有证标准气体1	有证标准气体2	有证标准气体3	某垃圾焚烧厂无组织排放监控点空气样品 (mg/m ³)	
	低浓度	中浓度	高浓度		
测定结果 (mg/m ³)	1	0.186	1.33	4.02	0.30
	2	0.183	1.25	3.81	0.28
	3	0.172	1.31	3.76	0.28
	4	0.180	1.29	3.73	0.29
	5	0.181	1.28	3.73	0.28
	6	0.178	1.28	3.79	0.29
	平均值 \bar{X} (mg/m ³)	0.180	1.29	3.81	0.29
标准偏差 S (mg/m ³)		0.0047	0.028	0.11	0.009
相对标准偏差 RSD (%)		2.6	2.1	2.9	3.1

固定污染源有组织排放废气精密度测试。使用佛山市科的气体化工有限公司生产的浓度为 3.91mg/m³、7.97 mg/m³、17.6mg/m³ 的氨标准气，按照固定污染源有组织排放废气采集方法模拟采样，使用 40ml 吸收液吸收氨标准气体并定容至 50ml，每种浓度标准气制备 6 份吸收液样品并测试。另外，标准编制组采集了某电路板厂固定源废气氨样品，重复测定 6 次。具体结果见表 26。结果显示标准气体和实际样品，6 次测定值的相对标准偏差在 0.5%~2.9 % 之间。

表 26 固定污染源有组织排放废气方法精密度测试结果

平行号	有证标准气体1	有证标准气体2	有证标准气体3	某电路板厂固定源废气氨样品 (mg/m ³)	
	低浓度	中浓度	高浓度		
测定结果	1	3.76	7.30	16.3	1.38
	2	3.80	7.30	16.6	1.38
	3	3.76	7.77	16.6	1.34
	4	3.77	7.80	16.4	1.41
	5	3.80	7.66	16.5	1.37
	6	3.78	7.52	16.4	1.37
	平均值 \bar{X} (mg/m ³)	3.78	7.56	16.5	1.37
标准偏差 S (mg/m ³)		0.018	0.22	0.10	0.025
相对标准偏差 RSD (%)		0.5	2.9	0.6	1.8

5.11.5.3 正确度

(1) 标准气体

环境空气和无组织排放监控点空气正确度测试。样品制备方法与精密度测试相同。测试结果见表27。6次测定结果的相对误差在2.6 %~10.0 %之间。

表 27 标准气体精密度测试结果

平行号	有证标准气体1			有证标准气体2	有证标准气体3
	低浓度	中浓度	高浓度		
测定结果	1	0.19	1.33	4.02	
	2	0.18	1.25	3.81	
	3	0.17	1.31	3.76	
	4	0.18	1.29	3.73	
	5	0.18	1.28	3.73	
	6	0.18	1.28	3.79	
平均值 \bar{X} (mg/m ³)		0.18	1.29	3.81	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.20	1.40	3.91	
相对误差REi(%)		10.0	7.9	2.6	

固定污染源有组织排放废气正确度测试。样品配制方法与精密度测试相同，测定结果见表28。6次测定结果的相对误差在3.3 %~6.3 %之间。

表 28 标准气体测试结果

平行号	有证标准样品1			有证标准样品2	有证标准样品3
	低浓度	中浓度	高浓度		
测定结果	1	3.76	7.30	16.3	
	2	3.80	7.30	16.6	
	3	3.76	7.77	16.6	
	4	3.77	7.80	16.4	
	5	3.80	7.66	16.5	
	6	3.78	7.52	16.4	
平均值 \bar{X} (mg/m ³)		3.78	7.56	16.5	
标准偏差 S (mg/m ³)		3.91	7.97	17.6	
相对误差REi(%)		3.3	5.1	6.3	

(2) 实际样品加标回收率

编制组分别对某垃圾焚烧厂无组织排放监控点空气和某电路板厂固定源有组织排放废气实际样品进行加标测定，其中无组织排放监控点空气样品加标回收率分别为 104 %和 100 %，固定源有组织废气样品加标回收率分别为 98.8 %和 98.5 %，详见表 29。

表 29 实际样品加标测试结果

平行号	某垃圾焚烧厂无组织排放监控点空气			某电路板厂固定源废气		
	样品	加标1	加标2	样品	加标1	加标2
仪器测定结果 (mg/m ³)	1	0.30	0.52	0.85	1.38	3.05
	2	0.28	0.53	0.85	1.38	3.00
	3	0.28	0.52	0.84	1.34	3.05
	4	0.29	0.52	0.86	1.41	3.01
	5	0.28	0.50	0.86	1.37	3.02
	6	0.29	0.52	0.87	1.37	3.02
	平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/m ³)	0.29	0.52	0.85	1.37	3.02
加标量 μ (mg/m ³)		/	0.22	0.56	/	1.67
加标回收率 P (%)		/	104	100	/	98.8
						98.5

5.12 结果计算与表示

5.12.1 结果计算

5.12.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气

环境空气和无组织排放监控点空气中氨的浓度按公式(2)计算。

$$\rho_{NH_3} = \frac{\rho}{V} \times V_s \quad (2)$$

式中: ρ_{NH_3} ——环境空气(无组织排放监控点空气)中氨的浓度, mg/m³;

ρ ——试样中NH₃的浓度, mg/L;

V ——参比状态下采样体积(环境空气)或标准状态(273.15 K, 1013.25 hPa)

下采样体积(无组织排放监控点空气), L;

V_s ——吸收液定容体积, ml。

5.12.1.2 固定污染源有组织排放废气

固定污染源有组织排放废气中氨的浓度按公式(3)计算。

$$\rho_{NH_3} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{V} \times V_s \quad (3)$$

式中: ρ_{NH_3} ——废气中氨的浓度, mg/m³;

ρ_1 ——第一支吸收瓶定容后试样NH₃的浓度, mg/L;

ρ_2 ——第二支吸收瓶定容后试样NH₃的浓度, mg/L;

V ——标准状态(273.15 K, 1013.25 hPa)下采集干烟气的体积, L;

V_s ——吸收液定容体积, ml。

采用公式(2)、(3)计算, 需满足吸收液全程序空白结果低于方法检出限。

5.12.2 结果表示

当监测结果小于1 mg/m³时，小数位数与方法检出限保持一致，当监测结果大于等于1 mg/m³时，保留三位有效数字。

5.13 质量保证与质量控制

5.13.1 空白

根据HJ 194、HJ/T 373和 HJ/T 397 的相关规定，每批次样品应做全程序空白样品，以确定结果的准确性。本标准规定每批样品至少分析1组实验室空白试样和1组全程序空白试样。其测定结果应低于方法检出限，否则应查找原因或重新采集样品。

5.13.2 标准曲线及核查

根据HJ 168的相关规定、安杰科技和上海北裕气相分子吸收光谱仪的仪器说明书、以及《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）相关建议，本标准规定标准曲线的线性相关系数 ≥ 0.999 。每20个或每批次样品（少于20个）应至少测定1个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新建立标准曲线。通过验证实验室标准曲线和中间点浓度测定相对误差汇总数据可以看出，7个验证实验室标准曲线相关系数和中间点浓度测定的相对误差均满足要求。

5.13.3 样品穿透

依据《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）》（HJ/T 373-2007）规定：使用吸收瓶或吸附管系统采样时，吸收或吸附装置应尽可能靠近采样管出口，并采用多级吸收或吸附。当末级吸收或吸附检测结果大于吸收或吸附总量 10%时，应重新设定采样参数进行监测。

本标准规定固定污染源有组织排放废气采样，若第2支吸收瓶中氨含量大于样品总量的10%，则结果无效，应查找原因并重新采集样品。

5.13.4 有证标准样品测定

因环境空气和无组织排放监控点空气采样吸收液定容体积为25ml，只能满足1次样品分析要求，为保证分析结果准确性，本标准规定每批样品至少测定1个有证标准样品。有证标准样品测定值应在其给出的不确定度范围内。

5.13.5 基体加标样品测定

固定污染源有组织排放废气样品可能存在NO₂⁻、SO₃²⁻、S²⁻、甲醛、丙酮、三甲胺等干扰物质，这些干扰物质将消耗氧化剂溴酸盐混合液，可能导致氨不能被有效转化成亚硝酸盐，使测定结果偏低。通过基体加标，可以有效发现干扰物质的存在，并采取干扰消除手段，得到准确的测定数据。根据干扰消除实验，并结合相关标准要求，加标回收率应控制在80%~120%之间。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)要求,新分析方法标准的目标物已有现行环境监测分析方法标准的,应将新方法标准与现行标准进行比对。环境空气和废气中氨气的测定,现行有效的方法为《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533-2009),因此编制组选择与该方法进行方法比对。为使比对的样品均能检出,更好体现方法的可比性,编制组选取某养猪场无组织排放监控点空气和某垃圾焚烧厂固定污染源有组织排放废气,进行方法比对。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 比对过程

2023年11月,标准编制组依据HJ 168的要求,编制了方法比对实验方案,开展方法比对工作。其中纳氏试剂分光光度法使用的吸收液、采样设备、分析方法完全按照方法规定进行,本方法标准使用采样设备、吸收液、试剂、分析仪器及分析条件等,均按照实验获得的最佳要求实施。

6.2.2 比对结论

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录B,采用配对样品t检验判断两种方法的测定结果是否具有显著差异。若双侧检验 $P < \alpha$ (显著性水平) = 0.05,则两种方法的测定结果有显著差异;反之,则两种方法的测定结果没有显著差异。

由计算结果可知,使用本方法和现有标准方法监测某养猪场无组织排放监控点空气,两种方法没有显著差异,而监测的某垃圾焚烧厂有组织废气结果存在显著差异,主要是由于以下两方面原因:①环境空气和无组织排放监控点空气均在常温下采样,所用吸收液和采样器具无明显差别,分析方法均准确,所以监测结果无显著差别。②固定污染源有组织排放废气,由于现有标准方法没有对采样温度进行明确规定,目前采样温度为120°C,而本方法采样温度为180°C,对较高湿度的样品采样效果更佳,从而导致监测结果存在显著差异。

表 30 方法比对结果

实验室编号	某养猪场无组织排放监控点空气			某垃圾焚烧厂有组织废气		
	本方法 (mg/m ³)	HJ 533-2009 (mg/m ³)	P (双侧)	本方法 (mg/m ³)	HJ 533-2009 (mg/m ³)	P (双侧)
1#	1.12	1.05	0.2	1.65	1.46	0.01
2#	1.21	1.03		1.56	1.45	
3#	1.08	1.08		1.51	1.46	
4#	1.17	1.10		1.49	1.47	
5#	1.11	1.09		1.58	1.45	
6#	0.99	1.11		1.52	1.48	
7#	1.11	1.08		1.61	1.47	

7 方法验证

7.1 方法验证方案

2021年3月，标准编制组依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），编制了方法验证方案，召开了开题研讨会并论证了验证方案的可行性，编制组在验证方案的基础上，开展了方法特性研究后，组织7个实验室开展了方法验证工作，后因河南省开封生态环境监测中心实验室装修，该实验室便退出方法验证工作。2022年11月，标准编制组组织召开了标准编制中期技术研讨会。根据专家意见，进一步完善了方法验证实验内容，增加了新疆生产建设兵团生态环境第一监测站作为后续验证单位。

