

附件 3

**《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法
（征求意见稿）》编制说明**

《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法》标准编制组

二〇二六年一月

项目名称：固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法

项目统一编号：2024-31

承担单位：中国环境监测总站、四川省成都生态环境监测中心站、河北省唐山生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心

编制组主要成员：许人骥、吴佳伦、张慧兰、何晋、袁鹏、李明明、魏钢、陈勇、朱红霞、王萍

标准所技术管理负责人：雷晶

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 相关环保标准和环保工作的需要	3
2.3 相关法律法规要求	6
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	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	13
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	16
5.7 试剂和材料	27
5.8 仪器和设备	30
5.9 样品	31
5.10 分析步骤	39
5.11 结果计算与表示	44
5.12 质量保证与质量控制	45
6 方法比对研究	46
6.1 方法比对	46
6.2 与便携式设备比对	46
6.3 方法比对结论	47
7 方法验证	48
7.1 方法验证方案	48
7.2 方法验证结果	49
7.3 方法验证报告	50
8 与开题报告的差异说明	50
9 标准实施建议	50
10 参考文献	50

附件一 方法验证报告	55
------------------	----

《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为落实大气氨污染防治工作，2023 年 4 月，生态环境部生态环境监测司向总站下发了《关于开展大气氨相关监测标准研究的函》，由中国环境监测总站牵头，四川省成都生态环境监测中心站、河北省唐山生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心作为协作单位，共同承担《环境空气和废气 氨的测定 离子色谱法》的预研究工作。

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

中国环境监测总站在接到任务后，立即成立标准编制组（以下简称编制组），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）^[1]要求，确定标准制定的技术路线。

1.2.2 开展文献资料查询与资料调研，确定方法及研究内容

编制组查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有的固定污染源废气中氨的分析方法、研究进展以及存在问题进行调研，在此基础上进行归纳和总结，明确了建立新标准的指导思想，结合现有实验室仪器水平和分析研究实验条件等制定了技术路线和实验方案。

1.2.3 研究确定实验室内方法特性指标，开展方法验证

2023 年 4 月～9 月，编制组经多次研究确定方法特性指标，制定了具体的方法试验内容和实验室验证方案，并通过实验室和现场实地研究，确定了方法采样条件等内容。同时，召开了验证方案论证会，经充分讨论，专家意见有：1. 一致同意将预研究项目名称《环境空气和废气 氨的测定 离子色谱法》拆分成《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法》和《环境空气 氨的测定 离子色谱法》，并分别开展标准预研究工作；2. 在方法性能验证中进一步明确气体标准物质和液体标准物质的使用环节和操作及比较；3. 现场验证要选择不同类型的典型污染源企业进行验证。故本次预研究标准名称改为《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法》，并在验证方案中增加了气标和液标的相关内容，以及验证时不同类型企业的选择。2023 年 9 月编制组组织 6 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，2023 年 11 月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。

1.2.4 开展技术及形式审查，组织立项研讨会

2023 年 11~12 月，编制组编制完成《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法（征求意

见稿)》和编制说明,组织开展了技术及形式审查和立项研讨会,经过充分论证,专家认为标准方法文本格式规范、内容翔实、可操作性强,编制说明要素齐全,验证实验数据完整,并建议根据标准文本实际内容和排放管控实际需求,将标准名称修改为《固定污染源废气 氨和铵的测定 离子色谱法(征求意见稿)》,故标准名称要素由“氨”改为“氨和铵”。会后,确定项目统一编号:2024-31。

1.2.5 召开预研究结题暨标准修订开题论证会

2023年12月,监测司组织召开预研究结题暨标准修订开题论证会,编制组编制完成《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法(征求意见稿)》和编制说明,经过充分论证,专家认为标准方法文本格式规范、内容翔实、可操作性强,编制说明要素齐全,验证实验数据完整,同意预研究结题。

1.2.6 召开氨在研监测标准协调性专题会议

2025年10月29日,生态环境监测标准工作秘书处组织召开专题会议,研究讨论7项大气氨在研监测标准协调性相关事宜,明确了废气中“氨”的测定条件,建议其测定温度范围为180℃~220℃,同时明确“铵”特指为颗粒态铵盐。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2025年12月24日,监测司组织召开征求意见稿技术审查会,专家通过充分论证,认为该标准方法内容完整,定位准确,技术路线合理,方法验证内容完善,通过技术审查,建议修改完善后提请公开征求意见。编制组根据专家意见修改完善了文本中样品保存、结果表达等技术内容,增补全程序空白质控要求,补充完善本标准对于生态环境标准体系和生态环境管理工作的支撑。

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℃,沸点-33.5℃,相对密度(水=1)0.82;相对密度(空气=1)0.6,蒸气压506.62 kpa(4.7℃),引燃温度651℃,蒸气与空气混合物爆炸极限15.7%-27.4%。氨在常温下稳定,但是在高温分解成氢和氮。一般在一个大气压下450~500℃时分解,如果有铁、镍等催化剂存在,可在300℃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。如果有油脂或其他可燃性物质,则更容易着火。在氧中燃烧时发出黄色火焰,并生成氮和水。氨在一氧化二氮中也能发生爆炸,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,并有时引起飞散或爆炸。主要用作制冷剂及制取铵盐和氮肥。

2.1.2 氨的健康危害

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,重度中毒表现为肺水肿、脑水肿、喉头水肿、喉痉挛、窒息。当大气中 NH_3 浓度过高时,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。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

固定污染源 NH_3 的排放涉及燃料燃烧、化工工业、环境治理、水泥制造等多个行业领域。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。环境治理业垃圾焚烧、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。2023年12月,国务院发布《空气质量持续改善行动计划》,明确提出“稳步推进大气氨污染防治。开展京津冀及周边地区大气氨排放控制试点。……加强氮肥、纯碱等行业大气氨排放治理;强化工业源烟气脱硫脱硝氨逃逸防控。”

2007年,北京率先将氨纳入环境空气质量管理体系,《北京市大气污染物综合排放标准》(DB11/501—2007)第5章规定了包括“大气污染物最高允许排放浓度”“与排气筒高度对应的大气污染物最高允许排放速率”和“无组织排放监控点浓度限值”等三项氨的排放限值要求。2014年8月19日,原环境保护部发布的《大气氨源排放清单编制技术指南(试行)》将氨排放源分为农田化肥、畜禽养殖业以及生物质燃烧、人体排放、化工行业、废物处理和机动车尾气等行业,增强了大气氨控制的科学性、针对性和有效性。截至2023年,我国已发布了12项 NH_3 国家排放标准^[2-13],对固定污染源废气中 NH_3 的排放提出控制要求。新建污染源 NH_3 排放控制限值基本控制在 $8\text{ mg/m}^3\sim 30\text{ mg/m}^3$ 。

部分省份也制定了国家尚未发布相应行业排放标准的地方标准,或者制定了排放限值严于国家排放标准的地方标准,如福建省《水泥工业大气污染排放标准》(DB35/1311-2013)^[14]规定了水泥窑及窑磨一体机 NH_3 排放限值为 8 mg/m^3 。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)^[15]规定了 NH_3 排放限值为 30 mg/m^3 ;《水泥工业大气污染排放标准》(DB11/1054-2013)^[16]规定水泥窑及窑余热利用系统 NH_3 排放限值为 5 mg/m^3 (II时段);《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2017)^[17]规定了 NH_3 10 mg/m^3 (II时段)的排放限值。重庆市《水泥工业大气污染排放标准》(DB50/656-2016)^[18]规定了水泥窑及余热利用系统 NH_3 排放限值为 8 mg/m^3 (主城区)、 10 mg/m^3 (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)^[19]规定了水泥、玻璃、陶瓷行业 NH_3 排放限值为 8 mg/m^3 。河北省《平板玻璃工业大气污染物超低排放标

准》（DB13/2168-2020）^[20]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）^[21]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）。地方排放标准对 NH₃ 的排放管控基本控制在 10 mg/m³ 以下。

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氨逃逸控制要求，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 脱硝工程工艺设计氨逃逸浓度宜小于 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 脱硝工程工艺设计氨逃逸浓度应控制在 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 脱硝工程氨逃逸控制要求为 2.5 mg/m³，SNCR 为 8 mg/m³，SNCR-SCR 联合脱硝工艺氨逃逸控制要求为 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）的氨逃逸控制要求。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氨逃逸管理要求为 2.5 mg/m³（SCR）～8 mg/m³（SNCR）。

表2-1 国内固定污染源有组织废气NH₃排放浓度标准限值

标准类别	标准名称及编号	排放工艺/行业/排口	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	
	橡胶制品工业污染物排放标准 (GB 27632-2011)	现有企业乳胶制品企业浸渍、配料工艺装置	30	
		新建企业乳胶制品企业浸渍、配料工艺装置	10	
	炼焦化学工业污染物排放标准 (GB 16171-2012)	冷鼓、库区焦油各类贮槽；脱硫再生塔；硫铵结晶干燥（现有）	60	
		冷鼓、库区焦油各类贮槽；脱硫再生塔；硫铵结晶干燥（新建）	30	
		冷鼓、库区焦油各类贮槽；脱硫再生塔；硫铵结晶干燥（特别排放限值）	10	
	炼焦化学工业大气污染物排放标准 (GB 16171.1-2024)	焦炉烟囱	8	
		冷鼓、库区焦油各类贮槽；脱硫再生塔；硫铵结晶干燥	20	
	水泥工业大气污染物排放标准 (GB 4915-2013)	水泥窑即窑尾余热利用系统	排放限值	10
			特别排放限值	8
	合成树脂工业污染物排放标准 (GB31572-2015)	现有/新建企业	30	
		环境承载能力弱，大气环境容量较小生态环境脆弱地区	20	
	农药制造工业大气污染物排放标准 (GB39727-2020)	化学原料药制造、农药中间体制造、农药研发机构工业废气、污水处理设施废气	30	
	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	
	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
			特别排放限值	20
		污水处理站废气	排放限值	30

标准类别	标准名称及编号	排放工艺/行业/排口	排放限值 (mg/m ³)	
			特别排放限值	20
	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、尿素等含氨物质	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、尿素等含氨物质)	8	
	玻璃工业大气污染物排放标准 (GB 26453-2022)	玻璃熔窑	8	
地标	福建省《水泥工业大气污染排放标准》 (DB35/1311-2013)	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	
	北京市《大气污染物综合排放标准》 (DB 11/501-2017)	工艺废气	10	
	重庆市《水泥工业大气污染排放标准》 (DB50/656-2016)	水泥窑及余热利用系统	8 (主城区) 10 (其他区域)	
	山东省《山东省建材工业大气污染物排放标准》 (DB37/2373-2018)	水泥、玻璃、陶瓷	8	
	河北省《平板玻璃工业大气污染物超低排放标准》 (DB13/2168-2020)	玻璃熔窑	8	
	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	
	河北省《锅炉大气污染物排放标准》 (DB 13/5161-2020)	SNCR 脱硝	7.6	
		SCR 脱硝、 SNCR/SCR 脱硝	2.3	
	河北省《水泥工业大气污染物超低排放标准》 (DB 13/2167-2020)	水泥窑及余热利用系统	8	
		烘干机、烘干磨、煤磨及冷却机	8	
	河北省《炼焦化学工业大气污染物超低排放标准》 (DB 13/2862-2018)	冷鼓、库区焦油各类贮槽、脱硫再生塔、硫铵结晶干燥、酚氰废水处理站	10	
	江苏省《锅炉大气污染物排放标准》 (DB 32/4385-2022)	SNCR 脱硝	8	
		SCR 脱硝、 SNCR/SCR 脱硝	2.28	
		在用锅炉采用 SNCR/SCR 脱硝	3.8	
		采用氨法脱硫工艺	3	
	江苏省《锅炉大气污染物排放标准》 (DB 32/4385-2022)	SNCR 脱硝	8	
		SNCR/SCR 脱硝	3.8	
		SCR 脱硝	2.28	
		采用氨法脱硫工艺	2	
	浙江省《制鞋工业大气污染物排放标准》 (DB 33/2046-2017)	现有/新建企业	20	
		环境承载能力弱, 大气环境容量较小 生态环境脆弱地区	10	
	浙江省《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》 (DB 33/2015-2016)	涉及氨排放的工艺	10	

目前氨的工业源排放仅通过对生产工艺过程中涉及氨的环节进行核算，而氨法脱硫脱硝工艺导致氨排放虽然有相关标准对其提出管控要求，但尚未纳入清单计算，这可能导致对氨排放水平的低估，也影响了对氨排放的监管效果。特别是在我国大面积开展火电、钢铁等行业超低排放改造，二氧化硫、氮氧化物管控严格、减排效果显著的情况下，有必要对相应的氨法脱硫脱硝工艺产生的氨进行管控。在这样的形势下，部领导提出“开展工业氨排放监测技术研发，编制重点工业行业大气氨检测技术规范”，为工业氨排放的减排和管控提供支撑。

通过对国内外相关研究进行调研，氨排放不仅包括气态氨，同时也存在氨与烟气中酸性气体生成的铵盐，但目前管控和方法标准中主要针对气态氨进行监测，这有可能造成对氨排放的低估。因此有必要建立烟气和烟气颗粒物中氨和铵盐的监测方法标准，对氨排放的总量进行系统监测评估，更好地反映固定污染源氨排放的真实水平，满足监管部门的管控需要。

2.3 相关法律法规要求

《中华人民共和国生态环境法典》第七十六条规定“国家建立健全生态环境监测制度。国务院生态环境主管部门会同有关部门制定生态环境监测规范，构建陆海统筹、天地一体、上下协同、信息共享的生态环境监测网络，统一规划国家生态环境质量监测站点的设置，推进综合监测、协同监测和常态化监测，建立健全监测数据共享机制，加强对生态环境监测的管理。”第二十一条规定“国家建立健全跨行政区域的重点区域、流域、海域生态环境联合保护协调机制，实行统一规划、统一标准、统一监测、统一保护措施。”第一百九十七条规定“企业事业单位和其他生产经营者应当按照国家规定对其排放的工业废气和有毒有害大气污染物进行监测，并保存原始监测记录。监测的具体办法由国务院生态环境主管部门制定。”

《生态环境监测条例》第四条规定“国家建立健全生态环境监测制度，完善生态环境监测规范 and 标准。开展生态环境监测应当遵守生态环境监测规范和标准。”为贯彻上述法律条款要求，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源氨的测定方法，制定本标准。

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）、英国标准协会（BSI）、德国工程师协会（VDI）等公布的标准中，测定氨的方法包括分光光度法、流动注入分析（FIA）、连续流动分析（CFA）以及离子色谱法等^[23-34]，其中分光光度法测定氨的方法最为普遍，具体如表 3-1 所示。

表 3-1 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
----	------	------	------	------

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 连续流动分析 离子色谱法	工业废气 农业废气	8 mg/m ³ —65 mg/m ³
	ISO 11732:2005(E) Water quality — Determination of ammonium nitrogen — Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection	流动注入分析 连续流动分析	地下水 饮用水 地表水 废水	0.1 mg/L—10 mg/L
	ISO 14911:1998 Water quality — Determination of dissolved Li ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ and Ba ²⁺ using ion chromatography — Method for water and waste water	离子色谱法	饮用水 地表水 废水	0.1 mg/L—10 mg/L
	ISO 7150-1-1984(E) Water quality — Determination of ammonium — Part 1: Manual spectrometric method	分光光度法	饮用水 原水 废水	<1 mg/L
美国国家环保局 (EPA)	Procedure for collection and analysis of ammonia in stationary sources conditional test method (CTM-027)	离子色谱法	废气	检出限是动态的, 取决于采样和分析的具体条件
	Method 350.1, Revision 2.0: Determination of Ammonia Nitrogen by Semi-Automated Colorimetry	分光光度法	饮用水 地表水 盐水 生活废水 工业废水	0.01 mg/L—2.0 mg/L
	Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes—Nitrogen, Ammonia (Selective Ion Electrode Method) —Storet No. 00610	选择性离子电极法	地表水 盐水 生活废水 工业废水	0.03 mg/L—1400 mg/L
	Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes—Nitrogen, Ammonia (Automated Colorimetric Phenate Method) —Storet No. 00610	分光光度法	饮用水 地表水 盐水 生活废水 工业废水	0.01 mg/L—2.0 mg/L
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 mg/m ³ —300 mg/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 mg/m^3 — 300 mg/m^3
	VDI 2461 Blatt 2-1976 Gaseous air pollution measurement; measurement of ammonia gas concentration; NESSLER's solution method	分光光度法	环境空气 工业废气 农业废气 室内空气	/
	VDI 2461 Blatt 1-1974 Gaseous air pollution measurement; measurement of ammonia gas concentration; indophenol method	分光光度法	环境空气 工业废气 农业废气 室内空气	/

国际标准化组织（ISO）规定了一种人工测量方法（ISO 21877:2019(E)），包括取样和不同的分析方法，用于测定工业工厂或农业工厂的废气中氨（ NH_3 ）的质量浓度。该方法已在氨气浓度范围约为 8 mg/m^3 至 65 mg/m^3 标准条件下的现场测试中得到验证。该方法取样方式主要为非等速采样（Non-isokinetic sampling）、等速采样（Isokinetic sampling），两者的吸收液均为 $0.05\text{M H}_2\text{SO}_4$ 。分析方法根据 ISO 11732:2005(E)、ISO14911:1998、ISO7150/1-1984。美国国家环保局（EPA）Method 350.1、METHOD:6015: AMMONIA 均采用了分光光度法，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。Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes（Selective Ion Electrode Method）采用选择性离子电极法，即电极电位与氨浓度的对数呈线性关系，由此可测定氨的浓度。英国标准协会（BSI）BS EN 16913:2017 通过超声提取阴离子和阳离子。用离子色谱法分别对萃取液进行阴离子和阳离子的分析， NH_4^+ 分析根据 ISO 14911:1998。德国工程师协会（VDI）VDI 3878-2017 用于测定工业和其他（例如农业）设施废气中氨和气体、蒸汽氨化合物的质量浓度之和。范围约为 0.1 mg/m^3 至 300 mg/m^3 。吸收液为 $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 。分析方法根据 ISO 11732:2005(E)、ISO14911:1998。VDI 2461 Blatt2-1976、VDI 2461 Blatt 1-1974 分别采用了纳氏试剂比色法和水杨酸盐比色法，两者吸收液均为 $0.01\text{N H}_2\text{SO}_4$ ，前者是样品与纳氏试剂反应生成淡红棕色络合物，用 450 nm 波长光度计测量着色的强度。后者是在碱性条件下，与亚硝基铁氰化钠的催化下，与水杨酸盐和次氯酸离子反应生成蓝色化合物，在 630 nm （最大吸收 632 nm ）范围内用光度法测定。是否应该增加 EPA CPM 方法的内容，和该方法实现的目的有一定关系。

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内相关标准中,环境空气及废气氨的测定主要方法包括纳氏试剂分光光度法、次氯酸钠-水杨酸分光光度法、离子色谱法、离子选择电极法等^[35-43]。具体如表 3-2 所示。

表 3-2 国内相关分析方法

分析方法	适用范围	检出限
《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	当吸收液总体积为10 mL, 采样体积为1~4 L 时, 氨的检出限为 0.025 mg/m ³ ; 当吸收液总体积为10 mL, 采样体积为25 L时, 氨的检出限为 0.004 mg/m ³ 。
《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	0.5 µg/10 mL, 当吸收液体积为50 mL, 采气10 L 时, 氨的检出限为0.25 mg/m ³ , 测定范围 1.0 mg/m ³ -20 mg/m ³ 。当吸收液体积为 10 mL, 采气45 L时, 氨的检出限为0.01 mg/m ³ , 测定范围 0.04 mg/m ³ - 0.88 mg/m ³ 。
《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子 (Li ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺) 的测定 离子色谱法》(HJ 800-2016)	环境空气颗粒物	0.012 mg/g (NH ₄ ⁺)
《环境空气降水中阳离子 (Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺) 的测定 离子色谱法》(HJ1005-2018)	环境空气降水	0.02 mg/L (NH ₄ ⁺)
《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	当样品溶液浓度总体积10 mL, 采样体积为60 L 时, 最低检出限浓度为0.014 mg/m 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)	环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气	环境空气采样体积为30 L, 吸收液体积为 10 mL 时, 氨的检出限为0.003 mg/m ³ 。
《固定污染源废气 氨的测定 便携式紫外吸收法》(DB 13/T 5467-2021)	固定污染源废气	0.5 mg/m ³
《馆藏文物保存环境检测 气体扩散采样测定方法 氨的测定》 (WW/T 0047-2012)	馆藏文物保护环境及其他室内环境	2.0 µg/L
《卷烟 主流烟气中氨的测定 离子色谱法》(YC/T 377-2010)	卷烟主流烟气	0.33 µg/cig
《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 mg/m ³

国内环境空气及废气中氨的测定方法主要有纳氏试剂分光光度法、次氯酸钠-水杨酸分光光度法、离子色谱法、离子选择电极法、气相分子吸收光谱法等^[44-47]。纳氏试剂分光光度

法和次氯酸钠-水杨酸分光光度法适用于环境空气及废气中氨的测定，当空气中含有甲醛或者硫化氢时，这两种方法需要经过特殊的前处理，比较麻烦，同时试剂对环境污染严重，比色不稳定，干扰因素较多，操作也比较复杂。目前离子色谱法也普遍适用于环境空气中氨的测定，有研究表明：该方法无需对待测物进行衍生转化，前处理操作简单、分析时间短、选择性好，可满足高通量样品的检测需求，与纳氏试剂比色法的测定结果一致，可为大气和室内空气中氨气的监测提供一种新的测试手段，但是对高浓度氨的测定有待考究^[48, 49]。气相分子吸收光谱法具备了进样自动化、分析速度快、直接输出样品浓度、测试成本低等优点，与经典的纳氏试剂进行比较，该方法测定的准确性、精密性优于传统纳氏试剂分光光度法，既可测定痕量又能测定高含量。近年来，也有应用光腔衰荡技术、光学反馈腔衰荡光谱技术自动测定环境空气及废气中的氨。国内相关研究具体如表 3-3、表 3-4 所示^[50-94]。

表 3-3 国内相关分析方法比较

方法	次氯酸钠-水杨酸分光光度法	纳氏试剂分光光度法	离子选择电极法	离子色谱法	气相分子吸收光谱法
选择性	较差	较差	中等	好	较好
灵敏度	较高	低	高	高	高
测试时间	较长	较短	较短	短	短
操作复杂程度	较复杂	较复杂	简便	简便	简便
所需药剂数量	较多	较多	少	少	少
测试成本	低	较低	高	高	高

表 3-4 国内相关文献方法比较

介质	目标化合物	文献/标准来源	分析方法	研究结果
环境空气及废气	氨的测定	纳氏试剂分光光度法测定空气中氨	纳氏试剂分光光度法	采集好的样品，应尽快分析，必要时于 2-5℃ 下冷藏，可贮存 7 d。纳氏试剂剧毒性，要妥善处理废液，以免造成环境污染。采样管应选用玻璃或聚四氟乙烯，其他采样管对氨气有吸附。采样过程要注意吸收管的密闭性，保证吸收效率。
环境空气及废气	氨的测定	纳氏试剂分光光度法测定环境空气中氨的不确定度评定	纳氏试剂分光光度法	标准溶液、标准曲线拟合、样品重复测定、分光光度计、取吸收液体积和采集气样气体标况体积这六部分引入的不确定度。本次测量合成不确定度为 0.042，最大的相对不确定度分量为大气采样器流量计引入 0.029。

介质	目标化合物	文献/标准来源	分析方法	研究结果
环境空气及废气	氨的测定	纳氏试剂分光光度法测定环境空气与废气中氨的探讨	纳氏试剂分光光度法	采用纳氏试剂分光光度法测定环境空气与废气中氨，操作简单、快速，灵敏度较高，但分析环境温度、样品溶液 pH 值、样品溶液浓度高低等因素都对检测结果影响较大，因此检测的各个环节都要严谨，在试剂准备、器具准备、取样、分析等环节，以及分析环境都要严格控制，才能使检测结果更加准确。
工作场所空气	氨的测定	水杨酸盐分光光度法测定空气中的氨	次氯酸钠-水杨酸分光光度法	水杨酸盐分光光度法测定空气中氨，具有操作简便，选择性好，灵敏度高，便于推广等优点。为使气泡吸收管采样有良好的吸收效率，确保测定结果真实反映现场浓度，采集样品的大型气泡吸收管的进气尖嘴的内径要相同，嘴尖距吸收管底的距离应保持一致，吸收管磨口处气密性要好。这样可减小采样产生的系统误差，提高采样效率。为保证检测结果的准确，本法应使用无氨去离子水，所有测氨的玻璃器皿不用于其他测定，避免与高浓度氨或铵盐接触，可提高方法的准确性。
环境空气	氨的测定	分光光度法测定环境中高浓度氨控制因素优化研究	次氯酸钠-水杨酸分光光度法	采样体积对高浓度氨影响显著，适当提高硫酸吸收液的浓度可以提高空气中氨的吸收效率；优化方案：采集流量 400 mL/min、采样体积 5 L、吸收液摩尔浓度 0.010 mol/L，优化法氨测定的线性范围为 0.10~379.46 mg/m ³ ，比标准法测定上限（12 mg/m ³ ）提升了约 30 倍。
环境空气	氨的测定	离子选择电极法测定大气中的氨	离子选择电极法	氨气敏电极法用于空气中氨含量的测定可达到其他方法相同的效力，方法的优点是快速、简便，在水质氨含量的测定中氨气敏电极使用广泛，因此，通常环境监测实验室广泛适用。
环境空气	氨的测定	离子色谱法测定空气中的氨气	离子色谱法	以溶液吸收—离子色谱法测定空气中氨气的方法。该法操作简便采样效率高、无干扰离子影响，与纳氏试剂比色法的测定结果一致，可为大气和室内空气中氨气的监测提供一种新的测试手段。
环境空气	氨的测定	离子色谱法测定空气中的氨、胍和乙醇胺	离子色谱法	该方法无需对待测物进行衍生转化，前处理操作简单、分析时间短、选择性好，可满足高通量样品的检测需求。若配合在线空气采集装置，使用在线监测技术可大大提高测试的及时性，满足实时快速检测的需求。将本方法应用于评价室内工作场所的空气质量具有较高的实用价值。
环境空气	氨的测定	离子色谱法测定空气中、氨的含量	离子色谱法	以稀硫酸吸收、离子色谱法测定空气中氨的分析方法，并对空气中氨的含量进行了测定。此方法具有快速、准确、无干扰、检出限低、线性范围宽等优点。
环境空气	氨的测定	离子色谱法测定工作场所空气中的氨	离子色谱法	离子色谱法相对比分光光度法简单，选择性好，灵敏度高，数据重现性好，中间环节少，污染和干扰小，且两种方法的测定结果差异无显著性，更具有工作场所空气中的氨浓度测定的实用性。

介质	目标化合物	文献/标准来源	分析方法	研究结果
环境空气	氨的测定	气相分子吸收光谱法测定空气中氨气的方法	气相分子吸收光谱法	建立了空气中氨气的气相分子吸收光谱法,该方法是在2%~3% 盐酸酸性环境下,将空气中氨气样品加入无水乙醇煮沸消除亚硝酸盐的干扰后,用次溴酸盐氧化剂将氨气氧化成等量亚硝酸盐,通过气相分子吸收光谱法测定亚硝酸盐的含量,其标准曲线的相关系数达0.9995以上,精密度范围在0.4%~1.1%之间,加标回收率在98.5%~105%之间,表明方法准确可行。同时,将气相分子吸收光谱法与经典的方法纳氏试剂法的实验对比分析,结果表明气相分子吸收光谱法具有更强的抗干扰性和低毒性。

在实际固定污染源废气氨采样过程中,参照EPA CTM-027(离子色谱法)与HJ 533-2009(纳氏试剂法)方法,为保证吸收效果,采用四支稀硫酸吸收瓶串联进行氨采集。结果显示,四支吸收瓶中均检出氨且其浓度未见明显递减趋势,表明氨在吸收系统中发生了显著穿透,反映出在该方法条件下氨的吸收效率不足^[9]。因此,当前固定污染源废气中氨的采样方式仍需进一步系统研究与优化。同时,在线设备对氨的监测,不同原理的监测设备之间、相同原理不同厂家的设备,测定结果也存在明显差异。目前针对氨气固定污染源监测,受酸性气体及水蒸气的干扰较大,手工监测对采样条件有极高的要求。我国现有的氨手工监测标准方法主要有分光光度法、离子选择电极法、离子色谱法,均对关键的采样环节简单描述,忽视了采样环节的重要性,采样过程干扰因素较多。手工采样过程可能存在采样管加热区域覆盖不全、内壁吸附、内壁冷凝水吸收等问题,造成采样损失,导致手工监测结果偏低。开展固定污染源废气氨的监测方法研究,通过高温采样不产生冷凝水,抑制铵盐的生成,减少氨的损失,实现对氨的准确定量,建立一种能准确定量的固定污染源氨的实验室监测方法,以便对废气中氨排放的真实状况进行了解,为环境管理提供科学的数据支撑。

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《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)。
- (3) 环境监测分析方法标准的制(修)订应符合《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)。
- (4) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (5) 制订本标准首先考虑符合我国的有关法律和法规,同时引用国外相关标准中的先进内容,结合国情,既参考国外最新的方法技术以及仪器设备,又考虑国内现有监测机构现有仪器水平,使制订后的标准分析方法应满足相关环保标准和环保工作的要求,确保方法标准的科学性、先进性和普遍适用性。

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，确定整个固定污染源氨的监测方法的关键点、难点均在采样环节。经过编制组多次内部讨论以及专家咨询，确定利用模拟烟道在实验室考察采样环节的相关条件，通过采集氨标准气体的形式考察采样环节的吸收瓶类型、采样流量、吸收液种类、酸度及体积、采样管材质及温度、湿度影响、采样方式、滤筒类型、吸收温度等条件对氨气吸收效率的影响。离子色谱分析环节，参考现有离子色谱分析铵根离子的相关标准，对色谱柱选择、淋洗液浓度、淋洗液流速、柱温和抑制器电流等关键参数进行确认，最终形成方法雏形。

(2) 标准制订具体技术路线，见图4-1。

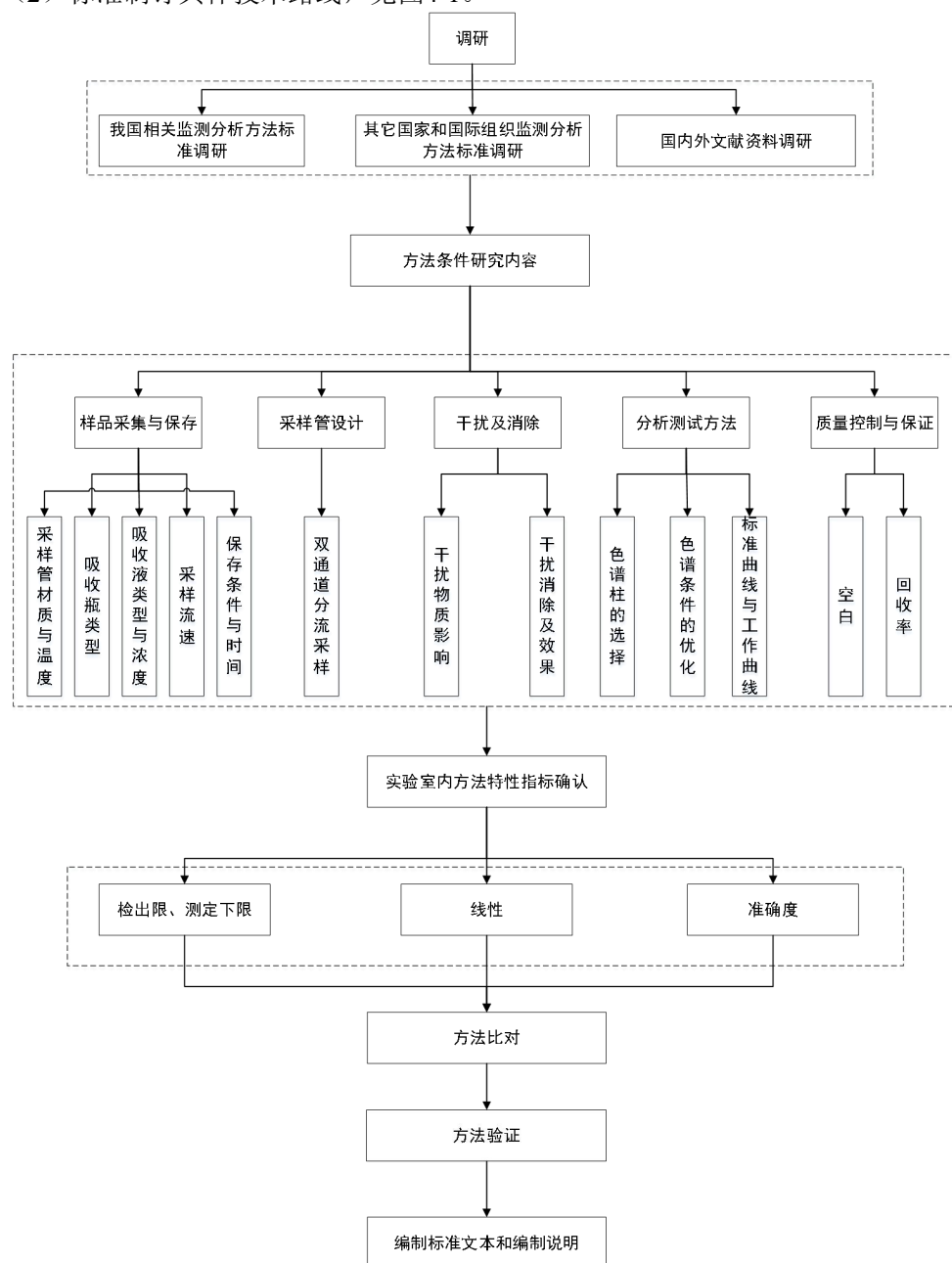


图 4-1 标准制定技术路线图

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定测定固定污染源有组织排放废气中氨，以及氨赋存形态的测定的离子色谱监测方法。