7.1.1 验证实验室和验证人员

选择代表性验证实验室，地域上覆盖南方和北方、东部和西部；层次上覆盖省级站、市级站和第三方监测机构。最终7个验证实验室为：新疆生产建设兵团生态环境第一监测站、江西省生态环境监测中心、江苏省连云港环境监测中心、湖南省益阳生态环境监测中心、广东省梅州生态环境监测站、广东省河源生态环境监测站、苏州市华测检测技术有限公司。参加方法验证的成员均长期从事环境监测工作，具有丰富的方法验证经验。

7.1.2 验证方案

7.1.2.1 实验内容

- (1) 确定方法的检出限及测定下限
- (2) 确定方法精密度
- (3) 确定方法正确度

7.1.2.2 方法检出限及测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A中有关方法检出限的规定，进行方法检出限的测定。

若空白试验中检测出目标物，重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验，计算 n 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

若吸收液空白试验中未检测出目标物，以估计方法检出限的3~5倍含量使用目标物加标，按照样品分析的全部步骤，重复7次吸收液空白加标试验。平行测定7次，计算标准偏差 S 、方法检出限。本方法选择使用低浓度氨标准气体未检出空白加标的方法开展检出限试验。

各验证实验室分别配制浓度为 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$ 的氨气，经未检出目标化合物的吸收液进行吸收加标测定，平行测定7个加标样，分别计算环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气检出限。检出限计算公式为： $MDL = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ （连续分析7个样品，在99%的置信区间， $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ ）。其中： $t_{(n-1, 0.99)}$ 代表置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的t值； n 为重复分析的样品数， S 为 n 次平行测定的标准偏差。测定下限为4倍检出限。

7.1.2.3 方法精密度

（1）环境空气和无组织排放监控点空气

标准编制组使用浓度为 0.20 mg/m^3 、 1.40 mg/m^3 、 3.91 mg/m^3 的氨标准气体，按照环境空气和无组织排放监控点空气采样方法，用 20 ml 吸收液吸收氨标准气体并定容至 25 ml ，每种浓度标准气制备6份样品分配给验证实验室测试。另外，标准编制组采集了三类无组织排放监控点空气样品，分发到7个验证实验室，进行精密度验证实验。

（2）固定污染源有组织排放废气

标准编制组使用浓度为 3.91 mg/m^3 、 7.97 mg/m^3 、 17.6 mg/m^3 的氨标准气体，按照固定污染源有组织排放废气采样方法，用 40 ml 吸收液吸收氨标准气体并定容至 50 ml ，每种浓度标准气制备6份样品分配给验证实验室测试。另外，标准编制组采集了三类固定污染源有组织排放废气样品，分发到7个验证实验室，进行精密度验证实验。

7.1.2.4 方法正确度

按照精密度的验证试验方案，使用标准气体分别制备环境空气（无组织排放监控点空气）和固定污染源有组织排放废气模拟样品，分别平行测定6次，计算平均值、相对误差等各项参数。此外，各验证实验室自行采集了实际样品进行加标样测定，计算加标回收率。

7.2 方法验证过程

7.2.1 方法验证的主要过程

a) 筛选有资质的验证单位，向验证单位提供验证方案、验证样品、标准物质和验证报告格式。验证单位按照方案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

b) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

7.2.2 方法验证数据的取舍

- a) 检出限：考虑到实验室间差异，检出限选取7个实验室测定结果中的最大值。
- b) 以本方法确定的4倍检出限为目标化合物的测定下限。
- c) 标准编制组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。
- d) 方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7.2.3 方法验证结论

精密度验证标准气体和实际样品为编制组统一制备和采集，按照“统一有证标准物质”和“统一实际样品”对各验证实验室的数据进行汇总统计分析；正确度的标准气体为统一制备，按照“统一有证标准物质”对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，实际样品为各验证实验室自行采集，按照“非统一实际样品”对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。

7.2.3.1 方法检出限及测定下限

按照HJ 168-2020的有关规定，按本标准操作步骤及流程，使用低浓度氨标准气体进行7次吸收液空白加标并测定。

环境空气及无组织排放监控点空气采样体积为22.5 L, 吸收液定容体积为25 ml时, 氨的方法检出限为0.02 mg/m³, 测定下限为0.08 mg/m³; 固定污染源有组织排放废气采样体积为30.0 L, 吸收液定容体积为50 ml, 氨的方法检出限为0.04 mg/m³, 测定下限为0.16 mg/m³。

7.2.3.2 方法精密度

7个实验室分别对氨浓度为0.20 mg/m³、1.40 mg/m³、3.91 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 1.1%~6.7%、0.79%~2.5%、0.23%~2.1%;

实验室间相对标准偏差分别为: 1.6%、3.1%、3.2%;

重复性限分别为: 0.02 mg/m³、0.05 mg/m³、0.11 mg/m³;

再现性限分别为: 0.02 mg/m³、0.13 mg/m³、0.36 mg/m³。

7个实验室分别对氨浓度为3.91 mg/m³、7.97 mg/m³、17.6 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 0.42%~2.4%、0.49%~1.7%、0.25%~1.5%;

实验室间相对标准偏差分别为: 2.2%、1.2%、2.2%;

重复性限分别为: 0.13 mg/m³、0.23 mg/m³、0.43 mg/m³;

再现性限分别为: 0.26 mg/m³、0.32 mg/m³、1.11 mg/m³。

7个实验室对氨平均测定浓度为0.27 mg/m³、0.52 mg/m³和1.05 mg/m³的无组织排放监控点空气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: 1.4%~6.9%、0.84%~2.1%、0.78%~2.4%;

实验室间相对标准偏差分别为: 8.5%、7.9%和4.5%;

重复性限分别为: 0.02 mg/m³、0.02 mg/m³和0.04 mg/m³;

再现性限分别为0.10 mg/m³、0.12 mg/m³和0.14 mg/m³。

7个实验室分别对氨平均测定浓度为2.99 mg/m³、3.51 mg/m³和5.54 mg/m³的固定污染源有组织排放废气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: 0.67%~1.6%、0.34%~5.2%和0.52%~1.3%;

实验室间相对标准偏差分别为: 3.2%、4.3%和2.0%;

重复性限分别为: 0.09 mg/m³、0.21 mg/m³和0.14 mg/m³;

再现性限分别为: 0.29 mg/m³、0.46 mg/m³和0.34 mg/m³。

7.2.3.3 方法正确度

7个实验室分别对氨浓度为0.20 mg/m³、1.40 mg/m³、3.91 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定:

相对误差分别为: 6.5%~11.0%、1.4%~11.4%、1.0%~8.4%;

相对误差最终值分别为: 8.9%±3.2%、6.9%±6.2%、3.8%±5.6%。

7个实验室分别对氨浓度为3.91 mg/m³、7.97 mg/m³、17.6 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定:

相对误差分别为: 0%~6.1%、4.4%~6.9%、2.3%~8.6%;

相对误差最终值分别为: 2.7%±4.2%、5.8%±2.2%、5.9%±4.6%。

7个实验室分别对氨测定浓度为 $0.17 \text{ mg/m}^3 \sim 0.35 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.18 \text{ mg/m}^3 \sim 0.61 \text{ mg/m}^3$ ，加标浓度为 0.22 mg/m^3 、 0.44 mg/m^3 的无组织排放监控点空气实际样品进行6次重复加标分析测定：

加标回收率分别为：93.3%~105%、95.5%~111%。

7个实验室分别对氨测定浓度为 $0.58 \text{ mg/m}^3 \sim 1.58 \text{ mg/m}^3$ 、 $1.25 \text{ mg/m}^3 \sim 2.67 \text{ mg/m}^3$ ，加标浓度为 0.83 mg/m^3 、 1.67 mg/m^3 的固定污染源有组织排放废气实际样品进行6次重复加标分析测定：

加标回收率分别为：91.6%~111%、86.4%~109%。

7.3 方法验证报告

汇总7个验证实验室的方法验证试验结果，编制形成方法验证报告，详见附件1。

8 参考文献

- [1] 杨连润, 余冬梅.浅谈氨对人体的危害及防护[J]. 贵州化工,2003(06): 49-51.
- [2] 孙燕,张玮.氨的职业危害与预防[J].安全,2010,31(06): 48-50.
- [3] 环境保护部科技标准司.恶臭污染物排放标准: GB 14554-93.1994.[S].北京: 中国环境科学出版社,1993.
- [4] 环境保护部科技标准司.炼焦化学工业污染物排放标准: GB 16171-2012.[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [5] 环境保护部科技标准司.水泥工业大气污染物排放标准: GB 4915-2013.[S].北京:中国环境科学出版社, 2013.
- [6] 环境保护部科技标准司.合成树脂工业污染物排放标准: GB 31572-2015.[S].北京:中国环境科学出版社, 2015
- [7] 环境保护部科技标准司.无机化学工业污染物排放标准: GB 31573-2015.[S].北京:中国环境科学出版社, 2012.
- [8] 环境保护部科技标准司.制药工业大气污染物排放标准: GB 37823-2019.[S].北京:中国环境科学出版社, 2012.
- [9] 环境保护部科技标准司.农药制造工业大气污染物排放标准: GB 39727-2020.[S].北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [10] 环境保护部科技标准司.玻璃工业大气污染物排放标准: GB 26453-2022.[S].北京:中国环境科学出版社, 2012.
- [11] 环境保护部科技标准司.矿物棉工业大气污染物排放标准:GB 41617-2022.[S].北京:中国环境科学出版社, 2012.
- [12] 环境保护部科技标准司.石灰、电石工业大气污染物排放标准: GB 41618-2022.[S].北京: 中国环境科学出版社,2012.
- [13] 福建省环境保护厅.水泥工业大气污染物排放标: DB35/1311-2013[S/OL].2013.<https://wenku.baidu.com/view/19784228cf1755270722192e453610661ed95ae5.html?wkts=1696836596411&bdQuery=DB35%2F1311-2013&needWelcomeRecommand=1>.
- [14] 北京市生态环境局.炼油与石油化学工业大气污染物排放标准: DB 11/447-2015[S/OL]. 2015.<https://max.book118.com/html/2018/1120/5313311000001332.shtml>.
- [15] 北京市环境保护局.水泥工业大气污染物排放标准: DB11/1054-2013[S/OL]. 2013.[https://wenku.baidu.com/view/bad3c684ad1ffc4ffe4733687e21af45b207fe8a.html?_wkts_=1696836911443&bdQuery=DB11%2F1054-2013&needWelcomeRecommand=1](https://wenku.baidu.com/view/bad3c684ad1ffc4ffe4733687e21af45b207fe8a.nku.baidu.com/view/bad3c684ad1ffc4ffe4733687e21af45b207fe8a.html?_wkts_=1696836911443&bdQuery=DB11%2F1054-2013&needWelcomeRecommand=1)
- [16] 北京市环境保护局.大气污染物综合排放标准: DB 11/501-2017[S/OL].2017.<https://max.book118.com/html/2020/0425/6211203223002155.shtml>.
- [17] 重庆市环境保护局.水泥工业大气污染物排放标准: DB50/656-2023[S/OL].2023. https://sthjj.cq.gov.cn/zwgk_249/zfxxgkml/kjbz/gjjdfhj/dfhjbz/202312/t20231215_12708927_wap.html