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，可以满足我国现行排放标准管控要求。此外，本标准亦适用于对固定污染源废气中氨的赋存形态进行区分测定（即分别测定气态氨与颗粒物中铵的含量），从而为实施更精细化的环境监管提供科学依据与技术支持。

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

本标准规定了测定固定污染源废气中氨的离子色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中氨的测定，以及氨赋存形态的测定。

当吸收液采样体积为 4.5 L（标准状态），吸收液体积为 50 mL，进样量为 25 μ L 时，废气中氨的检出限为 0.2 mg/m³、测定下限为 0.8 mg/m³；氨赋存形态的测定时，当滤筒采样体积为 150 L（标准状态），提取液体积为 50 mL，进样量为 25 μ L 时，颗粒物中铵的检出限为 0.02 mg/m³（以氨计）、测定下限为 0.08 mg/m³（以氨计）。

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。此外，由于烟尘采样方式一般为等速跟踪，不同污染源采样体积有较大的差异，在计算方法检出限时，烟尘采样体积以最低推荐流量和采样时间计算得到。

验证实验室方法检出限测试结果详见方法验证报告（附件 1）。

5.3 规范性引用文件

本方法引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）有效版本适用于本方法。

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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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 397 固定源废气监测技术规范

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，结合本标准内容，设置了“术语和定义”要素：具体包括固定污染源废气中的氨、固

定污染源废气中氨赋存形态、分流采样和分流采样管的术语和定义。

在采样管的前端装有滤筒，截留了固定污染源废气中的烟尘颗粒物，实验室用吸收液提取后，采用离子色谱分析铵根离子的含量，以此测定固定污染源废气颗粒物中铵。铵盐的种类很多，因此均以铵根离子表示。根据《火电厂烟气脱硝催化剂检测技术规范》（DL/T 1286—2013）中的定义，氨逃逸反应器出口烟气中氨的质量与烟气体积（101 325Pa、0 °C，干基，过量空气系数 1.4）之比，铵盐也应包括在氨逃逸范围内，国内外相关研究结果也支持这一结论。与此定义相关的还有美国环保署提出的可凝结颗粒物（CPM），其定义是指在排放前的烟气中处于气态，在排放后经过大气的稀释降温作用立即凝结形成的固态或液态颗粒的物质。无论是氨气还是铵盐，均会有组织排放到大气环境中，且在一定条件下会相互转化，综合考虑，为了监管氨逃逸，排放标准控制的氨应监测排放氨的总量，而不仅限于某种形态。由于大部分的铵盐（如亚硫酸铵、碳酸铵等）在 180 °C 下会分解为气态氨，因此为了与《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）一致且简化操作，将采样管全程温度设为 180 °C，在此条件下，滤筒采集到的铵盐会分解为气态氨，与原本存在的气态氨一并被吸收液吸收，由离子色谱仪测定，从而得到排放氨的总量，即固定污染源中的氨。因此，固定污染源废气中氨：指分流采样管为 180 °C 及本方法规定的其他条件下采集固定污染源废气，吸收液能采集到的氨。

气态氨与颗粒物中铵在大气中的迁移转化过程存在差异，对环境的影响亦不完全相同。当需要研究固定污染源废气中氨赋存形态（气态氨和颗粒物中铵各自的量）为精细化监管提供科学支撑时，可采用以下方法进行采样与分析：将采样管全程温度控制为废气温度，从而维持气态氨与颗粒物中铵在固定污染源中的原有动态平衡状态。通过滤筒采集颗粒物中铵，吸收液吸收气态氨，并分别采用离子色谱仪对两种样品进行分析，即可准确定量气态氨与颗粒物中铵的浓度。因此，固定污染源废气中氨赋存形态：指分流采样管为废气温度及本方法规定的其他条件下采集固定污染源废气，吸收液能采集到的气态氨和滤筒能采集到的颗粒物中铵盐（以氨计）。

分流采样是基于本标准提出，通过分流设计使采样管中气流为高线速度，降低目标物在采样管中的吸附与反应，并可实现固定污染源废气不同赋存形态的污染物分别采集的采样方式。

分流采样管是根据分流采样原理的多通道采样管。

5.5 方法原理

固定污染源废气中氨的测定：固定污染源废气经过装有滤筒过滤装置的 180 °C 分流采样管，颗粒物中铵（如亚硫酸铵、碳酸铵等）在高温作用下分解生成气态氨，并与废气中原有的气态氨一同被后端稀硫酸吸收液吸收，将吸收液注入离子色谱仪，经分离柱分离，电导检测器检测铵离子，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。根据分析结果，可计算出固定污染源废气中氨的浓度。

固定污染源废气中氨赋存形态的测定：固定污染源废气经过装有滤筒过滤装置的与废气相同温度的分流采样管，颗粒物中铵被截留在前端滤筒上，气态氨被后端稀硫酸吸收液吸收，颗粒物中铵用提取液超声提取，分别将提取液和吸收液注入离子色谱仪，经分离柱分离，电

导检测器检测铵离子，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。根据分析结果，可分别计算出固定污染源废气中气态氨与颗粒物中铵的浓度。

5.6 干扰和消除

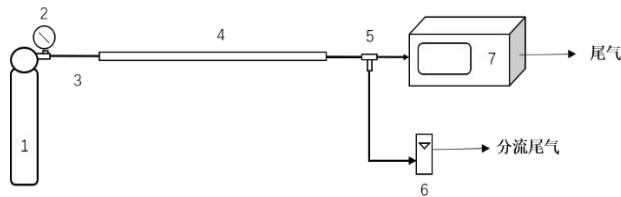
5.6.1 采样环节

5.6.1.1 采样环节的干扰

(1) 管线材质的影响

对于气体的采集，管线是否对目标物有吸附至关重要。管线材质的筛选，主要涉及两个部分的管线，一是采样管，二是连接管线。

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通过不同材质的管线采集氨标准气体，考察氨标准气体的回收率，筛选出可以用于氨气采集的管线材质。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）直接连到氨气分析仪的进样口，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 5-1。打开标准气体阀门后，每隔 1 min 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——已充分饱和聚氟材质管线；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 5-1 管线吸附性测试流路示意图

氨标准气体（20.2 $\mu\text{mol/mol}$ ）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 20.0 $\mu\text{mol/mol}$ 。将相同长度（约 3 m）、相同内径的不锈钢管、钛合金管、聚四氟乙烯管、硅胶管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 5-2。氨气分析仪采样泵流量为 1.0 L/min。

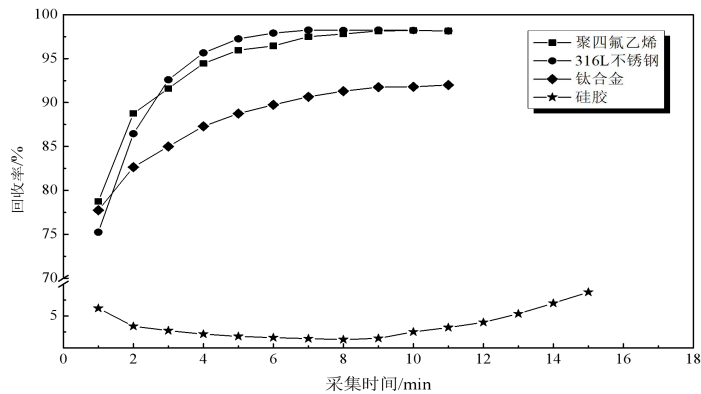


图 5-2 不同材质管线吸附效果对比

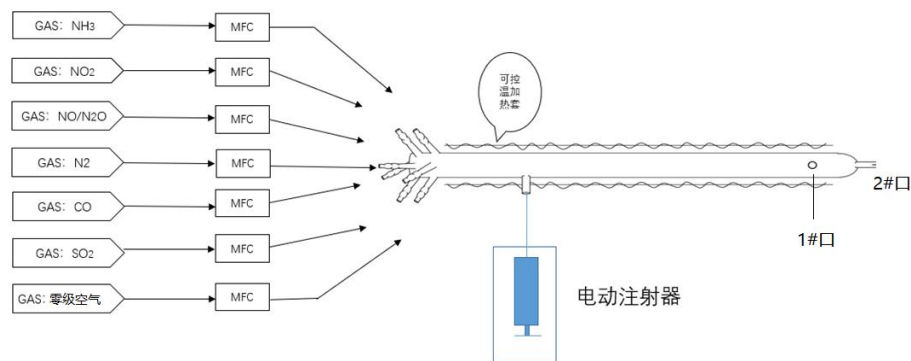
可见，相同的氨标准气体、相同长度的管线、相同的流量通入分析仪后，连接聚四氟乙烯管和 316L 不锈钢管的仪器读数迅速上升，约 5 min 后趋于平衡，回收率达 98%；连接钛合金管的仪器读数上升较迅速，约 10 min 后达到平衡，回收率为 92%；连接硅胶管的仪器读数在很低的水平先缓慢下降，再缓慢上升，15 min 后仍未达到平衡，且回收率仅为 11%。结果表明，聚四氟乙烯管和 316L 不锈钢管对氨气的吸附较小，钛合金管对氨气有一定的吸附，硅胶管对氨气具有很强的吸附。

从相同体积的价格上看，钛合金最贵，聚四氟乙烯次之，316L 不锈钢最便宜。

结合吸附性、耐热性及经济性，在废气采样过程中，氨气采样管的材质选择 316L 不锈钢，采集氨气的连接管线选择聚四氟乙烯材质，采样过程应避免氨气与硅胶直接接触，以此降低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。

（2）温度的影响

编制组在采样条件的考察期间，定制了模拟烟道以考察不同温度、水分、其他气态物质对氨测定的影响，结构示意图见图 5-3。模拟烟道主体管路为电解抛光的 316L 不锈钢，主管道内径 5 cm，气态物质均由经校准的电子质量流量计（MFC）控制加入，液态纯水由高精度电动注射泵加入。液态水加入模拟烟道后，会在高温下瞬间汽化。模拟烟道最大设置温度为 180 ℃，水分含量通过阻容法实测。投入使用前，对模拟烟道的控温效果、流速控制精度和稳定性、混匀效果等做了考察，确保能满足模拟废气的需要。



（1#口可采样，也可装入水分含量探头）

图 5-3 模拟烟道结构示意图

编制组利用模拟烟道考察了氨标准气体在未加湿状态下，以氮气为稀释气体配制 20.0 $\mu\text{mol/mol}$ 氨气进入模拟烟道。在模拟烟道出口端，通过约 30 cm 聚四氟乙烯管连接吸收瓶进行采样，采样流速 0.3 L/min，结果见表 5-1。

表 5-1 温度对氨气吸收效率的影响

测定次数	烟道设定加热温度（℃）	氨气回收率（%）
1	常温	65.5
2	常温	72.1

测定次数	烟道设定加热温度 (°C)	氨气回收率 (%)
3	120	77.1
4	120	77.1
5	140	76.3
6	140	74.7
7	160	80.9
8	160	81.0
9	180	83.0
10	180	89.3

因模拟烟道的加热元件在 316L 管道外表面, 内外有温差, 而且采样过程伴随气体的流动, 会持续带走热量, 因此实测烟道内部流体比设定温度低。一般而言, 管内气体流量越大, 温差越大。由此初步可知, 随着温度的增加, 氨气回收率呈上升趋势。

(3) 水分的干扰

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的氨气的回收效率, 结果见表 5-2。

表 5-2 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 (水分含量 28%)
1	83.0	92.7
2	89.3	99.9
3	80.5	94.1
4	85.6	90.0
5	95.1	96.5
6	94.6	90.7
7	92.2	99.1
8	90.6	91.4
9	88.1	99.4
10	94.8	97.2
平均值	89.4	95.1
相对标准偏差 (%)	5.7	4.0

注: 水分含量为体积比, 下文如无特别注明, 均如此。

由上表可知, 加湿状态氨气的回收率高于干燥状态的回收率, 相对标准偏差也优于干燥状态, 说明在氨标准气体中加入气态水不会造成氨的损失。而且, 由于氨在水中高溶解度, 有气态水存在的情况下, 反而会减弱采样管内壁对氨气的吸附。

考虑到氨气极易溶于液态水的性质，编制组串联两支多孔板吸收瓶采集加湿的氨标准气体，第 1 支为空瓶，第 2 支装 50 mL 吸收液。采样结束，分别测定两支吸收瓶中的铵根离子含量，结果见表 5-3。

表 5-3 冷凝水对氨气的测定结果的影响

类 别	测定结果（ μg ）	吸收效率（%）
理论值	9.1143	/
第 1 支吸收瓶	6.1860	67.5
第 2 支吸收瓶	0.9239	10.1

即便第 1 支吸收瓶为空瓶，对氨气的吸收也主要发生在第 1 支吸收瓶。因为采集加湿的氨标准气体时，高温高湿模拟废气流至吸收瓶时，因为温度突降，气态水会在第 1 支吸收瓶中冷凝液化，液态水滴便会吸收通过的氨。由于氨良好的水溶性，造成大部分氨被第 1 支“空瓶”吸收。考虑到固定污染源废气一般都含有一定的湿度，在实际监测过程中，废气进入吸收瓶前，需防止冷凝水的产生，否则会造成氨测定显著偏低。

（4）酸性气体对氨气测定的干扰

固定污染源废气中常见的酸性气体（NO、NO₂、SO₂等）可能会与氨气发生反应，有的反应特别迅速，可能导致采集的样品代表性不够、氨的测定结果偏低。利用模拟烟道进行实验，在未加湿、加湿的情况下，分别由 MFC 加入氨标气及不同的干扰物标气，在模拟烟道 1#口处不通过采样管直连吸收瓶，采样流量为 0.3 L/min，多余气体通过 2#排空。模拟烟道设置温度 180 ℃，烟道内未添加催化剂。通过测定氨气的回收率，考察不同干扰气对氨气回收率的影响。常见干扰气 NO、NO₂、SO₂ 和 CO 对氨气的影响见图 5-4～图 5-7。由于氯化氢、氯气具有强腐蚀性，对 MFC 损伤较大，因此未考察它们在模拟烟道中对氨的影响。

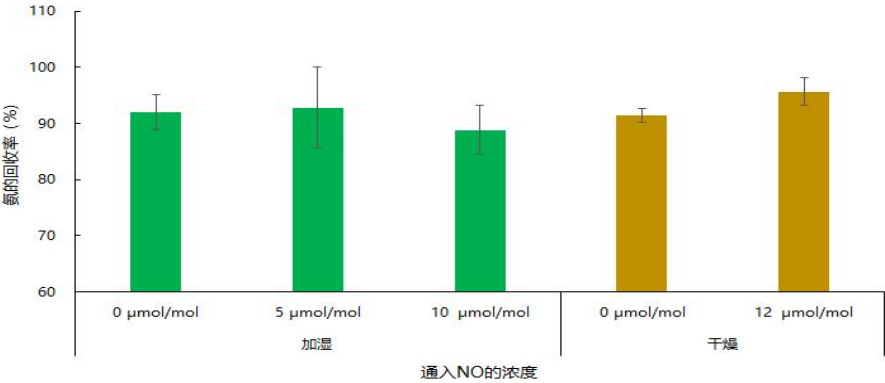


图 5-4 NO 对氨回收率的影响（n=3）

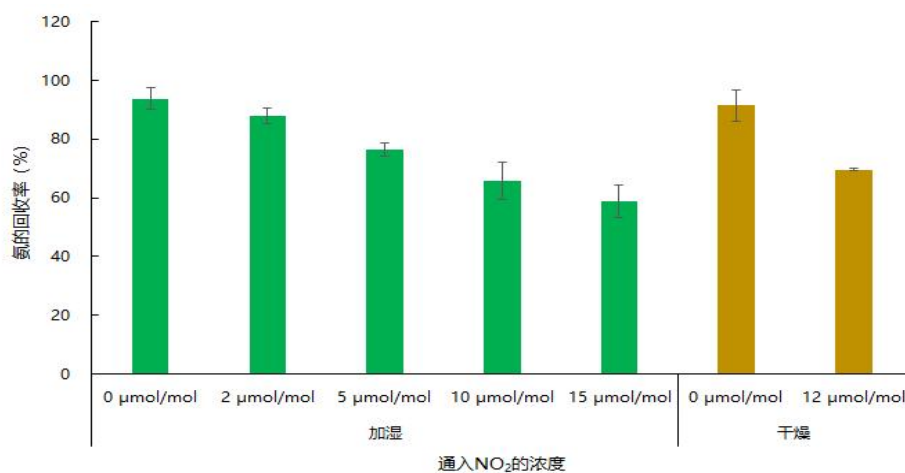


图 5-5 NO₂对氨回收率的影响 (n=3)