- [18] 山东省环境保护厅.山东省建材工业大气污染物排放标准: DB 37/2373-2018[S/OL].2018.
<https://wenku.baidu.com/view/4591eeb9182e453610661ed9ad51f01dc3815700.html?wkts=1675061080743&bdQuery=%E5%BB%BA%E6%9D%90%E5%B7%A5%E4%B8%9A%E5%A4%A7%E6%B0%94%E6%B1%A1%E6%9F%93%E7%89%A9%E6%8E%92%E6%94%BE%E6%A0%87%E5%87%86%E3%80%8B%28DB+37%2F2373%E2%80%942018%29>
- [19] 河北省生态环境厅.平板玻璃工业大气污染物超低排放标准: DB13/2168-2020[S/OL].2020.<https://www.renrendoc.com/paper/220351113.html>.
- [20] 河北省环境保护厅.燃煤电厂大气污染物排放标准:DB13/2209-2015[S/OL].2015.https://wenku.baidu.com/view/b9c3b8ba915f804d2b16c191.html?_wkts_=1696837364499&bdQuery=DB+13%2F+2209%E2%80%942015&needWelcomeRecommand=1.
- [21] 河南省环境保护厅.锅炉大气污染物排放标准:DB41/2089-2021[S/OL].2021.<https://oss.henan.gov.cn/typtfile/20210310/09c95e7633df49c0ad6797804606bdfc.pdf>
- [22] 生态环境部.火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性催化还原法: HJ562-2010.<https://jz.docin.com/p-1869961792.html>.
- [23] 生态环境部.火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性非催化还原法: HJ563-2010.<https://www.doc88.com/p-9082832408351.html>.
- [24] 生态环境部.火电厂污染防治可行技术指南: HJ2301-2017.<https://www.mee.gov.cn/ywgz/gbz/bz/bzwb/wrfzjszc/201706/t20170609415755.shtml>.
- [25] 生态环境部.工业锅炉污染防治可行技术指南: HJ1178-2021.<https://www.doc88.com/p-24387156900672.html>.
- [26] 北京市环境保护局.锅炉大气污染物排放标准:DB11/139-2015[S/OL].2015.<https://wenku.baidu.com/view/a3b2abb152e79b89680203d8ce2f0066f53364bd.html>.
- [27] 中华人民共和国国家卫生健康委员会.室内空气质量标准: GB/T 18883-2022[S/OL].<https://www.bzwy.cn/standard>.
- [28] 中华人民共和国住房和城乡住建部.民用建筑工程室内环境污染控制标准: GB 50325-2020.[S].北京: 中国计划出版社,2020.
- [29] 环境保护部科技标准司.环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法: HJ 534—2009.[S].北京: 中国环境科学出版社,2010.
- [30] 环境保护部科技标准司.环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法: HJ 533—2009.[S].北京: 中国环境科学出版社,2010.
- [31] 环境保护部科技标准司.环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法: HJ 1076-2019.[S].北京: 中国环境科学出版社,2010.
- [32] 国家环境保护局 氨的测定 离子选择电极法: GB/T 14669—93.[S/OL].<https://www.bzwy.cn/standard>.
- [33] 生态环境部.固定污染源废气 氨和氯化氢的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法: HJ1330—2023.[S].北京: 中国环境科学出版社,2023.
- [34] 环境保护部.环境空气 无机有害气体的应急监定 便携式傅里叶红外仪法:HJ 920-2017[S].北京:中国环境科学出版社.2017.
- [35] 谢璇,徐强,郑琳琳,等.气相分子吸收光谱法测定工业废气中氨含量[J].化学工程师,2023,3

7(04):18-20.DOI:10.16247/j.cnki.23-1171/tq.20230418.

- [36] 全国工业过程测量控制和自动化标准化技术委员会.气相分子吸收光谱仪: GB/T 42027-2022[S]. 北京:中国标准出版社, 2022.
- [37] CRESSER M S,ISAACSON P J. Talanta[J],1976 ,23(11/ 12): 885-888.
- [38] Vijan prem N,Wood Grorge R. Anal.chem[J],1981,53(9): 1447-1450.
- [39] Truesdale V.W,Analgst[J],1971,96:584.
- [40] 高凤鸣,张淑华等.用次溴酸钠氧化法测定海水中氨氮的研究[J].海洋通报, 1980(04):41-46.
- [41] 瞿平安.气相分子吸收光谱法测定亚硝酸根离子的研究[J].分析化学,1991,19(2):1364.
- [42] 瞿平安.气相分子吸收光谱法测定水中氨氮[J].宝钢技术,1996 (1):49-52.
- [43] 梁柱,周慧.气相分子吸收光谱法测定水中的氨氮[J].污染防治技术,2005,18(2):38-40.
- [44] 周珂,刘燕燕,郑燕萍.高效气相分子吸收法快速测定水中氨氮[J].环境科学技术, 2013(36): 149-153.
- [45] 刘盼西,刘丰奎,郝俊,等.气相分子吸收光谱法氨氮氧化反应优化研究[J].分析仪器,2018(06):141-144.
- [46] 吴卓智, 莫怡玉.塑料管中氧化-气相分子吸收光谱法测定水中的氨氮[J].环境监测管理与技术,2008, 20(2):38-40.
- [47] 尹桂兰,王巧凤,孟照瑜,等.气相分子吸收光谱法测定油田废水中氨氮的改进[J].油气田环境保护,2016,26(6):40-42.
- [48] 陈世宏,仇黎萍,王荣,等.气相分子吸收光谱法测定空气中的氨氮[J]. 油气田环境保护,2015,25(4):49-53.
- [49] 吕保玉,潘艳,蓝月存,等.氯化钾提取-气相分子吸收光谱法测定土壤中的氨氮[J].化学工程,2019 (9):28-30.
- [50] 覃晓茜,田文娟,刘雄.氨氮分析时还原性物质的干扰去除研究[J].环境科学与技术,2015 (38):294-296.
- [51] 刘琳娟,李丽,汤春艳,等.气相分子吸收光谱法测定印染废水中氨氮的影响因素[J].环境监控与预警,2017 (9):38-41.
- [52] 邝婉文.气相分子吸收光谱法与纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的比较[J].广东化工, 2017,44 (15):240-241.
- [53] 何俊,梁美铃,王维平,等.气相分子吸收光谱法测定含有还原性物质水样中氨氮的研究[J].四川环境,2021,40 (4).
- [54] 齐文启.气相分子吸收光谱仪光源优化方案探讨[C]. 2016年中国环境与安全监测技术研讨会—第27届MICONEX2016 科学仪器惠及民生系列分会场论集,2016,(6):53-55.

附件一

方法验证报告

方法名称: 环境空气和废气 氨的测定 气相分子吸收光谱法

项目承担单位: 广东省生态环境监测中心、广东省广州生态环境监测中心站、广东省汕头生态环境监测中心站

验证单位: 新疆生产建设兵团生态环境第一监测站、江西省生态环境监测中心、江苏省连云港环境监测中心、湖南省益阳生态环境监测中心、广东省梅州生态环境监测站、广东省河源生态环境监测站、苏州市华测检测技术有限公司

项目负责人及职称: 解光武/高级工程师

通讯地址及电话: 广东省广州市海珠区芳园路8号 电话: 020-28368572

报告编写人及职称: 解光武/高级工程师、张琤/高级工程师、黎文豪/助理工程师

报告日期: 2025 年 8 月 21 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本标准按照HJ 168-2020的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的7个实验室分别为：1-新疆生产建设兵团生态环境第一监测站、2-江西省生态环境监测中心、3-江苏省连云港环境监测中心、4-湖南省益阳生态环境监测中心、5-广东省梅州生态环境监测站、6-广东省河源生态环境监测站、7-苏州市华测检测技术有限公司。其中河南省开封生态环境监测中心因实验室装修，于2023年初退出方法验证工作，由新疆生产建设兵团生态环境第一监测站替代其后期的验证工作。

表1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	单位	实验室编号
王绍俊	男	36	高级工程师	化学	14	新疆生产建设兵团生态环境第一监测站	1
江珊	女	34	中级工程师	应用化学	11		
马丽	女	32	中级工程师	环境工程	3		
李晓燕	女	42	高级工程师	环境工程	22	江西省生态环境监测中心	2
高明	男	42	高级工程师	应用化学	15		
张振欣	男	40	高级工程师	应用化学	19		
叶敏强	男	36	工程师	环境科学	10	江苏省连云港环境监测中心	3
李婷婷	女	40	工程师	环境科学	17		
鲍龙	男	36	助理工程师	有机化学	4		
孙佳维	男	38	高级工程师	环境科学	15	湖南省益阳生态环境监测中心	4
张良	男	36	工程师	环境工程	14		
刘雨晴	男	32	工程师	环境工程	13		
陈虹	女	41	高级工程师	环境工程	16	广东省梅州生态环境监测站	5
张广柱	男	42	高级工程师	环境工程	14		
管超	男	40	高级工程师	水生生物学	12		
赖绍全	男	35	工程师	环境工程	13	广东省河源生态环境监测站	6
叶芬源	男	31	工程师	环境分析	13		
黄维民	男	48	高级工程师	化工工艺	26		
刘莹	女	33	中级工程师	环境工程	12	苏州市华测检测技术有限公司	7
全宇	男	27	技术员	食品科学与工程	4		
蔡胜	男	35	助理工程师	生物制药	12		

表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	厂家/规格型号	出厂编号	实验室编号	性能状况
气相分子吸收光谱仪	安杰 AJ-3700	14-09	实验室1	正常
空气采样器	众瑞ZR-3922	3922B20044016		正常
烟气采样器	众瑞 ZR-3211	3211C21101934		正常
烟气采样管	明华 MH 3011	/		正常
气相分子吸收光谱仪	安杰 AJ-3700	03-16	实验室2	正常
空气/烟气采样器	崂应 3072	H02066260		正常
烟气采样器	崂应 3012H	A08036096X		正常
烟气采样管	明华 MH 3011	/		正常
气相分子吸收光谱仪	北裕 HGMA450	14100009A102	实验室3	正常
空气采样器	崂应 2020S	J03170220		正常
烟气采样器	崂应 3072	H02109924		正常
烟气采样管	明华 MH 3011	/		正常
气相分子吸收光谱仪	北裕 GMA 3386	11200426A001	实验室4	正常
空气采样器	崂山 KC-6D	1405640		正常
烟气采样器	崂应 3072	H03046409		正常
烟气采样管	明华 MH 3011	/		正常
气相分子吸收光谱仪	安杰 AJ-3000	15-01	实验室5	正常
空气采样器	崂应 2020	J03291270		正常
烟气采样器	LUMEX RC-93	E124140912		正常
烟气采样管	明华 MH 3011	/		正常
气相分子吸收光谱仪	北裕 GMA3386	12200548A001	实验室6	正常
空气采样器	崂应 2050 型	Q06042500		正常
烟气采样器	崂应 3072 型	H02135574		正常
烟气采样管	明华 MH 3011	/		正常
气相分子吸收光谱仪	北裕 GMA 3376	13200595A001	实验室7	正常
空气采样器	众瑞 ZR-3923	3923A22043846		正常
烟气采样器	众瑞 ZR-3712	371221076684		正常
烟气采样管	明华 MH 3011	/		正常

备注：各验证实验室使用的烟气采样管，处于研制阶段，没有商品化，因此没有编号。

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯度	实验室编号	备注
溴化钾	天津市鑫铂特化工有限公司, 500g	分析纯	实验室1	/
溴酸钾	天津市北联精细化学品开发有限公司, 500g	优级纯	实验室1	/
盐酸	国药集团化学试剂有限公司, 500ml	优级纯	实验室1	/
氢氧化钠	西陇科学, 500g	优级纯	实验室1	/
无水乙醇	国药集团化学试剂有限公司, 500ml	优级纯	实验室1	/
溴化钾	国药集团化学试剂有限公司, 500g	分析纯	实验室2	/
溴酸钾	国药集团化学试剂有限公司, 500g	分析纯	实验室2	/
盐酸	国药集团化学试剂有限公司, 500ml	优级纯	实验室2	/
氢氧化钠	西陇科学, 500g	优级纯	实验室2	/
无水乙醇	西陇科学, 500ml	优级纯	实验室2	/
溴化钾	国药集团化学试剂有限公司, 500g	分析纯	实验室2	/
溴酸钾	国药集团化学试剂有限公司, 500g	分析纯	实验室2	/
盐酸	南京化学试剂有限公司, 500ml	优级纯	实验室2	/
氢氧化钠	西陇科学, 500g	分析纯	实验室2	/
无水乙醇	西陇科学, 500ml	分析纯	实验室2	/
溴化钾	国药集团化学试剂有限公司, 500g	分析纯	实验室3	/
溴酸钾	国药集团化学试剂有限公司, 500g	分析纯	实验室3	/
盐酸	南京化学试剂有限公司, 500ml	优级纯	实验室3	/
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司, 500g	优级纯	实验室3	/
乙醇	国药集团化学试剂有限公司, 500ml	分析纯	实验室3	/
溴化钾	国药集团化学试剂有限公司, 500g	分析纯	实验室4	/
溴酸钾	国药集团化学试剂有限公司, 500g	分析纯	实验室4	/
盐酸	国药集团化学试剂有限公司, 500ml	优级纯	实验室4	/
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司, 500g	优级纯	实验室4	/
乙醇	湖南江虹试剂有限公司, 500ml	分析纯	实验室4	/
溴化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司、100g	优级纯	实验室5	/
溴酸钾	天津市科密欧化学试剂有限公司、500g	优级纯	实验室5	/
盐酸	西陇科学股份有限公司、500g	优级纯	实验室5	/
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司、500g	优级纯	实验室5	/
无水乙醇	广东光华科技股份有限公司、500ml	分析纯	实验室5	/
溴化钾	国药集团化学试剂有限公司/500g	分析纯	实验室6	/

名称	生产厂家、规格	纯度	实验室编号	备注
溴酸钾	国药集团化学试剂有限公司/500g	分析纯	实验室6	/
盐酸	国药集团化学试剂有限公司/500ml	优级纯	实验室6	/
氢氧化钠	麦克林生化科技股份有限公司/500g	优级纯	实验室6	/
乙醇	国药集团化学试剂有限公司/500ml	分析纯	实验室6	/
溴化钾	上海沪试实验室器材股份有限公司、500g	分析纯	实验室7	/
溴酸钾	上海沪试实验室器材股份有限公司、500g	分析纯	实验室7	/
盐酸	上海沪试实验室器材股份有限公司、500ml	优级纯	实验室7	/
氢氧化钠	上海沪试实验室器材股份有限公司、500g	分析纯	实验室7	/
无水乙醇	上海沪试实验室器材股份有限公司、500ml	分析纯	实验室7	/

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ 168-2020 的有关规定及验证方案要求, 7 个验证实验室分别配制浓度为 0.08mg/m³ 和 0.12mg/m³ 的氨气, 经未检出目标化合物的吸收液吸收进行加标测定, 平行测定 7 个加标样, 分别计算测定结果平均值、标准偏差、检出限及测定下限等参数。环境空气和无组织排放监控点空气采样体积按 22.5 L、吸收液定容体积按 25 ml 计算, 固定污染源废气采样体积按 30.0 L、吸收液定容体积按 50 ml 计。7 个实验室验证结果均满足 HJ 168 被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内要求。

7 个验证实验室检出限、测定下限数据见表 1-4~表 1-10。

表1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 新疆生产建设兵团生态环境第一监测站

测试日期: 2023年12月19日

平行样品编号		环境空气与无组织排放监控点 空气检出限	固定污染源有组织排放废气 检出限
测定结果 (mg/m^3)	1	0.0656	0.1273
	2	0.0861	0.1347
	3	0.0801	0.1420
	4	0.0764	0.1530
	5	0.0752	0.1563
	6	0.0740	0.1237
	7	0.0801	0.1457
	平均值 \bar{x}_1 (mg/m^3)	0.077	0.14
标准偏差 S_1 (mg/m^3)		0.006	0.012
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/m^3)		0.02	0.04
测定下限 (mg/m^3)		0.08	0.16

表1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 江西省生态环境监测中心

测试日期: 2024年1月3日

平行样品编号		环境空气与无组织排放监控点 空气检出限	固定污染源有组织排放废气 检出限
测定结果 (mg/m^3)	1	0.0543	0.0973
	2	0.0528	0.0903
	3	0.0642	0.0727
	4	0.0554	0.0897
	5	0.0601	0.0880
	6	0.0678	0.0720
	7	0.0531	0.0833
	平均值 \bar{x}_2 (mg/m^3)	0.058	0.086
标准偏差 S_2 (mg/m^3)		0.0059	0.0084
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/m^3)		0.02	0.03
测定下限 (mg/m^3)		0.08	0.12

表1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 江苏省连云港环境监测中心

测试日期: 2023年12月21日

平行样品编号	环境空气与无组织排放监控点 空气检出限		固定污染源有组织排放废气 检出限
测定结果 (mg/m ³)	1	0.0606	0.1843
	2	0.0572	0.1567
	3	0.0534	0.1700
	4	0.0671	0.1567
	5	0.0596	0.1793
	6	0.0606	0.1487
	7	0.0633	0.1607
	平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)	0.060	0.1650
	标准偏差 S_3 (mg/m ³)	0.0043	0.0013
	t 值	3.143	
	计算的方法检出限 (mg/m ³)	0.02	0.04
	测定下限 (mg/m ³)	0.08	0.16

表1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 湖南省益阳生态环境监测中心

测试日期: 2024年1月11日

平行样品编号	环境空气与无组织排放监控点 空气检出限		固定污染源有组织排放废气 检出限
测定结果 (mg/m ³)	1	0.0312	0.133
	2	0.0363	0.120
	3	0.0380	0.141
	4	0.0323	0.126
	5	0.0352	0.119
	6	0.0388	0.119
	7	0.0358	0.109
	平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	0.0354	0.124
	标准偏差 S_4 (mg/m ³)	0.0028	0.010
	t 值	3.143	
	计算的方法检出限 (mg/m ³)	0.01	0.04
	测定下限 (mg/m ³)	0.04	0.16

表1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 广东省梅州生态环境监测站

测试日期: 2024年1月3日

平行样品编号		环境空气与无组织排放监控点 空气检出限	固定污染源有组织排放废气 检出限
测定结果 (mg/ m ³)	1	0.030	0.158
	2	0.033	0.168
	3	0.033	0.178
	4	0.033	0.171
	5	0.029	0.188
	6	0.030	0.175
	7	0.034	0.194
	平均值 \bar{x}_5 (mg/ m ³)	0.032	0.176
标准偏差 S_5 (mg/ m ³)		0.002	0.012
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/ m ³)		0.01	0.04
测定下限 (mg/ m ³)		0.04	0.16

表1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 广东省河源生态环境监测站

测试日期: 2024年1月3日

平行样品编号		环境空气与无组织排放监控点 空气检出限	固定污染源有组织排放废气 检出限
测定结果 (mg/ m ³)	1	0.0333	0.0800
	2	0.0333	0.0867
	3	0.0344	0.0900
	4	0.0400	0.0900
	5	0.0367	0.0867
	6	0.0333	0.0767
	7	0.0378	0.0767
	平均值 \bar{x}_6 (mg/ m ³)	0.036	0.084
标准偏差 S_6 (mg/ m ³)		0.0026	0.0059
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/ m ³)		0.01	0.02
测定下限 (mg/ m ³)		0.04	0.08

表1-10 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 苏州市华测检测技术有限公司

测试日期: 2024年1月3日

平行样品编号		环境空气与无组织排放监控点 空气检出限	固定污染源有组织排放废气 检出限
测定结果 (mg/ m ³)	1	0.0439	0.0743
	2	0.0397	0.0787
	3	0.0361	0.0723
	4	0.0353	0.0657
	5	0.0368	0.0700
	6	0.0374	0.0617
	7	0.0340	0.0617
	平均值 \bar{x}_7 (mg/ m ³)	0.0376	0.0692
标准偏差 S_7 (mg/ m ³)		0.0033	0.0065
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/ m ³)		0.01	0.02
测定下限 (mg/ m ³)		0.04	0.08

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 标准气体的测定

环境空气和无组织排放监控点空气精密度测定。使用浓度为0.20 mg/m³、1.40 mg/m³、3.91mg/m³的氨标准气, 按照环境空气和无组织排放监控点空气采集方法模拟采样, 用20ml吸收液吸收氨标准气并定容至25ml, 每家验证实验室测试6份模拟样品。固定污染源有组织排放废气精密度测定。使用浓度为3.91 mg/m³、7.97 mg/m³、17.6mg/m³的氨标准气, 按照固定污染源排放有组织废气采集方法模拟采样, 用40ml吸收液吸收氨标准气并定容至50ml, 每家验证实验室测试6份模拟样品。

有证标准气的精密度测试数据见表 1-11~表1-17。

表 1-11 标准气体精密度测试数据

验证单位：河南省开封生态环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月 16 日~19 日

平行号		标准气体（环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品）		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.189	1.30	3.66
	2	0.184	1.30	3.52
	3	0.183	1.30	3.56
	4	0.180	1.30	3.68
	5	0.179	1.32	3.51
	6	0.180	1.32	3.52
	平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)	0.182	1.31	3.58
标准偏差 S_1 (mg/m ³)		0.0037	0.010	0.076
相对标准偏差RSD (%)		2.0	0.79	2.1
平行号		标准气体（固定污染源排放有组织废气模拟样品）		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.68	7.34	16.4
	2	3.64	7.44	16.5
	3	3.61	7.53	16.7
	4	3.72	7.31	16.5
	5	3.75	7.49	16.8
	6	3.61	7.49	16.6
	平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)	3.67	7.43	16.6
标准偏差 S_1 (mg/m ³)		0.058	0.089	0.15
相对标准偏差RSD (%)		1.6	1.2	0.89

表1-12 标准气体精密度测试数据

验证单位: 江西省生态环境监测中心

测试日期: 2021年12月21日

平行号		标准气体 (环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.179	1.33	3.77
	2	0.187	1.30	3.74
	3	0.179	1.32	3.76
	4	0.178	1.29	3.76
	5	0.184	1.32	3.79
	6	0.180	1.32	3.78
	平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	0.181	1.31	3.77
标准偏差 S_2 (mg/m ³)		0.0035	0.015	0.018
相对标准偏差RSD (%)		2.0	1.1	0.46
平行号		标准气体 (固定污染源排放有组织废气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.70	7.73	17.2
	2	3.77	7.78	17.1
	3	3.75	7.69	17.0
	4	3.75	7.53	17.2
	5	3.74	7.55	17.4
	6	3.74	7.45	17.0
	平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	3.74	7.62	17.2
标准偏差 S_2 (mg/m ³)		0.023	0.13	0.15
相对标准偏差RSD (%)		0.62	1.7	0.88