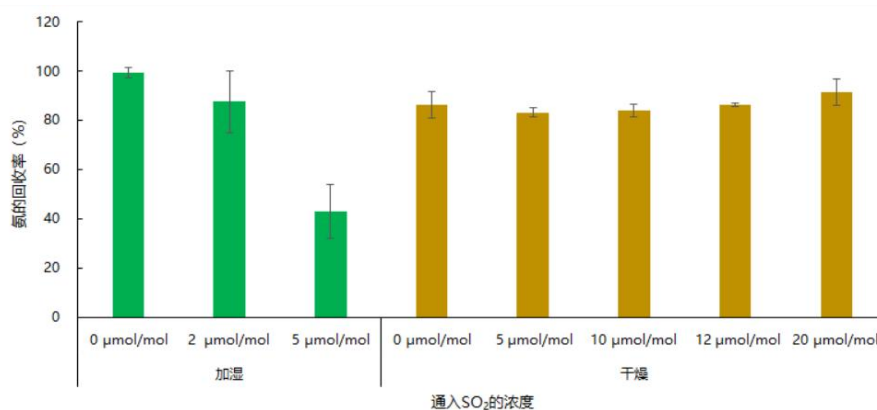


图 5-6 SO₂对氨回收率的影响 (n=3)

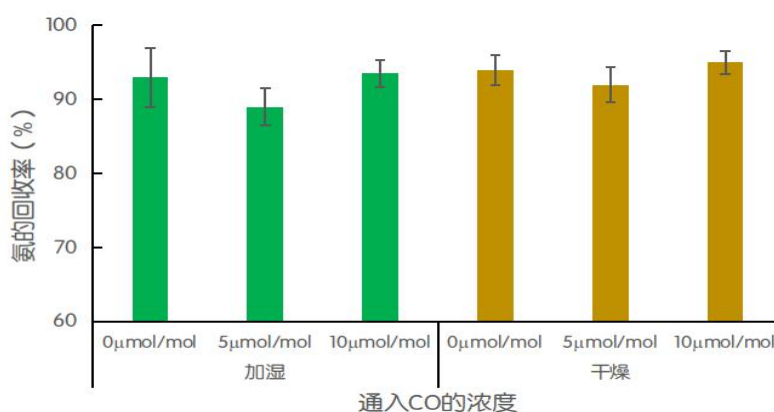


图 5-7 CO对氨回收率的影响 (n=3)

在本实验条件下，当模拟废气为干燥时，氨在模拟烟道内基本不会与 NO、SO₂ 反应，对氨的回收率没有影响；NO₂ 对氨的回收率有一定影响。在加湿状态下，SO₂、NO₂ 会使氨的回收率明显降低，NO 会使氨的回收率略有降低，CO 对氨的回收率没有影响。

5.6.1.2 采样环节干扰消除

通过模拟烟道实验发现了多个重要问题，它们均可能造成氨气浓度偏低，包括：多种材质的管线对氨气有吸附；选择吸附较低的 316L 不锈钢（见 5.6.1.1（1）、（2））用作氨气的采样管，在采样管温度较高、采样流速较低的情况下，仍然对氨气有一定的吸附（约 8%）；液态水（冷凝水）或潮湿的滤筒易吸收氨气；一些常见的酸性气体会与氨气反应。

因此，对于固定污染源中氨的采样，传统吸收液采样方式面临一个根本矛盾：

①若采用较高采样流量以保证样品在管路中快速通过，则气体在吸收液中的停留时间不足，易导致吸收效率下降、监测结果偏低。如 3.2 中所述，在实际固定污染源废气氨采样实验，参照 EPA CTM-027（离子色谱法）与 HJ 533-2009（纳氏试剂法）方法，串联四支吸收瓶中均检出氨，表明氨在吸收系统中发生了显著穿透，反映出在该方法条件下氨的吸收效率不足。

②若将流量降至 0.3 L/min 以下以保证吸收效率（实验验证见 5.9.2.1），则氨气在到达吸收液前的长路径采样管内，将有充分时间发生吸附、反应与沉降，样品代表性难以保障。

为解决上述“高速则吸收不足，低速则管路损失”的两难困境，编制组提出了分流采样管设计方案。该方案的核心是采取“高速输送、末端低速采集”的分流策略，通过以下三个方面设计实现高保真输送与高效捕获的统一：

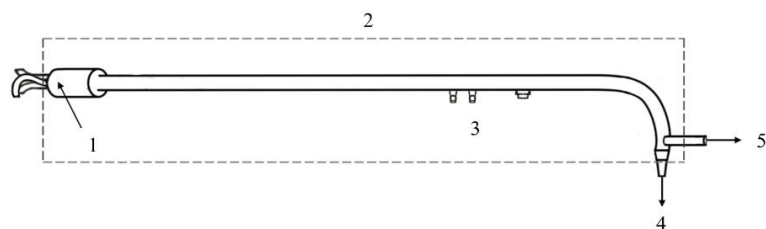
①高速输送降低反应与吸附。采样管主管维持 ≥ 10 L/min 的流量，若管内径为 8 mm，线速度超过 3.3 m/s，使气体在 0.5 s 内可通过 1.5 m 管段。高流速可大幅缩短气体在管内的停留时间，使氨和其他物质的反应来不及进行，而且吸附也会因为高速“冲刷”效果进一步降低。

②合理管径减少气体与管内壁接触。气体分子与管内壁的接触概率越大，吸附损失通常越高。在相同线速度与管长条件下，增大管径可降低气体分子与管壁的碰撞频率。因此，主管选用约 8 mm 的内径，这不仅是行业内常见且通用的配置，也能够保证输送效率的同时，有效减少吸附损失。

③末端低速分流实现高效捕获。在管路末端，仅分流约 0.3 L/min 的气体进入吸收液，该分流段长度仅十余厘米，因内表面积小、暴露时间极短，氨气损失可忽略不计，从而确保气体在吸收液中得以高效吸收。

分流采样方式不仅在氨气采集上优势显著，其设计还拓展了其在固定污染源废气监测中的综合应用价值。该方式还便于实现气态与颗粒态污染物的分离采集：通过调节分流采样管主通道的流速，可使其与污染源管道内流速保持一致，从而实现对颗粒物的等速采样，确保颗粒物样品的代表性。

尽管分流采样方式可能并非解决固定污染源氨采集问题的唯一技术方案，但无论是从工作原理的科学性，还是从实施的经济性与可行性来看，它都是当前最具前景的优选方案之一。其核心优势在于，通过“高速输送、末端低速采集”的通用设计原理，有效克服了采样过程中因吸附、反应或沉降导致的样品损失问题。这一特性赋予了该方法强大的普及潜力与扩展性。该采样方式可推广应用于其他具有强吸附性、易发生反应或形态不稳定的气态污染物的采集，为解决复杂烟气组分的高保真采样提供了通用且高效的技术路径。



1——过滤装置（安装滤筒或金属过滤器）；2——采样管加热区域；3——温度与压力传感、加热控制与数据接口；4——烟气采样器接口；5——烟尘采样器接口

图 5-8 分流采样管主要结构示意图

分流采样管结构示意图见图 5-8，管身采用内壁电解抛光的 316L 不锈钢，可全程加热（包括滤筒放置的滤头以及采样接口），防止水蒸汽在进入吸收瓶之前冷凝，且烟气采样口设计成竖直向下，出口直接与吸收瓶的入口“无缝”连接，让废气水分冷凝发生在吸收瓶的进气管内，从而避免氨气因水蒸气冷凝造成的测定结果偏低。烟气采样口下端直接连接吸收瓶采集氨气，烟尘采样口连接烟尘采样器。利用烟尘采样大流量的特点，让经过滤筒后的烟气以极快的速度通过采样管，在采样管尾端利用烟气采样器从中“抽取”小部分烟气进行氨气含量的测定。

（1）水分的干扰消除

根据 5.6.1.1（3）结果，因氨气极易溶于水的性质，在监测废气中氨气的含量时，采样结束滤筒如有液态水可能造成氨气测定结果偏低。就此，编制组进行了考察。利用模拟烟道（设为 180℃）和 1.5 m 长分流采样管进行实验，采集 10 μmol/mol 的加湿氨标准气体，采样管管身（不含滤筒部分）为 220℃，总流速为 10.3 L/min，采样流路示意图见图 5-9。

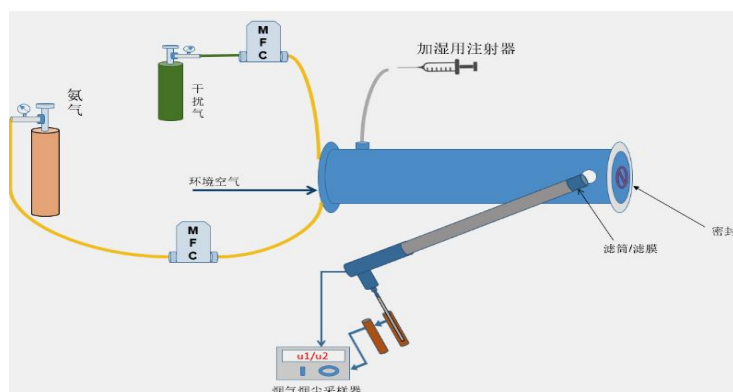


图 5-9 采样器干扰考察示意图

采样结束后，将滤筒样品放入 50 mL 提取液中制备试样，再由离子色谱仪测定其中铵根离子的浓度，结果如图 5-10 所示。由结果可知，随着水分含量的增加，滤筒试样中铵离子浓度随之剧增。编制组发现，由于分流采样管滤筒部分并未加热，当水分含量较高时，滤筒已变得明显潮湿。由于氨易溶于水，因此滤筒中的液态水会造成氨的损失。当将滤筒部位加热至废气温度，滤筒不再出现液态水，滤筒试样中的铵离子浓度低于了检出限。因此，分流采样管需全程可加热控温，包括管身与过滤装置（安装滤筒或金属过滤器）。后续实验，分流采样管均为全程加热控温。

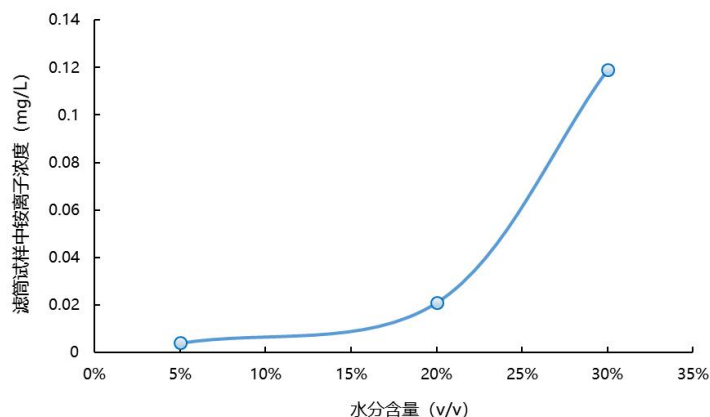


图 5-10 通过不同的水蒸气量的滤筒铵根离子含量的对比

(2) 分流采样对酸性气体影响的消除

根据 5.6.1.1 (4)，在加湿状态下， SO_2 、 NO_2 会使氨的回收率明显降低， NO 会使氨的回收率略有降低。采样示意图见图 5-9，一路与实验室内空气相通，以其为稀释气和基底，含氮气、氧气、水、氩、二氧化碳、甲烷、臭氧等，一路通入氨标气，一路分别通入低、中、高浓度干扰气（ NO 、 NO_2 和 SO_2 ），验证分流采样的可行性。模拟烟道内氨的理论浓度 $4 \mu\text{mol/mol}$ ，加湿至含湿量约 20%，烟气采样流量 0.3L/min ，烟尘采样流量 10L/min ，采样管温度 220°C 。结果见图 5-11~图 5-13。

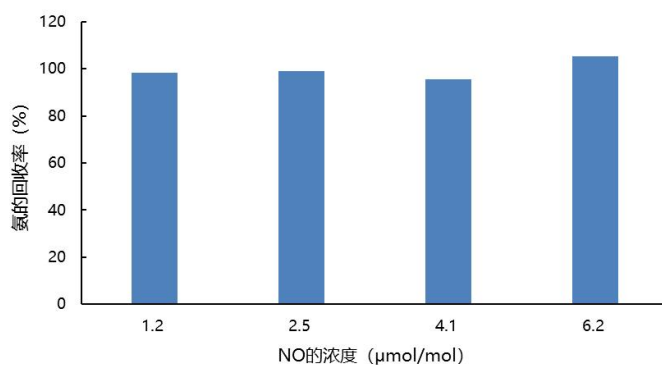


图 5-11 NO 在本实验条件下对氨回收率的影响

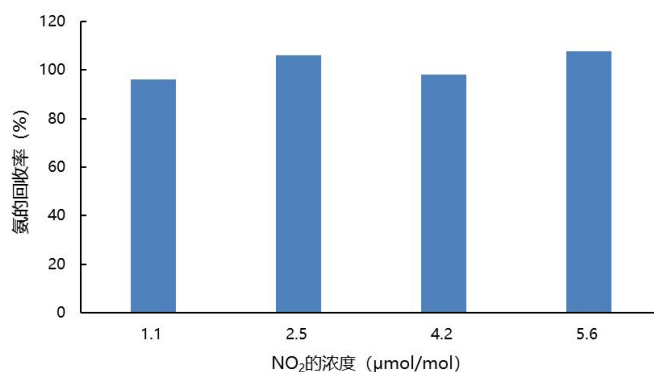


图 5-12 NO₂ 在本实验条件下对氨回收率的影响

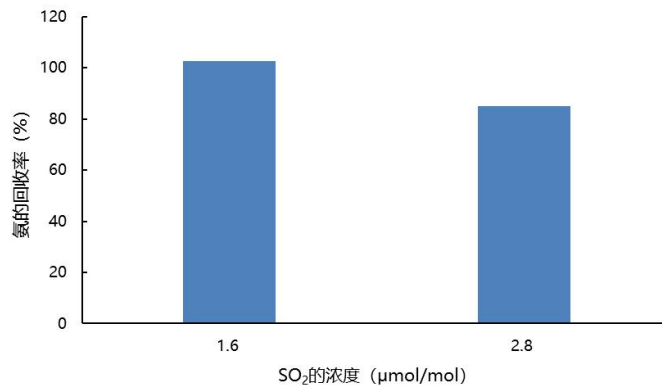


图 5-13 SO₂ 在本实验条件下对氨回收率的影响

结果表明,在高湿复杂基底且存在较高浓度酸性干扰气体的测试条件下,采用分流采样管进行采样时,氨气在采样过程中的吸附与反应损失低。相较于以低流速(0.3 L/min)非分流采样(简单基底),分流采样的氨回收率呈现出显著且一致的提升。该结果证实,基于高速分流原理的采样具有可行性,能有效保证氨测量的准确性。

(3) 以多组分基底考察分流和非分流采样方式

由于 5.6.1.1 (4) 实验中,模拟烟道内是仅有氨、单一酸性气体分子、水和氮气的简单基底,且未使用采样管,难以明确考察分流与非分流采样方式对氨回收率的影响差异。为更准确评估该采样方法在实际复杂烟气环境中的适用性,后续拟采用多组分模拟烟气,重点对比两种采样方式下氨回收率的差异。

编制组利用模拟烟道进行了考察实验。模拟烟道使用两个入口,其余密闭,一路入口与实验室内空气相通,以其为稀释气和基底;一路入口连接氨标气,由 MFC 控制流速。注射器定速添加纯水,使烟气的含湿量约 30%。模拟烟道 1#口采样,2#口连接大流量采样器。烟道内总流速控制在 10.3 L/min,氨的理论浓度 10 μmol/mol(到采样口的实际浓度因吸附、反应会有差异)。