表1-13 标准气体精密度测试数据

验证单位: 江苏省连云港环境监测中心

测试日期: 2021年12月17日~21日

平行号		标准气体 (环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.179	1.30	3.85
	2	0.175	1.30	3.84
	3	0.178	1.28	3.84
	4	0.181	1.32	3.84
	5	0.179	1.27	3.82
	6	0.178	1.30	3.83
	平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)	0.178	1.30	3.84
标准偏差 S_3 (mg/m ³)		0.0020	0.018	0.010
相对标准偏差RSD (%)		1.10	1.4	0.27
平行号		标准气体 (固定污染源排放有组织废气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.88	7.58	16.5
	2	3.86	7.64	16.6
	3	3.92	7.62	16.6
	4	3.85	7.60	16.8
	5	3.90	7.55	16.4
	6	3.81	7.55	16.7
	平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)	3.87	7.59	16.6
标准偏差 S_3 (mg/m ³)		0.039	0.037	0.14
相对标准偏差RSD (%)		1.0	0.49	0.85

表1-14 标准气体精密度测试数据

验证单位：湖南省益阳生态环境监测中心

测试日期：2021年11月19日

平行号		标准气体（环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品）		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.195	1.26	3.62
	2	0.190	1.24	3.66
	3	0.183	1.24	3.63
	4	0.182	1.24	3.66
	5	0.183	1.23	3.65
	6	0.185	1.24	3.63
	平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	0.186	1.24	3.64
标准偏差 S_4 (mg/m ³)		0.0051	0.010	0.017
相对标准偏差RSD (%)		2.8	0.79	0.47
平行号		标准气体（固定污染源排放有组织废气模拟样品）		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.79	7.38	16.4
	2	3.77	7.38	16.4
	3	3.77	7.44	16.4
	4	3.79	7.44	16.3
	5	3.75	7.47	16.4
	6	3.79	7.55	16.1
	平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	3.78	7.44	16.3
标准偏差 S_4 (mg/m ³)		0.016	0.064	0.12
相对标准偏差RSD (%)		0.43	0.85	0.74

表1-15 标准气体精密度测试数据

验证单位: 广东省梅州生态环境监测站

测试日期: 2021年11月15日~21日

平行号		标准气体 (环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.181	1.32	3.78
	2	0.173	1.32	3.80
	3	0.171	1.33	3.80
	4	0.189	1.29	3.79
	5	0.186	1.30	3.89
	6	0.178	1.30	3.73
	平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	0.180	1.31	3.80
标准偏差 S_5 (mg/m ³)		0.0071	0.016	0.052
相对标准偏差RSD (%)		4.0	1.2	1.4
平行号		标准气体 (固定污染源排放有组织废气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.90	7.47	16.5
	2	3.94	7.44	16.1
	3	3.92	7.36	16.4
	4	3.81	7.36	16.5
	5	3.70	7.40	15.9
	6	3.92	7.49	16.5
	平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	3.86	7.42	16.3
标准偏差 S_5 (mg/m ³)		0.093	0.056	0.26
相对标准偏差RSD (%)		2.4	0.75	1.6

表1-16 标准气体精密度测试数据

验证单位: 广东省河源生态环境监测站

测试日期: 2021年11月13日~16日

平行号		标准气体 (环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.196	1.35	3.94
	2	0.180	1.37	3.96
	3	0.177	1.38	3.95
	4	0.205	1.38	3.96
	5	0.172	1.38	3.94
	6	0.189	1.39	3.95
	平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)	0.186	1.37	3.95
标准偏差 S_6 (mg/m ³)		0.012	0.014	0.009
相对标准偏差RSD (%)		6.7	1.0	0.23
平行号		标准气体 (固定污染源排放有组织废气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.90	7.49	16.1
	2	3.90	7.42	16.1
	3	3.92	7.45	16.0
	4	3.94	7.44	16.1
	5	3.90	7.55	16.1
	6	3.92	7.51	16.1
	平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)	3.91	7.48	16.1
标准偏差 S_6 (mg/m ³)		0.009	0.049	0.041
相对标准偏差RSD (%)		0.42	0.65	0.25

表1-17 标准气体精密度测试数据

验证单位: 苏州市华测检测技术有限公司

测试日期: 2021年11月15日~20日

平行号		标准气体 (环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.194	1.30	3.87
	2	0.184	1.29	3.87
	3	0.177	1.27	3.79
	4	0.178	1.28	3.79
	5	0.176	1.26	3.77
	6	0.180	1.21	3.84
	平均值 \bar{x}_7 (mg/m ³)	0.182	1.27	3.82
标准偏差 S_7 (mg/m ³)		0.0067	0.032	0.044
相对标准偏差RSD (%)		3.7	2.5	1.2
平行号		标准气体 (固定污染源排放有组织废气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.83	7.42	16.8
	2	3.83	7.64	17.1
	3	3.81	7.71	16.8
	4	3.77	7.55	16.8
	5	3.81	7.66	16.8
	6	3.83	7.64	16.7
	平均值 \bar{x}_7 (mg/m ³)	3.81	7.60	16.8
标准偏差 S_7 (mg/m ³)		0.023	0.10	0.14
相对标准偏差RSD (%)		0.61	1.4	0.81

1.3.2 实际样品精密度的测定

编制组采集不同类型的无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气氨样品，并分发给各验证实验室，开展方法精密度实验，根据HJ 168规定的统计方法对7个实验室的验证数据进行统计，测试数据见表1-18~表1-24。

表1-18 实际样品精密度测试数据

验证单位: 河南省开封生态环境监测中心

测试日期: 2021年12月16日~19日

平行号		无组织排放监控点空气实际样品		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	0.52	0.25	1.07
	2	0.52	0.25	1.07
	3	0.52	0.25	1.03
	4	0.53	0.25	1.07
	5	0.52	0.25	1.08
	6	0.52	0.24	1.07
	平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)	0.52	0.25	1.06
标准偏差 S_1 (mg/m ³)		0.0041	0.0041	0.018
相对标准偏差RSD (%)		0.79	1.6	1.7
平行号		固定污染源有组织排放废气		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	3.57	2.96	5.43
	2	3.57	2.99	5.43
	3	3.57	2.97	5.40
	4	3.60	2.97	5.47
	5	3.57	3.00	5.50
	6	3.57	3.01	5.43
	平均值 \bar{x}_1 (mg/m ³)	3.57	2.98	5.44
标准偏差 S_1 (mg/m ³)		0.012	0.020	0.036
相对标准偏差RSD (%)		0.34	0.67	0.66

表1-19 实际样品精密度测试数据

验证单位: 江西省生态环境监测中心站

测试日期: 2021年11月17日

平行号		无组织排放监控点空气实际样品		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	0.58	0.25	1.03
	2	0.55	0.25	1.04
	3	0.56	0.26	1.02
	4	0.57	0.24	1.03
	5	0.55	0.25	1.04
	6	0.56	0.23	1.03
	平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	0.56	0.25	1.03
标准偏差 S_2 (mg/m ³)		0.012	0.010	0.008
相对标准偏差RSD (%)		2.1	4.0	0.78
平行号		固定污染源有组织排放废气		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	3.70	2.92	5.60
	2	3.67	2.86	5.50
	3	3.63	2.92	5.60
	4	3.67	2.94	5.57
	5	3.60	2.88	5.60
	6	3.67	2.92	5.47
	平均值 \bar{x}_2 (mg/m ³)	3.66	2.91	5.56
标准偏差 S_2 (mg/m ³)		0.036	0.030	0.058
相对标准偏差RSD (%)		0.98	1.0	1.0

表1-20 实际样品精密度测试数据

验证单位: 江苏省连云港环境监测中心

测试日期: 2021年11月16日

平行号		无组织排放监控点空气实际样品		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	0.52	0.28	1.07
	2	0.53	0.29	1.05
	3	0.52	0.29	1.04
	4	0.51	0.28	1.04
	5	0.53	0.28	1.04
	6	0.52	0.28	1.06
	平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)	0.52	0.28	1.05
标准偏差 S ₃ (mg/m ³)		0.007	0.005	0.013
相对标准偏差 RSD (%)		1.4	1.8	1.2
平行号		固定污染源有组织排放废气		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	3.50	2.89	5.57
	2	3.50	2.92	5.67
	3	3.43	2.89	5.60
	4	3.57	2.93	5.63
	5	3.57	2.88	5.63
	6	3.53	2.95	5.57
	平均值 \bar{x}_3 (mg/m ³)	3.52	2.91	5.61
标准偏差 S ₃ (mg/m ³)		0.053	0.028	0.039
相对标准偏差 RSD (%)		1.5	0.96	0.70

表1-21 实际样品精密度测试数据

验证单位：湖南省益阳生态环境监测中心

测试日期：2021年11月18日

平行号		无组织排放监控点空气实际样品		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	0.49	0.25	0.97
	2	0.50	0.26	0.97
	3	0.49	0.25	0.96
	4	0.49	0.29	0.96
	5	0.49	0.24	0.95
	6	0.49	0.25	0.96
	平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	0.49	0.26	0.96
标准偏差 S_4 (mg/m ³)		0.0041	0.018	0.008
相对标准偏差RSD (%)		0.84	6.9	0.83
平行号		固定污染源有组织排放废气		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	3.26	3.13	5.63
	2	3.22	3.12	5.60
	3	3.23	3.11	5.57
	4	3.28	3.08	5.57
	5	3.23	3.05	5.63
	6	3.24	3.04	5.63
	平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	3.24	3.09	5.61
标准偏差 S_4 (mg/m ³)		0.023	0.038	0.029
相对标准偏差RSD (%)		0.71	1.2	0.52

表1-22 实际样品精密度测试数据

验证单位: 广东省梅州生态环境监测站

测试日期: 2021年11月16日

平行号		无组织排放监控点空气实际样品		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	0.50	0.25	1.05
	2	0.50	0.24	1.01
	3	0.49	0.25	1.03
	4	0.50	0.24	1.05
	5	0.48	0.24	0.99
	6	0.49	0.24	1.05
	平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	0.49	0.24	1.03
标准偏差 S_5 (mg/m ³)		0.0081	0.0052	0.025
相对标准偏差RSD (%)		1.6	2.2	2.4
平行号		固定污染源有组织排放废气		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	3.43	2.90	5.50
	2	3.47	2.90	5.33
	3	3.43	3.01	5.47
	4	3.47	2.95	5.43
	5	3.37	2.93	5.47
	6	3.50	2.88	5.40
	平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	3.44	2.93	5.43
标准偏差 S_5 (mg/m ³)		0.046	0.047	0.062
相对标准偏差RSD (%)		1.3	1.6	1.1

表1-23 实际样品精密度测试数据

验证单位: 广东省河源生态环境监测站

测试日期: 2021年11月13日

平行号		无组织排放监控点空气实际样品		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	0.59	0.28	1.06
	2	0.59	0.29	1.06
	3	0.58	0.29	1.09
	4	0.59	0.29	1.07
	5	0.58	0.29	1.09
	6	0.59	0.29	1.11
	平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)	0.59	0.29	1.08
标准偏差 S_6 (mg/m ³)		0.0052	0.0041	0.020
相对标准偏差RSD (%)		0.88	1.4	1.8
平行号		固定污染源有组织排放废气		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	3.63	2.94	5.43
	2	3.70	2.95	5.47
	3	3.67	2.94	5.43
	4	3.63	2.98	5.40
	5	3.67	2.94	5.40
	6	3.67	2.92	5.40
	平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)	3.66	2.94	5.42
标准偏差 S_6 (mg/m ³)		0.027	0.020	0.028
相对标准偏差RSD (%)		0.74	0.68	0.52

表1-24 实际样品精密度测试数据

验证单位: 苏州市华测检测技术有限公司

测试日期: 2021年11月15日

平行号		无组织排放监控点空气实际样品		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	0.48	0.30	1.11
	2	0.48	0.29	1.13
	3	0.47	0.30	1.11
	4	0.47	0.29	1.12
	5	0.48	0.30	1.09
	6	0.48	0.30	1.12
	平均值 \bar{x}_7 (mg/m ³)	0.48	0.30	1.11
标准偏差 S_7 (mg/m ³)		0.0052	0.0052	0.014
相对标准偏差RSD (%)		1.1	1.7	1.3
平行号		固定污染源有组织排放废气		
		制碱厂	垃圾焚烧厂	电镀厂
测定结果 (mg/m ³)	1	3.67	3.14	5.70
	2	3.60	3.16	5.80
	3	3.47	3.18	5.57
	4	3.50	3.14	5.70
	5	3.23	3.12	5.73
	6	3.23	3.14	5.73
	平均值 \bar{x}_7 (mg/m ³)	3.45	3.15	5.71
标准偏差 S_7 (mg/m ³)		0.18	0.021	0.076
相对标准偏差RSD (%)		5.2	0.67	1.3

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 标准气体的测定

标准气体的正确度测试方法与精密度测试方法一致, 测定结果见表 1-25~表 1-31。

表 1-25 有证标准物质正确度测试数据

验证单位: 河南省开封生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 12 月 16 日~19 日

平行号		标准气体 (环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.189	1.30	3.66
	2	0.184	1.30	3.52
	3	0.183	1.30	3.56
	4	0.180	1.30	3.68
	5	0.179	1.32	3.51
	6	0.180	1.32	3.52
	平均值 \bar{x}_l	0.182	1.31	3.58
标准气体浓度 (mg/m ³)		0.20	1.40	3.91
相对误差 RE_1 (%)		9.0	6.4	8.4
平行号		标准气体 (固定污染源排放有组织废气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.68	7.34	16.4
	2	3.64	7.44	16.5
	3	3.61	7.53	16.7
	4	3.72	7.31	16.5
	5	3.75	7.49	16.8
	6	3.61	7.49	16.6
	平均值 \bar{x}_l	3.67	7.43	16.6
标准气体浓度 (mg/m ³)		3.91	7.97	17.6
相对误差 RE_1 (%)		6.1	6.8	5.7

表1-26 有证标准物质正确度测试数据

验证单位: 江西省生态环境监测中心

测试日期: 2021年12月21日

平行号		标准气体 (环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.179	1.33	3.77
	2	0.187	1.30	3.74
	3	0.179	1.32	3.76
	4	0.178	1.29	3.76
	5	0.184	1.32	3.79
	6	0.180	1.32	3.78
	平均值 \bar{x}_2	0.181	1.31	3.77
标准气体浓度 (mg/m ³)		0.20	1.40	3.91
相对误差 RE_2 (%)		9.5	6.4	3.6
平行号		标准气体 (固定污染源排放有组织废气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.70	7.73	17.2
	2	3.77	7.78	17.1
	3	3.75	7.69	17.0
	4	3.75	7.53	17.2
	5	3.74	7.55	17.4
	6	3.74	7.45	17.0
	平均值 \bar{x}_2	3.74	7.62	17.2
标准气体浓度 (mg/m ³)		3.91	7.97	17.6
相对误差 RE_2 (%)		4.3	4.4	2.3

表1-27 有证标准物质正确度测试数据

验证单位: 江苏省连云港环境监测中心

测试日期: 2021年12月17日~21日

平行号		标准气体 (环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.179	1.30	3.85
	2	0.175	1.30	3.84
	3	0.178	1.28	3.84
	4	0.181	1.32	3.84
	5	0.179	1.27	3.82
	6	0.178	1.30	3.83
	平均值 \bar{x}_3	0.178	1.30	3.84
标准气体浓度 (mg/m ³)		0.20	1.40	3.91
相对误差 RE_3 (%)		11.0	7.1	1.8
平行号		标准气体 (固定污染源排放有组织废气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.88	7.58	16.5
	2	3.86	7.64	16.6
	3	3.92	7.62	16.6
	4	3.85	7.60	16.8
	5	3.90	7.55	16.4
	6	3.81	7.55	16.7
	平均值 \bar{x}_3	3.87	7.59	16.6
标准气体浓度 (mg/m ³)		3.91	7.97	17.6
相对误差 RE_3 (%)		1.0	4.8	5.7

表1-28 有证标准物质正确度测试数据

验证单位：湖南省益阳生态环境监测中心

测试日期：2021年11月19日

平行号		标准气体（环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品）		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.195	1.26	3.62
	2	0.190	1.24	3.66
	3	0.183	1.24	3.63
	4	0.182	1.24	3.66
	5	0.183	1.23	3.65
	6	0.185	1.24	3.63
	平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	0.186	1.24	3.64
标准气体浓度 (mg/m ³)		0.20	1.40	3.91
相对误差 RE_4 (%)		7.0	11.4	6.9
平行号		标准气体（固定污染源排放有组织废气模拟样品）		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.79	7.38	16.4
	2	3.77	7.38	16.4
	3	3.77	7.44	16.4
	4	3.79	7.44	16.3
	5	3.75	7.47	16.4
	6	3.79	7.55	16.1
	平均值 \bar{x}_4 (mg/m ³)	3.78	7.44	16.3
标准气体浓度 (mg/m ³)		3.91	7.97	17.6
相对误差 RE_4 (%)		3.3	6.6	7.4

表1-29 有证标准物质正确度测试数据

验证单位: 广东省梅州生态环境监测站

测试日期: 2021年11月15日~21日

平行号		标准气体 (环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.181	1.32	3.78
	2	0.173	1.32	3.80
	3	0.171	1.33	3.80
	4	0.189	1.29	3.79
	5	0.186	1.30	3.89
	6	0.178	1.30	3.73
	平均值 \bar{x}_5	0.180	1.31	3.80
标准气体浓度 (mg/m ³)		0.20	1.40	3.91
相对误差 RE_5 (%)		10.0	6.4	2.8
平行号		标准气体 (固定污染源排放有组织废气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.90	7.47	16.5
	2	3.94	7.44	16.1
	3	3.92	7.36	16.4
	4	3.81	7.36	16.5
	5	3.70	7.40	15.9
	6	3.92	7.49	16.5
	平均值 \bar{x}_5 (mg/m ³)	3.86	7.42	16.3
标准气体浓度 (mg/m ³)		3.91	7.97	17.6
相对误差 RE_5 (%)		1.3	6.9	7.4

表1-30 有证标准物质正确度测试数据

验证单位: 广东省河源生态环境监测站

测试日期: 2021年11月13日~16日

平行号		标准气体 (环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.196	1.35	3.94
	2	0.180	1.37	3.96
	3	0.177	1.38	3.95
	4	0.205	1.38	3.96
	5	0.172	1.38	3.94
	6	0.189	1.39	3.95
	平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)	0.187	1.38	3.95
标准气体浓度 (mg/m ³)		0.20	1.40	3.91
相对误差 RE_6 (%)		6.5	1.4	1.0
平行号		标准气体 (固定污染源排放有组织废气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.90	7.49	16.1
	2	3.90	7.42	16.1
	3	3.92	7.45	16.0
	4	3.94	7.44	16.1
	5	3.90	7.55	16.1
	6	3.92	7.51	16.1
	平均值 \bar{x}_6 (mg/m ³)	3.91	7.48	16.1
标准气体浓度 (mg/m ³)		3.91	7.97	17.6
相对误差 RE_6 (%)		0	6.2	8.5

表1-31 有证标准物质正确度测试数据

验证单位: 苏州市华测检测技术有限公司

测试日期: 2021年11月15日~20日

平行号		标准气体 (环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	0.194	1.30	3.87
	2	0.184	1.29	3.87
	3	0.177	1.27	3.79
	4	0.178	1.28	3.79
	5	0.176	1.26	3.77
	6	0.180	1.21	3.84
	平均值 \bar{x}_7 (mg/m ³)	0.182	1.27	3.82
标准气体浓度 (mg/m ³)		0.20	1.40	3.91
相对误差 RE_7 (%)		9.0	9.3	2.3
平行号		标准气体 (固定污染源排放有组织废气模拟样品)		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/m ³)	1	3.83	7.42	16.8
	2	3.83	7.64	17.1
	3	3.81	7.71	16.8
	4	3.77	7.55	16.8
	5	3.81	7.66	16.8
	6	3.83	7.64	16.7
	平均值 \bar{x}_7 (mg/m ³)	3.81	7.60	16.8
标准气体浓度 (mg/m ³)		3.91	7.97	17.6
相对误差 RE_7 (%)		2.6	4.6	4.5

1.4.2 实际样品加标回收率的测定

7个实验室分别选择当地企业, 采集无组织排放监控点空气及固定污染源有组织排放废气实际样品和样品加标实验, 结果见表1-32~表1-38。

表1-32 实际样品加标测试数据

验证单位: 新疆生产建设兵团生态环境第一监测站

测试日期: 2023年12月4日~13日

平行号		污水厂无组织排放监控点空气				污水厂曝气池有组织排放废气			
		样品 1	加标样品	样品 2	加标样品 2	样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2
测定结果 (mg/m ³)	1	0.35	0.56	0.46	0.89	1.48	2.28	2.67	4.36
	2	0.36	0.57	0.46	0.89	1.49	2.25	2.67	4.33
	3	0.34	0.58	0.45	0.89	1.48	2.23	2.66	4.32
	4	0.35	0.58	0.46	0.88	1.49	2.27	2.66	4.30
	5	0.33	0.58	0.42	0.88	1.50	2.22	2.65	4.30
	6	0.34	0.59	0.47	0.88	1.51	2.23	2.69	4.29
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/m ³)		0.35	0.57	0.45	0.88	1.49	2.25	2.67	4.32
加标量 μ_1 (mg/m ³)		/	0.22	/	0.44	/	0.83	/	1.67
加标回收率 P_1 (%)		/	100	/	97.7	/	91.6	/	98.8

表1-33 实际样品加标测试数据

验证单位: 江西省生态环境监测中心站

测试日期: 2024年1月3日

平行号		造纸厂无组织排放监控点空气				造纸厂有组织排放废气			
		样品 1	加标样品	样品 2	加标样品 2	样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2
测定结果 (mg/m ³)	1	0.18	0.39	0.28	0.73	0.89	1.73	1.78	3.47
	2	0.17	0.38	0.26	0.72	0.91	1.73	1.81	3.47
	3	0.18	0.41	0.27	0.73	0.96	1.82	1.92	3.63
	4	0.17	0.39	0.27	0.74	1.00	1.82	1.99	3.63
	5	0.17	0.38	0.28	0.74	0.99	1.85	1.99	3.70
	6	0.18	0.40	0.28	0.74	0.85	1.68	1.70	3.37
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/m ³)		0.17	0.39	0.28	0.73	0.93	1.77	1.87	3.55
加标量 μ_2 (mg/m ³)		/	0.22	/	0.44	/	0.83	/	1.67
加标回收率 P_2 (%)		/	100	/	104	/	101	/	101