基准测试阶段:模拟烟道 1#口不经过采样管,直接连接吸收瓶以 0.3 L/min 流速采样;2#口连接大流量采样器,保持 10 L/min 流速。多次采样分析直至氨浓度稳定(8.35 ± 1.5 μmol/mol),以此结果作为后续对比基准。

比对实验阶段:使用经 220 °C 加热的分流采样管从 1#口采样,每组连续采集 4 个样品,每个样品采样 15min,组间清洗采样管。具体分为两组:(1)第一组为分流采样,分流采样管的烟气采样流量 0.3 L/min,烟尘采样流量 10 L/min,2#口的大流量采样器关闭;(2)第二组为非分流采样,分流采样管的烟气采样流量 0.3 L/min,烟尘出口端封闭,2#口的大流量采样器稳定在 10 L/min。氨的回收率见图 5-14。

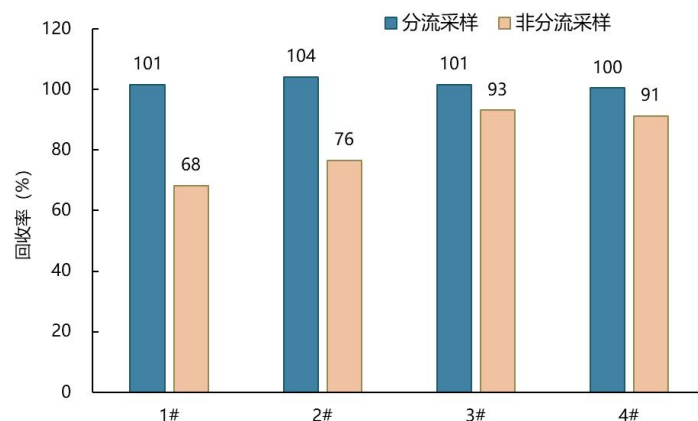


图 5-14 不同采样方式下氨气的回收率对比

结果表明，在非分流采样条件下，由于采样管壁对氨的吸附作用，初始阶段（1#、2# 样品）回收率较低；随着采样时间延长，管壁逐渐趋于吸附饱和，回收率有所上升（3#、4# 样品达到峰值），但仍略低于理想水平。这除了与管壁吸附相关外，氨在采样管内迁移过程中可能发生的化学反应以及沉降损失，也是导致回收率降低的潜在因素。

而在分流采样方式下，采样管无需经历吸附饱和过程，因此从首个样品（1#）开始即获得理想的回收率（101%），后续样品回收率也持续稳定在 100%~104% 之间。整体上，分流方式所得回收率峰值显著高于非分流方式，且重现性更好，说明该方法能有效减少吸附损失与过程沉降对测定结果的影响。

综上，传统的吸收液采样法在采集固定污染源废气中氨时，主要存在以下技术局限：

①系统达到吸附平衡所需时间长：在保证吸收效率所需的低流速下，采样管路内壁对氨的吸附会持续发生，直至达到动态平衡。此平衡时间不仅取决于采样管的材质惰性与表面光洁度，还受废气组分影响，但实验表明通常超过 30min。这使得每次采样前需进行漫长的管路“饱和”预处理。

②平衡状态难以判断与确认：该方法为“采样-实验室分析类”，无法在现场实时读取浓度数据。因此，采样人员无法直观判断或通过仪器反馈确认管路是否已充分饱和、采样浓度是否已达到稳定最大值，导致采样过程存在一定的盲目性和不确定性。

③存在固有的系统损失，影响实验室分析准确性：即使经过充分饱和，受吸附及潜在反应影响，该方法的最高氨回收率通常仅能达到 90% 左右。对于便携式现场监测仪器（如 HJ 1330-2023），其校准曲线是标气贯穿整个采样、预处理和分析系统后建立的，为工作曲线，因此管路损失属于系统误差并被校准过程涵盖，不影响最终结果准确性。然而，对于“采样-实验室分析”，实验室校准曲线仅针对分析环节建立，是标准曲线，采样环节的损失无法被校正，将直接导致最终监测结果偏低。

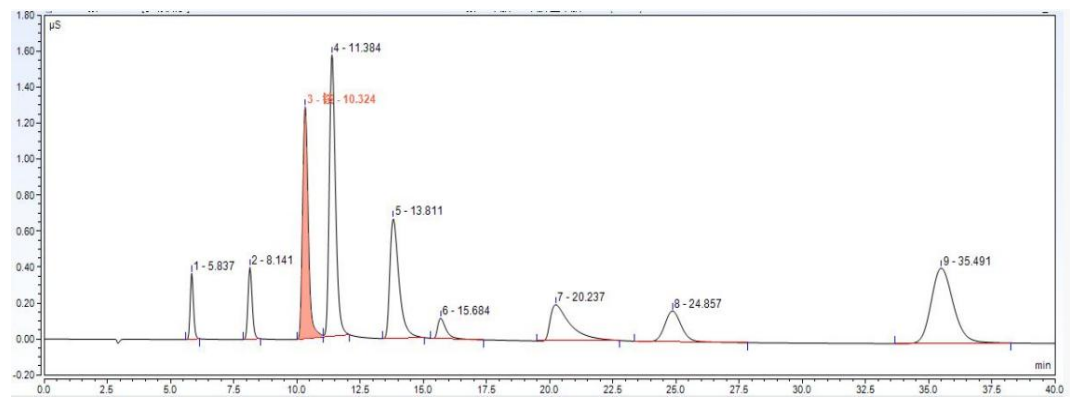
相较于上述传统方法（非分流采样），分流采样方式从原理上克服了这些缺陷。它无需漫长而难以确定时间的管路吸附平衡过程，可立即开始有效采样，显著缩短了现场作业时间。更重要的是，其通过高速输送与末端低速分流的设计，使氨的回收率理论上接近 100%，从根本上消除了采样环节的系统损失，确保了监测结果的准确性与代表性。

5.6.2 分析环节

5.6.2.1 试样中离子

分析环节的干扰，主要在于色谱柱能否将其他离子与铵离子良好分离（分离度>1），可以从色谱柱的选择，以及相关色谱条件的优化方面考虑消除干扰。

常用的甲基磺酸淋洗液配合色谱柱（填料为聚丙烯酸、聚苯乙烯/二乙烯苯等，键合羧酸基或磷酸基等官能团）难以将铵离子与甲胺离子良好分离，如果样品中存在甲胺，会干扰铵根离子色谱峰积分，从而影响定量。选择相同化学组成的填料（固定相）、但具有更高柱容量的色谱柱能够实现铵根离子与甲胺离子的基线分离，但该色谱柱大幅度增加了镁离子、钙离子的出峰时间，影响分析效率，谱图见图 5-15。



1——锂离子；2——钠离子；3——铵离子；4——甲胺离子；5——二甲胺离子；6——钾离子；7——三甲胺离子；8——镁离子；9——钙离子

图 5-15 高柱容量色谱柱混标谱图

为比较常规色谱柱与高柱容量色谱柱（可分离胺）的区别，编制组配制曲线系列进行考察，结果如图 5-16。两种色谱柱铵离子峰面积的相对偏差在 1.7%~3.9%。

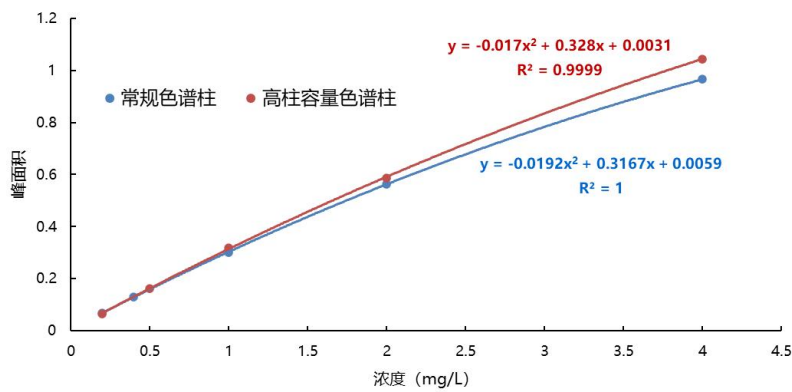


图 5-16 铵根离子在两种色谱柱上的比较

从实验结果可知，采用两种色谱柱分析铵离子，响应无明显差异。常规色谱柱为日常工作通用型，样品分析时间较短。由于两种色谱柱的填料（固定相）化学组成相同，因此编制组在标准文本中写明了固定相，可以根据干扰情况选择色谱柱。

此外，当钠离子与铵离子浓度相差较大时，前者色谱峰拖尾可能影响铵离子色谱峰积分，

从而影响铵离子准确测定，可通过调节流速、改变淋洗液配比等方式消除干扰。

5.6.2.2 校准曲线拟合方式

离子色谱仪根据检测原理分为抑制电导法和非抑制电导法。如图 5-16 所示，在抑制电导法检测铵离子时，在测试浓度范围内呈现非线性特征，更符合二次函数关系。该现象主要由以下原因导致：

①化学平衡影响：高浓度时， $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 在水中的电离平衡变化，导致电导响应偏离线性。

②抑制器效率变化：浓度升高可能使抑制器对基质的抑制效率发生改变。

③检测器非线性响应：高浓度下电导检测器本身可能出现非线性响应。

若在此情况下采用一次曲线（线性）拟合，将在高浓度或低浓度区域引入显著的定量误差。因此，为确保分析结果的准确性，当铵离子浓度分布覆盖较宽范围时，推荐使用二次曲线进行拟合与定量。此做法已获得现行分析方法标准的支持，如《环境空气 降水中阳离子（ Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）的测定 离子色谱法》（HJ 1005-2018）明确了可以用二次曲线。但为了获得更可靠的结果，拟设定曲线浓度点大于 5 个。

5.7 试剂和材料

5.7.1 实验室用水

离子色谱对实验室用水要求较高，实验用水应为新制无氨水，电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

5.7.2 吸收瓶

关于关键试剂和材料的选择，编制组采用氨标准气体，通过氨气的吸收效率比较确定关键试剂及耗材的选择。主要实验内容和设计如下：

用动态气体稀释仪稀释成不同浓度的氨气，通过聚四氟乙烯管线（尽量短，减少吸附率）连接串联装有吸收液的吸收瓶和旁路流量计（确保采样器入口端压力在大气压附近），利用烟气采样器采集氨标准气体。氨气被吸收液吸收后，用无氨水定容后取样分析，离子色谱仪定量，通过计算氨标准气体的回收效率来考察采样环节条件。采样流路示意图如图 5-17。

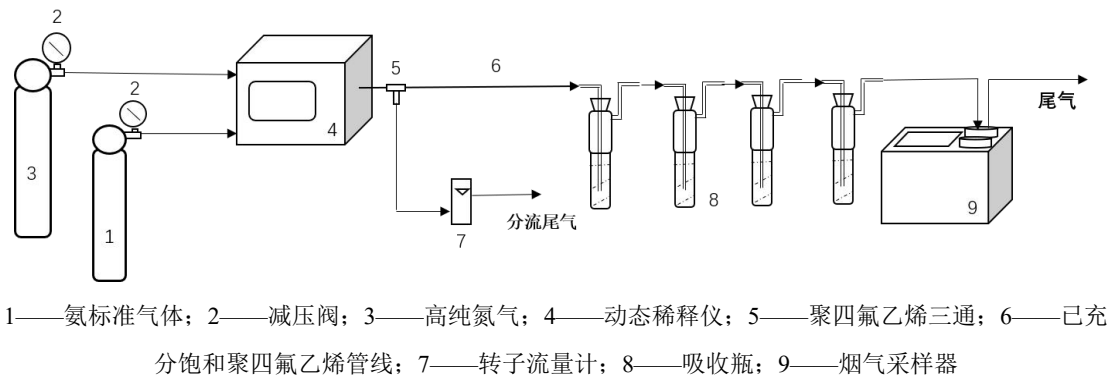


图 5-17 氨标准气体采样流程示意图

氨标准气体的吸收效率的计算：

$$\eta = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_1 \times 22.4}{\omega \times V_2 \times 18} \times 100\% \quad (5-1)$$

式中： η 为氨气的吸收效率，%； ρ 为吸收液定容后测定的 NH_4^+ 的浓度，mg/L； ρ_0 为全程序空白吸收液定容后测定的 NH_4^+ 的浓度，mg/L； ω 为氨标准气体体积比浓度， $\mu\text{mol/mol}$ ； V_1 为吸收液的定容体积，mL； V_2 为标准气体标况下的采样体积，L；18 为 NH_4^+ 的相对分子质量；22.4 为标况下的气体摩尔体积，L/mol。

实验室筛选了棕色喷泡式、棕色气泡式、透明多孔板、冲击式四种吸收瓶，用 50 mL 10 mmol/L 的硫酸溶液作为吸收液，实验室分别对低（2.02 $\mu\text{mol/mol}$ ）、中（20.2 $\mu\text{mol/mol}$ ）、高（101 $\mu\text{mol/mol}$ ）三种浓度的氨标准气体进行采集，采样流量为 0.3 L/min，采样时间 15min。离子色谱分析，详细吸收效率结果见表 5-4。

表 5-4 四种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（%）			
	2.02 $\mu\text{mol/mol}$	20.2 $\mu\text{mol/mol}$	101 $\mu\text{mol/mol}$	均值
棕色喷泡式吸收瓶	95.2	94.7	92.4	94.1
棕色气泡式吸收瓶	95.0	95.9	95.5	95.5
透明多孔板吸收瓶	96.7	94.7	98.4	96.6
棕色冲击式吸收瓶	93.0	95.0	95.4	94.5

可见，筛选出的四种吸收瓶对氨气的吸收效率均较好，且没有明显差异，在不考虑其他干扰因素以及实际操作便利的情况下，均可以作为采集氨气的吸收瓶。

普通玻璃的主要成分是硅酸盐复盐，化学组成是 Na_2SiO_3 、 CaSiO_3 、 SiO_2 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ 等，盛装酸性水溶液时，会释放钠离子。钠离子浓度高时，其色谱峰会拖尾影响铵离子色谱峰积分，从而影响铵离子定量。所以，吸收瓶材质需选用硼硅玻璃。

5.7.3 吸收液

实验室筛选出了三种酸，包括：HJ 533-2009 中选择的硫酸吸收液，某些品牌离子色谱常用的阳离子淋洗液甲基磺酸，以及中强酸磷酸。同时考察吸收液浓度、吸收液体积是否对氨气的吸收效率有较大影响。

分别串联 2 支装有不同酸度（1.0 mmol/L、10 mmol/L、50 mmol/L）、不同吸收液体积（25 mL、50 mL、75 mL）的硫酸、甲基磺酸、磷酸棕色气泡式吸收瓶，采样流量 1.0 L/min，采集氨标准气体 101 $\mu\text{mol/mol}$ ，采集定容后离子色谱分析。串联的第 1 支吸收瓶的吸收效率如表 2 所示，第 2 支吸收瓶均未检出。详见表 5-5。

表 5-5 3 种吸收液不同酸度和体积第 1 支吸收瓶的吸收效率

吸收液体积（mL）	硫酸浓度（mmol/L）			甲基磺酸（mmol/L）			磷酸（mmol/L）		
	1	10	50	1	10	50	1	10	50
25	93.7%	93.0%	95.0%	91.5%	90.8%	94.0%	94.2%	95.4%	96.3%
50	94.8%	92.7%	90.8%	92.6%	92.1%	94.9%	94.0%	95.9%	95.8%

75	95.6%	92.4%	94.8%	93.1%	93.2%	96.4%	94.7%	94.5%	94.9%
----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

从吸收液体积的对比：硫酸、甲基磺酸在吸收液体积 75 mL 时，氨气的吸收效率略优于吸收液体积 25 mL、50 mL 时氨气的吸收效率；磷酸吸收液在 25 mL、50 mL、75 mL 的吸收液体积时采集氨气样品的吸收效率相当，没有明显的差异。

从吸收液酸度的对比：甲基磺酸、磷酸吸收液在 50 mmol/L 浓度时采集氨气样品的吸收效率略优于吸收液 1.0 mmol/L、10 mmol/L 浓度时氨气的吸收效率，但优势并不明显；硫酸吸收液在 1.0 mmol/L、10 mmol/L、50 mmol/L 浓度时采集氨气样品的吸收效率没有明显规律。

三种吸收液不同酸度、不同体积对氨气吸收效率的实验结果显示，磷酸吸收液的平均吸收效率为 95%，硫酸吸收液的平均吸收效率为 94%，甲基磺酸吸收液的平均吸收效率为 93%，磷酸吸收液对氨气的吸收效率略优于硫酸和甲基磺酸，但差异很小。考虑到后期可能需要和现有的方法（HJ 533-2009）进行方法比对实验，氨气吸收液选择 50 mL 10 mmol/L 的硫酸溶液。

此外，由于环境空气中也存在氨气，配制好的吸收液应密封保存，使用前应进行吸收液空白检查，低于检出限后方能用于采样。

5.7.4 淋洗液

关于淋洗液的种类，具体可根据实验室仪器具体型号及色谱柱说明书使用条件进行选择 and 配制，通常阳离子色谱淋洗液的种类选用甲基磺酸和硝酸。

淋洗液的配制根据仪器的相关要求稀释成合适的浓度，由于离子色谱的灵敏度较高，应选择纯度较高的试剂。为避免长时间放置引起污染，一般要求临用现配。淋洗液使用前，建议进行脱气处理。若离子色谱支持自动在线生成淋洗液功能，可自动生成。

5.7.5 NH_4^+ 标准溶液

此次本标准分析方法为离子色谱法，分析的目标物为吸收液中的铵根离子（ NH_4^+ ），因此建立校准曲线时，采用 NH_4^+ 标准溶液，须是能溯源的有证标准物质，且在有效期内。实际工作中，可以根据需要购买合适浓度的有证标准溶液贮备液；也可购买纯度较高的氯化铵（ NH_4Cl ）（优级纯以上），用无氨水进行配制，要注意与有证标准物质比对。

5.7.6 滤筒

关于滤筒的选择，主要从三个方面考虑：空白滤筒中铵根离子含量，然后考虑空白滤筒中是否存在对铵根离子定量有干扰的物质。实验室选取了常见两种不同材质的滤筒，石英、玻璃纤维。分别有 50 mL 吸收液充分浸泡后，用离子色谱测定吸收液的铵根离子含量，结果如图 5-18 和图 5-19 所示。

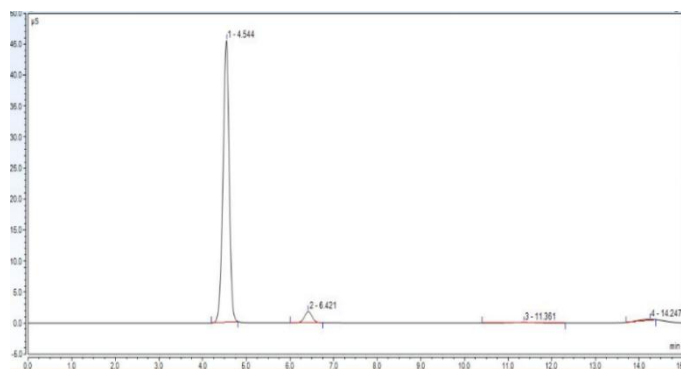


图 5-18 玻璃纤维滤筒离子色谱图

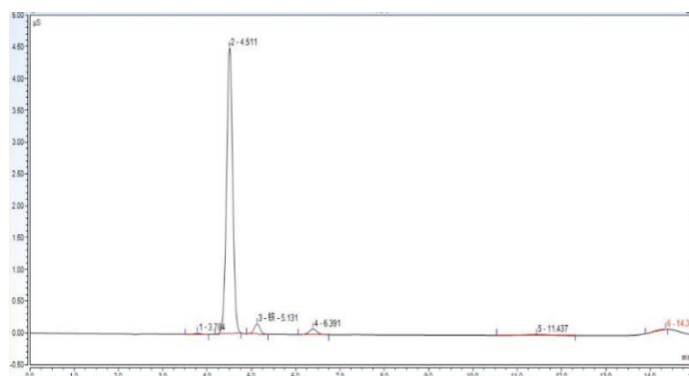


图 5-19 石英滤筒离子色谱图

结果显示，石英和玻璃纤维滤筒空白值均较低，但玻璃纤维滤筒中钠离子含量极高，常用色谱柱钠离子与铵离子出峰较近，会干扰铵离子的定量。因此，当需要测定滤筒时，此滤筒应为石英材质。所以，当进行废气中氨的测定时，由于仅需分析吸收液，无需处理滤筒，因此可使用金属过滤器或成本较低的玻璃纤维滤筒；当进行氨赋存形态测定时，因需要测定滤筒，应使用石英滤筒。

5.8 仪器和设备

5.8.1 采样设备

5.8.1.1 采样管

分流采样管，材质为 316L 不锈钢，内壁进行抛光处理。可同时采集烟尘和烟气，分流采样管具备加热和保温功能，全程（包括滤筒放置处）可加热至 180 °C 及以上。详见 5.6.1.5。

5.8.1.2 烟气采样器

采样流量范围 0.1 L/min ~ 1 L/min，其他性能和技术指标应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 相关要求。连接分流采样管的软管应为聚四氟乙烯材质（PTFE）、苯乙烯类热塑性弹性材料（TPES）等不吸附目标物的材质。配备干燥器。

5.8.1.3 烟尘采样器

采样流量范围 5 L/min ~ 50 L/min，具备等速跟踪采样功能，其他性能和技术指标应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 相关要求。

由于采样方案为利用分流采样实现烟尘烟气的同时采集，若条件允许，最好选择烟尘采

样与烟气采样由同一台设备控制，以便更好地控制烟尘与烟气同步采集。

5.8.2 分析设备

5.8.2.1 离子色谱仪

配备电导检测器，可选配连续自循环再生抑制器。

5.8.2.2 色谱柱

阳离子色谱柱I（适用于抑制性离子色谱仪）：柱长 250 mm，内径 4 mm，填料为聚丙烯酸、聚苯乙烯/二乙烯苯等，键合羧酸基或磷酸基等官能团，配备相应的保护柱。或其他等效阳离子色谱柱。

阳离子色谱柱II（适用于非抑制性离子色谱仪）：柱长 150 mm，内径 4 mm，填料为硅胶等，键合羧酸基等官能团，配备相应的保护柱。或其他等效阳离子色谱柱。

5.8.3 其他设备

超声清洗器：主要用于滤膜样品加入吸收液后超声，促进可溶性铵盐溶解。

电子天平：感量 0.1 mg，主要用于 NH_4Cl 实验室配制标准溶液。

纯水机：提供实验室离子色谱分析用的无氨水。

5.9 样品

5.9.1 采样前准备

5.9.1.1 吸收瓶的选择

根据 5.6.2 的结果，多种吸收瓶均能用于氨气的采集。但采集烟气过程中若有冷凝水，对氨气的采集有很大的影响，结合分流采样管的结构，综合考虑第一支吸收瓶需选择进气口竖直向下的吸收瓶，以便能更好地收集到冷凝水中的氨气。根据前期考察的结果，可选择冲击式吸收瓶或喷泡式吸收瓶。考虑采样现场操作的便利性，推荐选择冲击式吸收瓶与多孔玻璃板吸收瓶的组合方式，吸收瓶材质均为硼硅玻璃。每支吸收瓶采样前均应进行气密性检查。

5.9.1.2 连接管线

根据 5.6.1.1 的实验结果，结合实际操作的可性，推荐使用软管内嵌入聚四氟乙烯管的组合方式，作为两支吸收瓶之间的连接管线。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，它不能与样品气接触。示意图见图 5-20。



（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 5-20 流路连接示意图

5.9.1.3 滤筒的选择

根据 5.6.6 的实验结果，进行氨赋存形态的测定时，推荐使用石英材质滤筒，大小规格与采样管前端的尺寸匹配。不同品牌的滤筒，需进行关键耗材的确认。

5.9.1.4 吸收液的温度

编制组考察了吸收液温度对氨吸收效率的影响，将吸收瓶分别放置于冰水浴（约 4℃）、室温（25℃）、热水浴（50℃）三种不同温度下对相同浓度（1.0 μmol/mol）的氨标准气体进行采集，以模拟考察实际监测中不同采样环境温度对监测结果的影响。实验结果如图 5-21 所示。

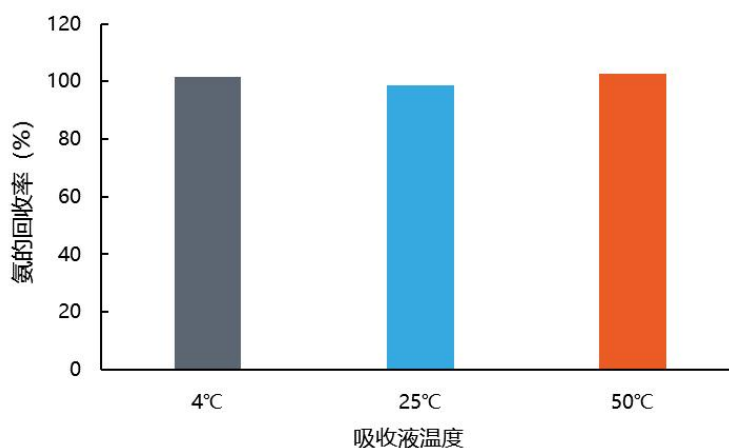


图 5-21 吸收液温度对氨回收率的影响（n=2）

可见，在 4~50℃ 范围内，吸收液温度对氨气的吸收效率没有明显差异，当确保吸收液温度不大于 50℃ 时，采样时可不对吸收液进行特别的温度控制。

5.9.1.5 采样器流量校准

采样前需对烟尘、烟气采样器的状态进行确认，对采样流量、烟温等参数进行校准确认。关于烟尘与烟气采样的相关要求，按照 GB/T 16157、HJ/T 48、HJ/T 373、HJ/T 397 相关要求执行。

5.9.2 样品的采集

在开展样品采集前，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。

固定污染源废气采样频率、采样时间等参数应符合《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）和《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）的相关规定。

5.9.2.1 烟气采样流量

实验室考察了不同流量条件下，对不同浓度氨气吸收效率的比较。

串联 2 支装有 50 mL 10 mmol/L 硫酸的吸收瓶，不同采样流量（0.3~4.0 L/min）采集 101 μmol/mol 的氨标准气体。初筛出的 3 种吸收瓶分别对氨标准气体进行采集，由第 1 支吸收瓶中吸收液的氨含量计算吸收效率（本节均如此），结果如图 5-22。由结果可知，随着采样流量的增大，氨气的吸收效率都有下降趋势。在采集高浓度氨标准气体时，采样流量不超过 1.0 L/min 时，3 种吸收瓶的吸收效率均较高。

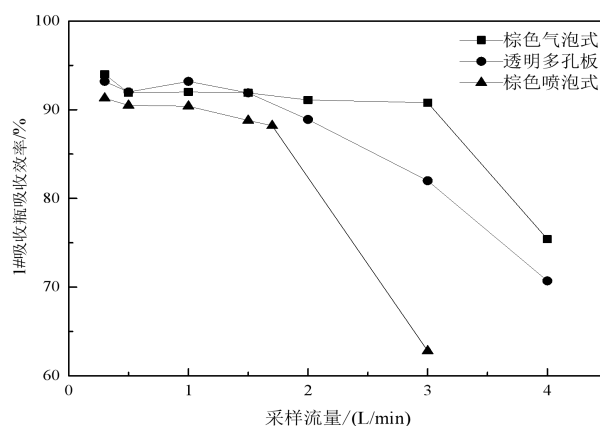


图 5-22 三种吸收瓶不同采样流量吸收效率的对比

编制组固定采样流量 1.0 L/min, 采集 0.3~20 $\mu\text{mol/mol}$ 的一系列不同浓度的氨标准气体, 考察 1.0 L/min 的采样条件采集低浓度氨气时的吸收效率, 结果见图 5-23。

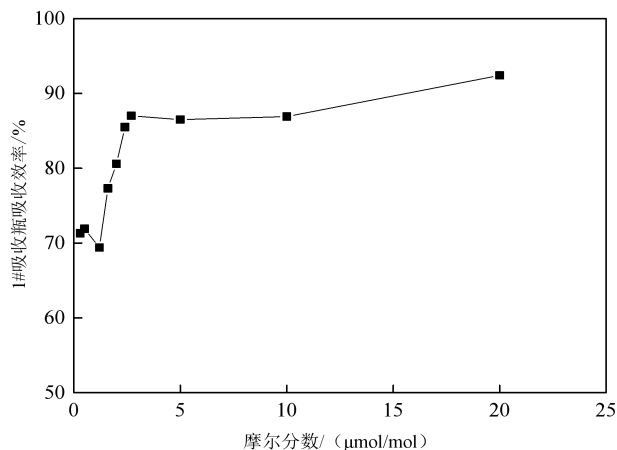


图 5-23 相同流量采集不同摩尔分数氨气吸收效率的对比

当采样流量为 1.0 L/min 时, 氨气浓度越低, 吸收效率就越低。1.0 L/min 的采样流量并不适合采集低浓度的氨气样品, 不能满足氨超低排放的监测需求。

编制组实验人员选取低浓度 (2.0 $\mu\text{mol/mol}$) 和高浓度 (101 $\mu\text{mol/mol}$) 的氨标准气体, 此浓度范围涵盖了所有排放限值, 分别用不同采样流量 (0.3~1.0 L/min), 氨气的吸收效率结果如图 5-24。

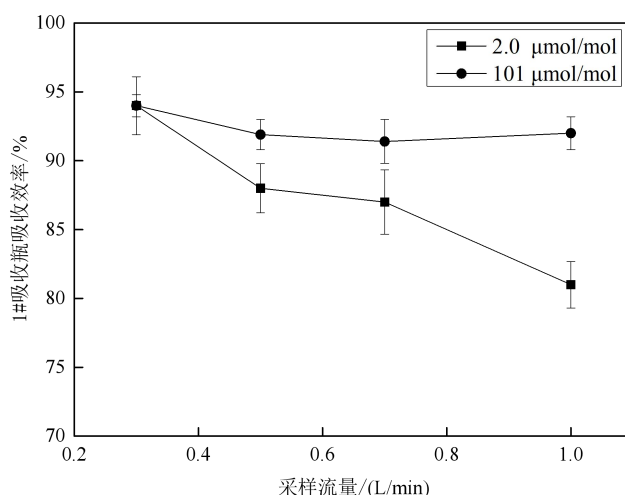


图 5-24 采样流量对不同摩尔分数样品吸收效率差异的对比

由结果可知，采集 2.0 $\mu\text{mol/mol}$ 氨标准气体，随着采样流量的增加，吸收效率有明显降低的趋势，与采集 101 $\mu\text{mol/mol}$ 氨标准气体相比，在 0.3~1.0 L/min 流量范围内，低摩尔分数标准气体吸收效率受采样流量的影响更明显。

因此，为满足氨气超低排放的监测需求，编制组将氨气的采样流量确定为 0.3 L/min。如 5.6.1.2 所述，在如此低采样流速下，采用非分流采样方式，氨易显著损失，采样前需要长时间的饱和。

5.9.2.2 烟尘采样流量

如 5.6.1.2 所述，分流采样管主管需保持高流速。采样管常见长度为 1.5 m，内径为 8 mm，如样品气在管内停留时间低于 0.5 s，流速需要大于 3 m/s，则流量应不低于 10 L/min。

当对废气中氨赋存形态进行测定时，需要采集颗粒物以测定其中铵盐。此时，参考 GB/T 16157-1996 的相关规定，等速跟踪采样的方式。

5.9.2.3 分流采样管的温度

编制组考察了不同的分流采样管温度对氨回收率的影响，实验方法和步骤参见 5.6.1.2 (3)，以实验室内空气为稀释气和基底，水分含量 15%，模拟烟道内总流量为 10.3 L/min。模拟烟道废气温度为 105 $^{\circ}\text{C}$ 和 150 $^{\circ}\text{C}$ ，每个温度下分两种模拟废气进行：

第一种添加的标气仅氨标气，使其模拟烟道内理论浓度为 10 $\mu\text{mol/mol}$ 。

第二种添加氨标气和 SO_2 标气，使其在模拟烟道内的理论浓度分别均为 10 $\mu\text{mol/mol}$ 。选择 SO_2 作为主要干扰物，是基于 5.6.1.1 (4) 的实验结果：该结果表明，在高湿度条件下， SO_2 对氨的测定可能产生最为显著的干扰或影响。

在确定的模拟烟道废气温度和成分情况下，进行如下实验：

基准测试：模拟烟道 1#口不经过采样管，直接连接吸收瓶以 0.3 L/min 流速采样；2#口连接大流量采样器，保持 10 L/min 流速。多次采样分析直至氨浓度稳定，以此结果作为基准。

分流采样管温度考察：将分流采样管分别加热控温 120 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ 和 220 $^{\circ}\text{C}$ 进行实验，均是从 1#口采样，分流采样管的烟气采样流量 0.3 L/min，烟尘采样流量 10 L/min，2#口的大流量采样器关闭。