表1-34 实际样品加标测试数据

验证单位: 江苏省连云港环境监测中心

测试日期: 2023年12月21日

平行号		造纸厂无组织排放监控点空		垃圾焚烧厂无组织排放监控		造纸厂有组织排放废气			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	0.28	0.50	0.19	0.65	1.23	1.73	1.23	2.93
	2	0.29	0.50	0.18	0.65	1.24	1.73	1.24	2.98
	3	0.29	0.51	0.18	0.65	1.25	1.82	1.25	2.91
	4	0.28	0.51	0.18	0.63	1.26	1.82	1.26	2.96
	5	0.28	0.50	0.18	0.63	1.24	1.85	1.24	2.97
	6	0.28	0.50	0.18	0.68	1.25	1.68	1.25	2.98
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/m ³)		0.28	0.50	0.18	0.65	1.25	1.77	1.25	2.96
加标量 μ_3 (mg/m ³)		/	0.22	/	0.44	/	0.83	/	1.67
加标回收率 P_3 (%)		/	100	/	107	/	102	/	103

表1-35 实际样品回收测试数据

验证单位: 湖南省益阳生态环境监测中心

测试日期: 2024年1月12日

平行号		污水厂无组织排放监控点空		垃圾焚烧厂无组织排放监控		污水厂曝气池有组织排放废		垃圾焚烧厂有组织排放废气	
		样品 1	加标样品	样品 2	加标样品 2	样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2
测定结果 (mg/m ³)	1	0.32	0.54	0.61	1.04	1.58	2.52	2.05	3.68
	2	0.32	0.54	0.61	1.05	1.57	2.50	2.03	3.70
	3	0.33	0.55	0.62	1.04	1.58	2.52	2.05	3.65
	4	0.31	0.55	0.62	1.05	1.60	2.53	2.02	3.68
	5	0.32	0.55	0.60	1.04	1.58	2.48	2.03	3.62
	6	0.32	0.55	0.62	1.06	1.58	2.47	2.07	3.67
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/m ³)		0.32	0.55	0.61	1.05	1.58	2.50	2.04	3.67
加标量 μ_4 (mg/m ³)		/	0.22	/	0.44	/	0.83	/	1.67
加标回收率 P_4 (%)		/	105	/	100	/	111	/	97.6

表1-36 实际样品加标测试数据

验证单位: 广东省梅州生态环境监测站

测试日期: 2023年12月21日

平行号		垃圾焚烧厂无组织排放监控点空气				垃圾焚烧厂有组织排放废气	电镀厂有组织排放废气		
		样品 1	加标样品	样品 2	加标样品 2	样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2
测定结果 (mg/m ³)	1	0.17	0.39	0.28	0.70	0.50	1.28	1.45	2.98
	2	0.17	0.41	0.28	0.73	0.50	1.29	1.45	3.10
	3	0.18	0.41	0.29	0.72	0.50	1.29	1.51	3.08
	4	0.18	0.40	0.28	0.72	0.50	1.28	1.47	3.13
	5	0.18	0.41	0.28	0.71	0.49	1.30	1.46	3.13
	6	0.18	0.39	0.28	0.71	0.50	1.28	1.44	3.17
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/m ³)		0.18	0.40	0.28	0.72	0.50	1.29	1.46	3.10
加标量 μ_5 (mg/m ³)		/	0.22	/	0.44	/	0.83	/	1.67
加标回收率 P_5 (%)		/	100	/	100	/	95.2	/	98.2

表1-37 实际样品加标测试数据

验证单位: 广东省河源生态环境监测站

测试日期: 2023年12月21日

平行号		电镀厂无组织排放监控点空		垃圾焚烧厂无组织排放监控		电镀厂有组织排放废气		垃圾焚烧厂有组织排放废气	
		样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2	样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2
测定结果 (mg/m ³)	1	0.28	0.51	0.55	0.96	1.31	2.13	1.31	2.90
	2	0.29	0.51	0.55	0.95	1.35	2.12	1.35	2.83
	3	0.29	0.54	0.54	0.95	1.32	2.15	1.32	2.85
	4	0.29	0.51	0.54	0.96	1.34	2.08	1.34	2.80
	5	0.29	0.50	0.53	0.97	1.32	2.07	1.32	2.73
	6	0.29	0.52	0.54	0.98	1.30	2.10	1.30	2.73
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/m ³)		0.29	0.52	0.54	0.96	1.32	2.11	1.32	2.81
加标量 μ_6 (mg/m ³)		/	0.22	/	0.44	/	0.83	/	1.67
加标回收率 P_6 (%)		/	105	/	95.5	/	95.2	/	89.2

表1-38 实际样品加标测试数据

验证单位: 苏州市华测检测技术有限公司

测试日期: 2023年12月21日~27日

平行号		垃圾焚烧厂无组织排放监控点空气				垃圾焚烧厂有组织排放废气			
		样品 1	加标 样品 1	样品 2	加标 样品 2	样品	加标 样品 1	样品 2	加标 样品 2
测定 结果 (mg/m ³)	1	0.30	0.50	0.40	0.85	1.57	2.23	2.85	4.52
	2	0.29	0.51	0.37	0.86	1.58	2.28	2.90	4.53
	3	0.30	0.49	0.37	0.88	1.59	2.47	2.78	4.88
	4	0.29	0.50	0.40	0.91	1.57	2.48	2.85	4.80
	5	0.30	0.50	0.38	0.89	1.56	2.38	2.87	4.58
	6	0.30	0.49	0.41	0.92	1.57	2.42	2.87	4.73
平均值 \bar{x}_7 、 \bar{y}_7 (mg/m ³)		0.30	0.50	0.39	0.88	1.57	2.38	2.85	4.67
加标量 μ_7 (mg/m ³)		/	0.22	/	0.44	/	0.83	/	1.67
加标回收率 P_7 (%)		/	93.3	/	111	/	97.6	/	109

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

7个实验室的环境空气和无组织排放监控点空气中氨方法检出限为0.01 mg/m³~0.02 mg/m³，测定下限为0.04 mg/m³~0.08 mg/m³；固定污染源有组织排放废气中氨方法检出限为0.02 mg/m³~0.04 mg/m³，测定下限为0.08 mg/m³~0.16 mg/m³。方法检出限、测定下限数据见汇总表2-1。

编制组按照HJ 168-2020的有关规定，采用低浓度氨标准气体经吸收液吸收的方式，7次平行测定，计算环境空气和无组织排放监控点空气氨方法检出限为0.02 mg/m³，测定下限为0.08 mg/m³，固定污染源有组织排放废气氨方法检出限为0.04 mg/m³，测定下限为0.16 mg/m³。

按照检出限取最大值的原则，确定本方法的环境空气和无组织排放监控点空气氨方法检出限为0.02 mg/m³，测定下限为0.08 mg/m³。固定污染源有组织排放废气氨方法检出限为0.04 mg/m³，测定下限为0.16 mg/m³。

由于吸收液对氨具有较好的吸收效果，高浓度样品可通过稀释进行测定，故本方法未设定测定上限。

表2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	环境空气和无组织排放监控点空气		固定污染源有组织排放废气	
	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	0.02	0.08	0.04	0.16
2	0.02	0.08	0.03	0.12
3	0.02	0.08	0.04	0.16
4	0.01	0.04	0.04	0.16
5	0.01	0.04	0.04	0.16
6	0.01	0.04	0.02	0.08
7	0.01	0.04	0.02	0.08

2.2 方法精密度汇总

方法精密度汇总数据见表 2-2~表 2-5。

表2-2 标准气体(环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品)测试数据汇总表

实验室号	低浓度 (0.2mg/m ³)			中浓度 (1.40mg/m ³)			高浓度 (3.91mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1	0.182	0.0037	2.0	1.31	0.010	0.79	3.58	0.076	2.1
2	0.181	0.0035	2.0	1.31	0.015	1.1	3.77	0.018	0.46
3	0.178	0.0020	1.1	1.30	0.018	1.4	3.84	0.010	0.27
4	0.186	0.0051	2.8	1.24	0.010	0.79	3.64	0.017	0.47
5	0.180	0.0071	4.0	1.31	0.016	1.2	3.80	0.052	1.4
6	0.186	0.012	6.7	1.38	0.014	1.0	3.95	0.009	0.23
7	0.182	0.0067	3.7	1.27	0.032	2.5	3.82	0.044	1.2
$\bar{\bar{x}_i}$ (mg/m ³)	0.182			1.30			3.77		
S' (mg/m ³)	0.003			0.04			0.12		
RSD' (%)	1.6			3.1			3.2		
重复性限 r (mg/m ³)	0.02			0.05			0.11		
再现性限 R (mg/m ³)	0.02			0.13			0.36		

表2-3 标准气体(固定污染源有组织排放废气模拟样品)测试数据汇总表

实验室号	低浓度(3.91mg/m ³)			中浓度(7.97mg/m ³)			高浓度(17.6mg/m ³)		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1	3.67	0.058	1.6	7.43	0.089	1.2	16.6	0.15	0.89
2	3.74	0.023	0.62	7.62	0.13	1.7	17.2	0.15	0.88
3	3.87	0.039	1.0	7.59	0.037	0.49	16.6	0.14	0.85
4	3.78	0.016	0.43	7.44	0.064	0.85	16.3	0.12	0.74
5	3.86	0.093	2.4	7.42	0.056	0.75	16.3	0.26	1.5
6	3.91	0.009	0.42	7.48	0.049	0.65	16.1	0.041	0.25
7	3.81	0.023	0.61	7.60	0.10	1.4	16.8	0.14	0.81
$\bar{\bar{x}_i}$ (mg/m ³)	3.81			7.51			16.6		
S' (mg/m ³)	0.083			0.088			0.37		
RSD' (%)	2.2			1.2			2.2		
重复性限 r (mg/m ³)	0.13			0.23			0.43		
再现性限 R (mg/m ³)	0.26			0.32			1.11		

表2-4 实际样品(环境空气和无组织排放监控点空气)测试数据汇总

实验室号	垃圾焚烧厂空气			制碱厂空气			电镀厂空气		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1	0.25	0.0041	1.9	0.52	0.0041	0.79	1.06	0.018	1.7
2	0.25	0.010	4.0	0.56	0.012	2.1	1.03	0.008	0.78
3	0.28	0.005	1.8	0.52	0.007	1.4	1.05	0.013	1.2
4	0.26	0.018	6.9	0.49	0.0041	0.84	0.96	0.008	0.83
5	0.24	0.0052	2.2	0.49	0.0081	1.6	1.03	0.025	2.4
6	0.29	0.0041	1.4	0.59	0.0052	0.88	1.08	0.020	1.8
7	0.30	0.0052	1.7	0.48	0.0052	1.1	1.11	0.014	1.3
$\bar{\bar{x}_i}$ (mg/m ³)	0.27			0.52			1.05		
S' (mg/m ³)	0.023			0.041			0.047		
RSD' (%)	8.5			7.9			4.5		
重复性限 r (mg/m ³)	0.02			0.02			0.04		
再现性限 R (mg/m ³)	0.10			0.12			0.14		