结果见图 5-25。

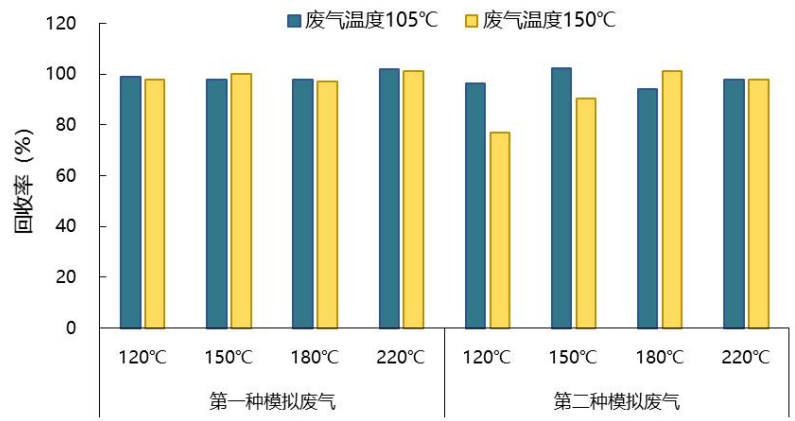


图 5-25 分流采样管温度考察实验结果 (n=3)

由第一种模拟废气（主要基底为高湿空气）结果可知，分流采样管温度为 120 °C ~ 220 °C 时，氨的回收率均可达到 97% 以上。

由第二种模拟废气（基底为高湿空气和较高浓度 SO₂）结果可知，废气温度为 105 °C 的情况下，基准测试表明部分 NH₃ 与 SO₂ 发生了消耗反应，但分流采样管在各测试温度（120 °C ~ 220 °C）下的采集结果与基准值高度一致，回收率在 94% ~ 102% 之间；废气温度为 150 °C 的情况下，采样管温度为 120 °C、150 °C、180 °C、220 °C 时氨的回收率分别为 77%、90%、101%、98%。由此可见，当分流采样管温度低于烟气温度时，氨易发生反应沉降、吸附、溶解（饱和水分冷凝）等，造成测定值偏低。因此，采样管温度不应低于废气温度，并需考虑铵盐的分解特性。

为探究铵盐的分解温度，编制组进行选择了代表性铵盐（碳酸铵、磷酸铵、硫酸铵、氯化铵）进行热分解实验，实验示意图如图 5-26。

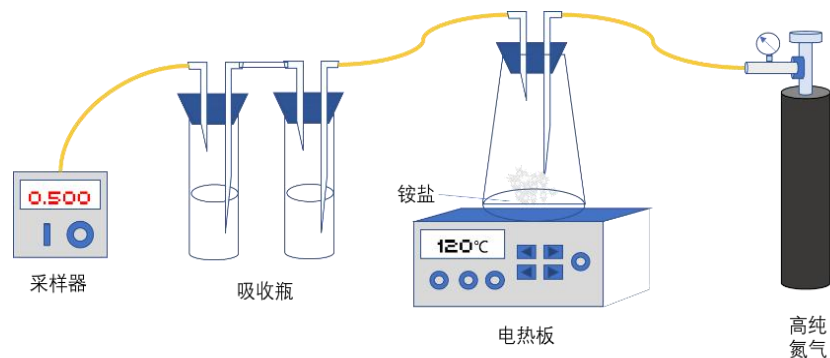


图 5-26 铵盐分解实验示意图

碳酸铵：最易分解，80 °C 时即有明显分解并快速产生氨气。

磷酸铵：在 120 °C 时发生分解。

硫酸铵：加热至 160 °C 仍未分解，文献表明其分解温度需达到 280°C 左右。

氯化铵：加热至 120 °C 时，吸收瓶未检出 NH₄⁺，但可观察到管路内壁生成氯化铵白烟。采样后氯化铵质量减少约 40%，清洗附着白烟的内壁，洗液中 NH₄⁺ 含量超过 2.0 mg/L。这

表明氯化铵受热分解为 NH_3 和 HCl ，但气体遇冷会重新结合成铵盐颗粒。

其他铵盐，查阅资料可知，碳酸氢铵分解温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，亚硫酸氢铵分解温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，磷酸二氢铵分解温度约 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，硫酸氢铵自 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始显著分解，硫酸铵分解温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以上铵盐加热会分解为氨；硝酸铵加热分解为 N_2O 或 N_2 。

综上结果和数据，绝大部分常见铵盐在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下均可发生高效分解（正如 5.4 所述）。此温度既能确保包括硫酸氢铵在内的中低稳定性铵盐完全分解，又有效抑制了如氯化铵分解产物的再凝结现象。

基于此，并参考《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），为保证数据的可比性与实际采样的可操作性，确定固定污染源中氨的测定：分流采样管整体加热并控温于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在此温度下，前端滤筒采集的大部分铵盐（如碳酸铵）将分解为气态氨，与废气中原有的气态氨一并被分流并吸收，从而实现对废气中氨的准确测量。若进一步提高温度，虽可能促进分解，但会增加分流采样管的制作成本与系统能耗。因此，从技术效能、经济性与操作可行性等方面综合考虑， $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是当前最优选择。

后续实验如未注明分流采样管温度，均采用 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

当需要研究固定污染源废气中氨赋存形态（气态氨和颗粒物中铵各自的量）为精细化监管提供科学支撑时，需将采样管全程温度控制为废气温度。基于分流采样的原理，它可以最大限度从状态维持废气各组分的状态，当其温度与废气温度相同时，可以保持气态氨与颗粒物中铵在固定污染源中的动态平衡状态。在此采样条件下，通过滤筒采集颗粒物中铵，吸收液吸收气态氨，并分别采用离子色谱仪对两种样品进行分析，即可准确定量气态氨与颗粒物中铵的浓度。

5.9.2.4 采集步骤

烟尘烟气采集固定污染源氨的采样装置示意图见图 5-27。

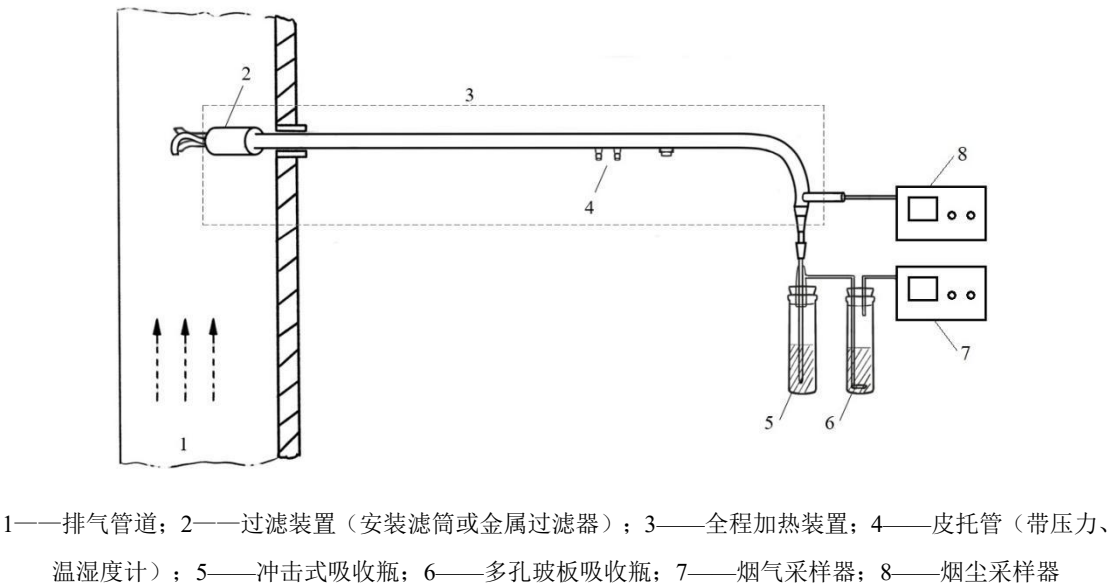


图 5-27 固定污染源废气分流采样示意图

（1）氨样品的采集

固定污染源有组织排放废气布点、采样应符合 HJ/T 397 相关规定。

采样前，应在分流采样管前端安装干净的过滤器（如滤筒或金属过滤器），用于过滤废气中的颗粒物，主要目的有两方面：

①过滤器可将颗粒态铵盐有效捕集，使其在持续加热（180℃）状态下有充足的停留时间进行高效率热分解。若不经滤筒截留，铵盐将随高速气流在极短时间（约0.5秒）内通过分流采样管，导致热解不充分，影响铵盐的分解效果，从而影响氨测量准确性。

②截留热稳定性高或加热不分解的其他颗粒物（如尘粒），其核心作用包括：保护分流采样管内壁，防止坚硬颗粒在气流携带下冲击、划伤分流采样管的抛光内表面，从而避免因表面粗糙度增加而引入额外吸附点，影响氨的回收率；维持系统流路稳定，避免颗粒物在管路或部件中逐渐积累、形成堵塞，确保采样过程中流量控制的长期精度与稳定性。

编制组将分流采样管加热控制在180℃下采集了实际固定污染源，除了测定吸收液中的铵离子，也测了滤筒中的铵离子。经计算，分流采样管在180℃下采样，大部分固定污染源其颗粒物中铵的浓度不大于气态氨浓度的5%，证明在此采样条件下，前端滤筒截留的铵盐对结果的影响基本可忽略，如5.9.2.3所述，大部分铵盐（如碳酸铵）在180℃下将分解为气态氨。在采样过程中，过滤器主要起截留颗粒物的作用，无需分析其铵盐含量，所以它可以是滤筒（玻璃纤维或石英材质），也可以是金属过滤器。

在采样过程中，无论是使用滤筒还是金属过滤器进行过滤，均可能存在前次采样残留的微量铵盐。尽管在180℃下，单次残留量通常很小，但若长期重复使用，残留物可能在后续采样的加热过程中逐渐累积并释放，形成“残留效应”，对样品造成污染，进而影响测定结果的准确性。为兼顾测定准确性与实际操作便捷性，本标准不要求每次采样后必须更换滤筒或清洗过滤器，但规定：在依据GB/T 16157和HJ/T 397进行采样管的准备与安装阶段时，必须在清洗采样管的同时，对其连接的过滤装置进行同步清洗，以系统性控制残留污染风险。

分流采样管加热并保持在180℃±2℃，将其伸入烟道中的采样点进行烟气和烟尘的组合采样，烟气采样流量为0.3 L/min，烟尘采样流量为10 L/min，开启烟气和烟尘采样器，烟气最小采样体积4.5 L，也可根据氨浓度调整采样体积。采样过程中，确保吸收液温度不大于50℃。采样结束后关闭两个采样器，断开串联的两支吸收瓶，立即用封口膜密封吸收瓶，贴好吸收液样品标签。

当使用非集成采样器时，为防止后端吸收液倒吸，宜按以下顺序操作：开始采样时，先启动烟气采样器，待抽气约5~10秒形成稳定气流后，再启动烟尘采样器；结束采样时，先关闭烟尘采样器，再关闭烟气采样器。

（2）氨赋存形态样品的采集

固定污染源有组织排放废气布点、采样应符合GB/T 16157和HJ/T 397相关规定，等速采样。

采样前，应在分流采样管前端安装全新石英滤筒，用于过滤废气中的颗粒物。之所以采用成本更高的石英滤筒，是因为需要对滤筒试样进行分析，而玻璃纤维滤筒中钠离子浓度太高会干扰铵离子的测定，详见5.7.6。

测定废气温度，使分流采样管加热并保持在此废气温度±2℃范围内，将其伸入烟道中的采样点进行烟气和烟尘的组合采样，烟气采样流量为0.3 L/min，采样嘴吸气速度与测点

处气流速度相等（其相对误差应在 10%以内），开启烟气和烟尘采样器，烟尘最小采样体积 150 L，也可根据氨浓度调整采样体积。采样过程中，确保吸收液温度不大于 50 ℃。

采样结束后关闭两个采样器，断开串联的两支吸收瓶，立即用封口膜密封吸收瓶；取出采样后的滤筒放入聚丙烯管中，并浸没在 50 mL 提取液中，密封、贴好滤筒、吸收液样品标签。

5.9.2.5 全程序空白样品

参考《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2025）对全程序空白样品的规定，本标准对全程序空白样品的规定如下：

氨样品的全程序空白：取 1 个与样品同批的空白吸收液作为固定污染源有组织排放废气样品的全程序空白，带至采样现场，安装在采样器上不采样，随即取出空白吸收液，与样品在相同的条件下保存。

氨赋存形态样品的全程序空白：取 1 个与样品同批的空白滤筒（和空白吸收液作为固定污染源有组织排放废气样品的全程序空白，带至采样现场，安装在采样器上不采样，随即取出空白滤筒和吸收液，与样品在相同的条件下保存。

5.9.3 样品运输和保存

样品采集后，将装有采样滤筒的聚丙烯管和密封后的吸收瓶。

将多组采集的实际样品混匀装入吸收瓶、聚丙烯瓶或聚乙烯瓶中，密封，在常温或 4 ℃ 以下冷藏保存。以第一次分析（24h 内）的结果为初试浓度，每隔一定时间分析，以分析结果除以初试浓度为回收率，结果如图 5-28 所示。

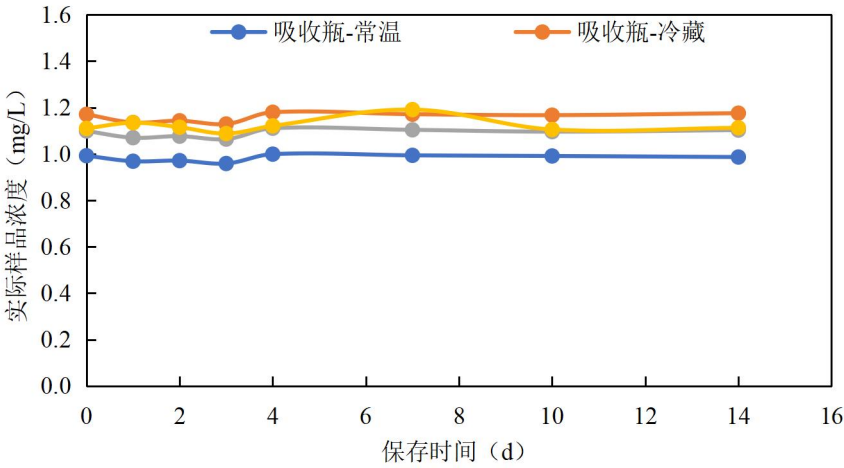


图 5-28 样品回收率随保存时间的变化

由结果可知，几种保存方式在 14d 内依然有不低于 90%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，参考 HJ 533-2009 和 HJ 1076-2019，将保存时间统一为 7d。

由于废气组分复杂，样品吸收液如长时间和硼硅玻璃接触，可能会发生轻微反应从而影响测定；此外，吸收瓶易碎，且难以保证长时间密封效果。所以，如不能及时分析，应将吸收液转移至聚丙烯瓶或聚乙烯中保存。

综上，具体规定如下：若 24 h 内不能分析，应用适量吸收液充分洗涤吸收瓶进气管及出气管内壁后，连同原有的吸收液一并转移至聚丙烯管，4 ℃ 以下冷藏、避光、密封保存，7 d 内完成分析测定。

5.9.4 试样制备

5.9.4.1 吸收液试样

将采集的两支吸收瓶中的吸收液分别移至2支比色管中，用适量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），洗涤液并入比色管，定容至50 mL。再用注射器抽取适量样品，用水系微孔滤膜过滤器过滤后待测。

5.9.4.2 滤筒试样

进行氨赋存形态的测定时，需测定滤筒采集到的颗粒物中铵。将采集的装有滤筒样品的聚丙烯管放入超声波清洗器中超声10 min，取出冷却摇匀。再用注射器适量抽取提取液，用水系微孔滤膜过滤器过滤后待测。

5.9.5 全程序空白试样的制备

全程序空白样品，按照试样的制备相同的步骤制备全程序空白试样。

5.9.6 实验室空白试样的制备

氨样品的实验室空白试样应使用同批次吸收液，按试样制备步骤同样操作进行制备。对于氨赋存形态样品，其空白试样还需包含滤筒，其余步骤相同。

5.10 分析步骤

5.10.1 离子色谱分析参考条件

5.10.1.1 色谱柱的选择

关于色谱柱的选择原则，主要考虑能将目标物与其他物质完全分离，即目标物色谱峰能与其他物质色谱峰基线分离。

甲基磺酸淋洗液体系，通常选择分离色谱柱 I（填料为聚丙烯酸、聚苯乙烯/二乙烯苯等键合羧酸基或磷酸基等官能团，柱长 250 mm，内径 4 mm），配备相应的保护柱。分析常见的阳离子（包括 NH_4^+ ），目标物色谱峰较好，分析时间短，是不错的选择。根据 5.6.2 的相关内容，当样品中含有甲胺时，推荐选择相同固定相（填料）、但柱容量更高的分离色谱柱。