表 2-5 实际样品(有组织排放废气)精密度测试数据汇总

实验室号	垃圾焚烧厂废气			制碱厂废气			电镀厂废气		
	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	S_i (mg/m ³)	RSD_i (%)
1	2.98	0.020	0.67	3.57	0.012	0.34	5.44	0.036	0.66
2	2.91	0.030	1.0	3.66	0.036	0.98	5.56	0.058	1.0
3	2.91	0.028	0.96	3.52	0.053	1.5	5.61	0.039	0.70
4	3.09	0.038	1.2	3.24	0.023	0.71	5.61	0.029	0.52
5	2.93	0.047	1.6	3.44	0.046	1.3	5.43	0.062	1.1
6	2.94	0.020	0.68	3.66	0.027	0.74	5.42	0.028	0.52
7	3.15	0.021	0.67	3.45	0.18	5.2	5.71	0.076	1.3
$\bar{\bar{x}_i}$ (mg/m ³)	2.99			3.51			5.54		
S' (mg/m ³)	0.095			0.15			0.11		
RSD' (%)	3.2			4.3			2.0		
重复性限 r (mg/m ³)	0.09			0.21			0.14		
再现性限 R (mg/m ³)	0.29			0.46			0.34		

结论：7个实验室分别对氨浓度为0.20 mg/m³、1.40 mg/m³、3.91 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为1.1%~6.7%、0.79%~2.5%、0.23%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为1.6%、3.1%、3.2%；重复性限分别为0.02 mg/m³、0.05 mg/m³、0.11 mg/m³；再现性限分别为0.02 mg/m³、0.13 mg/m³、0.36 mg/m³。

7个实验室分别对氨浓度为3.91 mg/m³、7.97 mg/m³、17.6 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0.42%~2.4%、0.49%~1.7%、0.25%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为2.2%、1.2%、2.2%；重复性限分别为0.13 mg/m³、0.23 mg/m³、0.43 mg/m³；再现性限分别为0.26 mg/m³、0.32 mg/m³、1.11 mg/m³。

7个实验室对氨平均测定浓度为0.27 mg/m³、0.52 mg/m³和1.05 mg/m³的无组织排放监控点空气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为1.4%~6.9%、0.84%~2.1%、0.78%~2.4%；实验室间相对标准偏差为8.5%、7.9%和4.5%；重复性限为0.02 mg/m³、0.02 mg/m³和0.04 mg/m³；再现性限为0.10 mg/m³、0.12 mg/m³和0.14 mg/m³。

7个实验室分别对氨平均测定浓度为2.99 mg/m³、3.51 mg/m³和5.54 mg/m³的固定污染源有组织排放废气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0.67%~1.6%、0.34%~5.2%和0.52%~1.3%；实验室间相对标准偏差分别为3.2%、4.3%和2.0%；重复性限为0.09 mg/m³、0.21 mg/m³和0.14 mg/m³；再现性限为0.29 mg/m³、0.46 mg/m³和0.34 mg/m³。

2.3 方法正确度汇总

方法正确度汇总数据见表 2-6~表 2-8。

表2-6 有证标准物质（环境空气和无组织排放监控点空气模拟样品）测试数据汇总表

实验室号	低浓度 (0.20 mg/m ³)		中浓度 (1.40 mg/m ³)		高浓度 (3.91 mg/m ³)	
	\bar{x}_i (mg/m ³)	RE_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	RE_i (%)	\bar{x}_i (mg/m ³)	RE_i (%)
1	0.182	9.0	1.31	6.4	3.58	8.4
2	0.181	9.5	1.31	6.4	3.77	3.6
3	0.178	11.0	1.30	7.1	3.84	1.8
4	0.186	7.0	1.24	11.4	3.64	6.9
5	0.180	10.0	1.31	6.4	3.80	2.8
6	0.187	6.5	1.38	1.4	3.95	1.0
7	0.182	9.0	1.27	9.3	3.82	2.3
\bar{RE} (%)	8.9		6.9		3.8	
$S_{\bar{RE}}$ (%)	1.6		3.1		2.8	

表2-7 有证标物质（固定污染源有组织排放废气模拟样品）测试数据汇总表

实验室号	低浓度 (3.91 mg/m ³)		中浓度 (7.97 mg/m ³)		高浓度 (17.6 mg/m ³)	
	\bar{x}_i (mg/m ³)	RE_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	RE_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	RE_i (%)
1	3.67	6.1	7.43	6.8	16.6	5.7
2	3.74	4.3	7.62	4.4	17.2	2.3
3	3.87	1.0	7.59	4.8	16.6	5.7
4	3.78	3.3	7.44	6.6	16.3	7.4
5	3.86	1.3	7.42	6.9	16.3	7.4
6	3.91	0	7.48	6.2	16.1	8.6
7	3.81	2.6	7.60	4.6	16.8	4.5
\bar{RE} (%)	2.7		5.8		5.9	
$S_{\bar{RE}}$ (%)	2.1		1.1		2.1	

表2-8 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	环境空气（无组织排放监控点空气）		固定污染源有组织排放废气	
	P (%)		P (%)	
	样品1 (%)	样品2	样品1	样品2
加标浓度 (mg/m ³)	0.22	0.44	0.83	1.67
1	100	97.7	91.6	98.8
2	100	104	101	86.4
3	100	107	102	103
4	105	100	111	97.6
5	100	100	95.2	98.2
6	105	95.5	95.2	101
7	93.3	111	97.6	109
\bar{P} (%)	100	102	99.1	99.1
$S_{\bar{P}}$ (%)	3.9	5.5	6.4	6.8

结论：7个实验室分别对氨浓度为0.20 mg/m³、1.40 mg/m³、3.91 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定，相对误差分别为6.5%~11.0%、1.4%~11.4%、1.0%~8.4%；相对误差最终值分别为8.9%±3.2%、6.9%±6.2%、3.8%±5.6%。

7个实验室分别对氨浓度为3.91 mg/m³、7.97 mg/m³、17.6 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定，相对误差分别为0%~6.1%、4.4%~6.9%、2.3%~8.6%；相对误差最终值分别为2.7%±4.2%、5.8%±2.2%、5.9%±4.6%。

7个实验室分别对氨测定浓度为0.17 mg/m³~0.35 mg/m³、0.18 mg/m³~0.61 mg/m³，加标浓度为0.22 mg/m³、0.44 mg/m³的无组织排放监控点空气实际样品进行6次重复加标分析测定，加标回收率分别为93.3%~105%、95.5%~111%。

7个实验室分别对氨测定浓度为0.58 mg/m³~1.58 mg/m³、1.25 mg/m³~2.67 mg/m³，加标浓度为0.83 mg/m³、1.67 mg/m³的固定污染源有组织排放废气实际样品进行6次重复加标分析测定，加标回收率分别为91.6%~111%、86.4%~109%。

2.4 方法校准控制指标数据汇总

7个验证单位以质量浓度分别为0 mg/L、0.10 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L、2.00 mg/L的系列绘制标准曲线，结果见表2-9。

表 2-9 7 个实验室校准控制指标数据汇总表

实验室号	标准曲线相关系数	中间点浓度测定的相对误差 (%)
1	0.9995~0.9999	0.6~3.6
2	0.9996~0.9999	0.4~5.0
3	0.9996~0.9999	1.6~1.9
4	0.9992~0.9999	0.2~1.1
5	0.9996~0.9999	0.2~1.0
6	0.9995~0.9999	0.5~4.0
7	0.9994~0.9998	1.0~2.5

结论：7个实验室的标准曲线相关系数在0.9992~0.9999之间，中间点浓度的相对误差在0.2%~5.0%之间。

3 方法验证结论

通过本次验证实验，得出如下结论：

（1）方法检出限和检测下限

环境空气及无组织排放监控点空气采样体积为22.5 L，吸收液定容体积为25 ml时，氨的方法检出限为0.02 mg/m³，测定下限为0.08 mg/m³；固定污染源有组织排放废气采样体积为30.0 L，吸收液定容体积为50 ml，氨的方法检出限为0.04 mg/m³，测定下限为0.16 mg/m³。

（2）方法精密度

7个实验室分别对氨浓度为0.20 mg/m³、1.40 mg/m³、3.91 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为1.1%~6.7%、0.79%~2.5%、0.23%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为1.6%、3.1%、3.2%；重复性限分别为0.02 mg/m³、0.05 mg/m³、0.11 mg/m³；再现性限分别为0.02 mg/m³、0.13 mg/m³、0.36 mg/m³。

7个实验室分别对氨浓度为3.91 mg/m³、7.97 mg/m³、17.6 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为0.42%~2.4%、0.49%~1.7%、0.25%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为2.2%、1.2%、2.2%；重复性限分别为0.13 mg/m³、0.23 mg/m³、0.43 mg/m³；再现性限分别为0.26 mg/m³、0.32 mg/m³、1.11 mg/m³。

7个实验室对氨平均测定浓度为0.27 mg/m³、0.52 mg/m³和1.05 mg/m³的无组织排放监控点空气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为1.4%~6.9%、0.84%~2.1%、0.78%~2.4%；实验室间相对标准偏差为8.5%、7.9%和4.5%；重复性限为0.02 mg/m³、0.02 mg/m³和0.04 mg/m³；再现性限为0.10 mg/m³、0.12 mg/m³和0.14 mg/m³。

7个实验室分别对氨平均测定浓度为2.99 mg/m³、3.51 mg/m³和5.54 mg/m³的固定污染源有组织排放废气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0.67%~1.6%、0.34%~5.2%和0.52%~1.3%；实验室间相对标准偏差分别为3.2%、4.3%和2.0%；重复性限为0.09 mg/m³、0.21 mg/m³和0.14 mg/m³；再现性限为0.29 mg/m³、0.46 mg/m³和0.34 mg/m³。

（3）方法正确度

7个实验室分别对氨浓度为0.20 mg/m³、1.40 mg/m³、3.91 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定，相对误差分别为6.5%~11.0%、1.4%~11.4%、1.0%~8.4%；相对误差最终值分别为8.9%±3.2%、6.9%±6.2%、3.8%±5.6%。

7个实验室分别对氨浓度为3.91 mg/m³、7.97 mg/m³、17.6 mg/m³的统一有证标准物质进行了6次重复测定，相对误差分别为0%~6.1%、4.4%~6.9%、2.3%~8.6%；相对误差最终值分别为2.7%±4.2%、5.8%±2.2%、5.9%±4.6%。

7个实验室分别对氨测定浓度为0.17 mg/m³~0.35 mg/m³、0.18 mg/m³~0.61 mg/m³，加标浓度为0.22 mg/m³、0.44 mg/m³的无组织排放监控点空气实际样品进行6次重复加标分析测定，加标回收率分别为93.3%~105%、95.5%~111%。

7个实验室分别对氨测定浓度为0.58 mg/m³~1.58 mg/m³、1.25 mg/m³~2.67 mg/m³，加标浓度为0.83 mg/m³、1.67 mg/m³的固定污染源有组织排放废气实际样品进行6次重复加标分析测定，加标回收率分别为91.6%~111%、86.4%~109%。

（4）方法校准控制指标

7个实验室的标准曲线相关系数在0.9992~0.9999之间，中间点浓度的相对误差在0.2%~5%之间。

综上，方法各项特性指标达到了预期要求。