硝酸淋洗液体系，通常选择的分离柱 II（填料为硅胶等，键合羧酸基等官能团，柱长 150 mm，内径 4 mm），配备相应的保护柱。当样品中含有甲胺时，推荐选择相同固定相（填料）、但柱容量更高的分离色谱柱。

由于色谱柱种类多，且技术日新月异，可能会有效果更佳或性价比更高的色谱柱推向市场，因此也允许选择其他等效阳离子色谱柱。

5.10.1.2 分析参考条件

根据实验室仪器使用说明书优化测量条件或参数，也可按照实际样品的基体及组成优化

淋洗液浓度。离子色谱法分析 NH_4^+ 的方法比较成熟，给出使用比较普遍的两种离子色谱分析条件，仅供参考。

参考条件 I（抑制型）

阳离子分离柱 I。甲磺酸淋洗使用液，柱箱温度：35 °C；流速：1.0 mL/min；抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器。进样量：25 μL 。

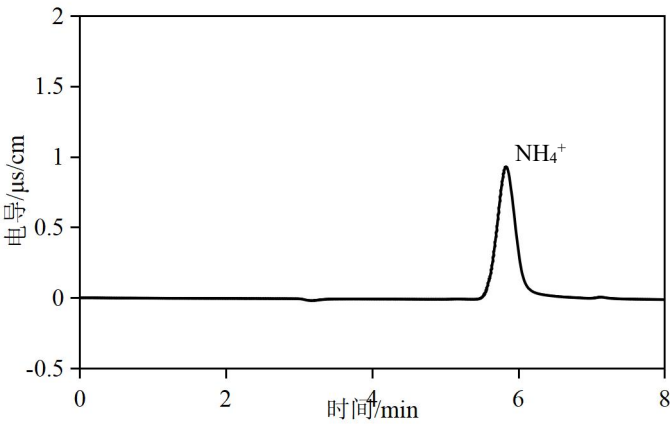


图5-29 1.0 mg/L铵标准溶液离子色谱图（抑制性电导法）

参考条件 II（非抑制型）

阳离子分离柱III。硝酸淋洗使用液（6.10），柱箱温度：35 °C；流速：0.9 mL/min；非抑制型电导检测器。进样量：25 μL 。

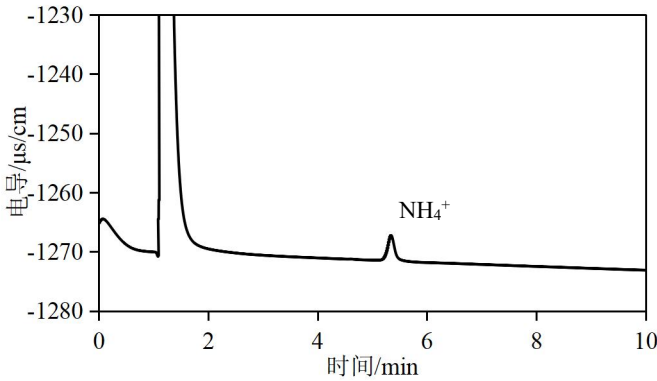


图5-30 1.0 mg/L铵标准溶液离子色谱图（非抑制性电导法）

5.10.2 校准曲线的绘制

离子色谱的灵敏度较高，比较适合于较低浓度样品的分析，浓度太高可能会色谱峰型较差。此外，如 5.6.2.1 所述，抑制型离子色谱通常采用二次校准，曲线的线性范围相对较窄，且浓度点数宜大于 5 个。综合考虑，推荐标准曲线点的质量浓度为 0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L。

编制组考察了液体标准和气体标准的曲线差异：

（1）液标校准曲线的绘制

分别准确移取 0.00 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL

铵离子 (NH_4^+) 标准使用液置于一组 100 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 混匀。配制参考质量浓度分别为 0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L 的混合标准系列。按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪。以铵离子的质量浓度为横坐标, 峰面积 (或峰高) 为纵坐标, 绘制标准曲线。

(2) 气标工作曲线的绘制

由于标准气体均为常温, 短时间采集基本不会造成吸收液体积的变化。用装有 50 mL 吸收液的吸收瓶分别采集不同浓度的氨标准气体, 采集时间 15 min, 各氨标准气体的参考浓度为 0 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.5 $\mu\text{mol/mol}$ 、3.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、7.5 $\mu\text{mol/mol}$ 、15 $\mu\text{mol/mol}$ 、30 $\mu\text{mol/mol}$ 和 50 $\mu\text{mol/mol}$, 可在此浓度范围内调整具体浓度, 所得吸收液按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪。以氨气浓度 ($\mu\text{mol/mol}$) 或铵离子 (mg/L) 为横坐标, 峰面积 (或峰高) 为纵坐标, 绘制工作曲线。

结果见表 5-6。

表 5-6 校准曲线相关系数

校准曲线	校准曲线信息
氨标准曲线 (液标)	$y=0.2960x$, 相关系数 0.9999
氨工作曲线 (气标)	$y=0.3012x$, 相关系数 0.9998

由结果可知, 两种校准曲线相关系数理想, 两个斜率的相对偏差为 0.8%, 两种校准曲线基本一致。

此外, 可根据被测样品中铵根离子 (NH_4^+) 的浓度水平选择合适的标准系列浓度范围, 但如 5.6.2.2 所述, 需满足除零点至少 6 个校准曲线点。通常情况, 抑制电导法测定铵根离子 (NH_4^+) 时, 标准曲线可采用二次拟合, 非抑制电导法测定铵根离子 (NH_4^+) 时, 标准曲线采用一次拟合。

5.10.3 试样的测定与浓度范围

按照与标准曲线建立相同的分析条件, 测定试样。当试样中铵离子的质量浓度超出标准曲线上限时, 应对试样进行稀释后再测定。

若试样中铵离子 (NH_4^+) 的浓度超出标准曲线范围, 则用吸收液将试样稀释至适宜浓度, 记录稀释倍数, 测定后根据结果返算试样中铵离子 (NH_4^+) 浓度。

编制组研究本方法可监测的浓度范围。采用了能够采购到的最大浓度有证标气 (1010 $\mu\text{mol/mol}$) 进行实验, 连续采集了 3 组 (每组串联两个吸收瓶), 第一个吸收瓶中氨的测定结果的 RSD 为 4.8%, 平均回收率为 92%。由此可见, 在本方法采样条件下, 1010 $\mu\text{mol/mol}$ 的氨标气未发生明显穿透。由于未能获得更高浓度的有证标准气体进一步考察, 本标准无法对方法的测定浓度上限作出准确评估。因此, 标准文本中未对废气中氨的浓度适用上限进行限定。

5.10.4 方法性能指标

编制组根据研究实验确定的方法条件和参数, 进行了方法性能指标的测定。

5.10.4.1 检出限、测定下限

按照 HJ168-2020 的有关规定, 编制组进行检出限的测定, 分别计算测定结果平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限及测定下限等参数。烟气采样体积按 4.5 L, 通过滤筒的废气颗粒物采样体积 150 L, 滤筒、吸收液定容体积均按 50 mL 计算。检出限、测定下限见表 5-7。

表5-7 检出限、测定下限测试结果

平行样品编号		氨试样	铵试样 (以氨计)
测定结果 (mg/L)	1	0.0225	0.0148
	2	0.0180	0.0144
	3	0.0190	0.0138
	4	0.0192	0.0145
	5	0.0183	0.0138
	6	0.0181	0.0141
	7	0.0177	0.0136
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.0190	0.0141
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0016	0.0005
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)		0.005	0.002
检出限 (mg/m ³)		0.06	0.0005
测定下限 (mg/m ³)		0.24	0.0020

5.10.4.2 精密度

编制组对加标量为 0.01 mg、0.05 mg、0.2 mg 的空白吸收液样品 (相当于浓度为 2.22 mg/m³、11.1 mg/m³、44.4 mg/m³ 的固定污染源废气中氨样品) 重复测定 6 次, 详见表 5-8。

表 5-8 方法精密度测试结果

平行号		精密度			备注
		低浓度 (2.22mg/m ³)	中浓度 (11.1mg/m ³)	高浓度 (44.4mg/m ³)	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.37	11.2	43.1	
	2	2.36	11.2	42.8	
	3	2.37	11.2	43.3	
	4	2.36	11.2	42.9	
	5	2.40	11.1	42.8	
	6	2.38	11.0	42.4	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		2.40	11.1	42.9	
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.013	0.080	0.314	

平行号	精密度			备注
	低浓度 (2.22mg/m ³)	中浓度 (11.1mg/m ³)	高浓度 (44.4mg/m ³)	
相对标准偏差 RSD _i (%)	0.56	0.71	0.73	

5.10.4.3 正确度

(1) 有证标准样品

编制组对低、中、高三种不同浓度的铵离子（氨氮）有证标准样品进行了 6 次重复测定，详见表 5-9。

表 5-9 有证标准样品测试结果

平行号		有证标准样品 1 (以 N 计)	有证标准样品 2 (以 N 计)	有证标准样品 3 (以 N 计)
测定结果 (mg/L)	1	0.476	1.14	3.82
	2	0.472	1.13	3.79
	3	0.472	1.15	3.80
	4	0.475	1.14	3.77
	5	0.475	1.12	3.83
	6	0.475	1.10	3.81
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.474	1.13	3.80
有证标准物质浓度 (mg/L)		氨氮 2005139 0.458±0.021	氨氮 2005153 1.11±0.05	氨氮 2005172 3.81±0.16
相对误差 RE _i (%)		3.6	1.8	0.3

(2) 实际样品加标回收率

编制组分别对滤筒实际样品加标、吸收液实际样品加标进行测定滤筒加标样，详见表 5-10。

表 5-10 实际样品加标测试结果

平行号		氨实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		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	7.98	18.1	9.91	20.2	13.2	23.0
	2	8.05	18.1	9.90	20.1	13.2	22.9
	3	8.35	18.2	9.92	20.2	13.2	23.0
	4	8.33	18.2	9.90	20.1	13.2	22.9
	5	7.97	18.2	9.95	20.2	13.3	23.0
	6	8.01	18.1	9.96	20.2	13.3	22.9

平行号		氨实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ （mg/m ³ ）		8.12	18.1	9.92	20.2	13.2	23.0
加标量 μ （mg/m ³ ）		10.5		10.5		10.5	
加标回收率 P （%）		95.5		97.5		92.8	
平行号		铵实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		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	0.007	0.026	0.011	0.032	0.009	0.030
	2	0.007	0.026	0.011	0.032	0.010	0.030
	3	0.007	0.027	0.011	0.033	0.010	0.030
	4	0.007	0.027	0.011	0.033	0.010	0.030
	5	0.007	0.027	0.012	0.033	0.009	0.030
	6	0.007	0.027	0.012	0.033	0.009	0.030
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ （mg/m ³ ）		0.007	0.027	0.011	0.033	0.009	0.030
加标量 μ （mg/m ³ ）		0.02		0.02		0.02	
加标回收率 P （%）		92.1		100		95.9	

5.11 结果计算与表示

5.11.1 结果计算

5.11.1.1 固定污染源废气中氨

固定污染源废气中氨的浓度按照公式（5-2）计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 + \rho_2) \times 50}{V} \times \frac{17.0}{18.0} \quad (5-2)$$

式中：

ρ ——废气中氨的浓度，mg/m³；

ρ_1 ——第一支吸收瓶定容后溶液中的铵离子（NH₄⁺）的浓度，mg/L；

ρ_2 ——第二支吸收瓶定容后溶液中的铵离子（NH₄⁺）的浓度，mg/L；

V ——标准状态下烟气采样器采集干烟气的采样体积，L；

50——氨试样的定容体积，ml；

17.0——NH₃的摩尔质量，g/mol；

18.0——NH₄⁺的摩尔质量，g/mol。

采用此公式计算，需满足吸收液实验室空白未检出。此外，公式未体现稀释倍数， ρ_1 和 ρ_2 表示吸收瓶中未稀释的吸收液浓度。

5.11.1.2 固定污染源废气中氨赋存形态计算

固定污染源废气中气态氨的浓度按照公式（5-2）进行计算，颗粒物中铵的浓度按照公式（5-3）进行计算。

$$\rho_P = \frac{\rho_3 \times 50}{V_A + V_B} \times \frac{17.0}{18.0} \quad (5-3)$$

式中：

ρ_P ——颗粒物中铵的浓度（以 NH_3 计）， mg/m^3 ；

ρ_3 ——滤筒提取液试样中的铵离子（ NH_4^+ ）浓度， mg/L ；

V_A ——标准状态下烟气采样器采集干烟气的采样体积， L ；

V_B ——标准状态下分流出口采集干烟气的采样体积， L ；

50——颗粒物铵试样的定容体积， ml ；

17.0—— NH_3 的摩尔质量， g/mol ；

18.0—— NH_4^+ 的摩尔质量， g/mol 。

5.11.2 结果表示

氨结果采用 mg/m^3 单位，颗粒物中铵的浓度（以氨计）采用 mg/m^3 单位。测定结果小数位数的保留与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

5.12 质量保证与质量控制

5.12.1 每批样品（ ≤ 20 个）至少分析 2 组实验室空白试样和 1 组全程序空白试样。如进行废气中氨的测定，空白试样仅吸收液空白；如进行氨赋存形态的测定，空白试样包括吸收液空白和滤筒空白。根据实验结果，吸收液实验室空白试样应小于方法检出限，其余空白试样应小于测定下限。由于本方法所有试样均采用离子色谱仪进行分析，以仪器测定结果再换算为质量体积浓度进行合格判定，此方式将增加不必要的操作步骤与工作量。为简化流程、提高效率，现将方法检出限与测定下限统一换算为试样中的浓度，并直接以离子色谱仪的测定值作为判定依据。所以，规定吸收液实验室空白试样中铵离子（ NH_4^+ ）含量应小于 $0.018 \text{ mg}/\text{L}$ ，滤筒实验室空白试样、滤筒全程序空白试样和吸收液全程序空白试样中铵离子（ NH_4^+ ）含量应小于 $0.072 \text{ mg}/\text{L}$ ，否则，应查找原因或重新采集样品。

5.12.2 绘制校准曲线时，包括零浓度点在内至少应含有 6 个浓度点，校准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。每批样品（ ≤ 20 个）应至少测定 1 个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则，应重新绘制校准曲线。

5.12.3 当两支吸收瓶中铵离子（ NH_4^+ ）浓度均大于等于 $0.072 \text{ mg}/\text{L}$ （对应测定下限，原因见 5.12.1）时，若第 2 支吸收液试样中铵离子（ NH_4^+ ）浓度大于两支吸收液试样中铵离子（ NH_4^+ ）浓度之和的 10%，则认为吸收瓶发生穿透，应查找原因或重新采集样品。

5.12.4 每批样品（ ≤ 20 个）应至少做 1 个基体加标样品或有证标准样品的测定。其中，基体加标回收率应控制在 80%~120% 之间，有证标准样品的测定值应在给定范围内。

6 方法比对研究

6.1 方法比对

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。

固定污染源废气中氨气的监测，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。验证实验采用 HJ 533-2009 规定的吸收液（ $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol/L}$ ）进行氨气吸收，采集后的同一样品分别使用纳氏试剂法（HJ 533-2009）和本方法（离子色谱法）进行分析比对。考虑到固定污染源氨监测的关键在于采样环节，而 HJ 533-2009 对实际采样过程的描述较为简略，本次方法比对中，实际样品的采集统一采用本方法所规定的分流采样方式进行，以确保采样条件一致，从而使后续的实验室分析方法比对结果更具可比性和可靠性。

根据 HJ 168-2020 要求，固定污染源废气监测方法应至少采集 2 种不同污染源的 actual 样品开展方法比对，编制组选择了水泥厂和玻璃厂的固定污染源进行了方法比对。采用本方法的测定结果，均由吸收瓶溶液中铵离子浓度按公式（5-2）计算。结果见表 6-1。

表 6-1 方法比对结果

	某水泥厂固定污染源废气			某玻璃厂固定污染源废气		
	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#	1.10	3.37	0.25	79.2	82.3	0.37
2#	12.2	12.7		97.5	93.3	
3#	14.0	14.7		111	116	
4#	9.64	10.5		81.6	90.8	
5#	10.3	11.7		108	100	
6#	10.9	11.3		81.2	84.3	
7#	11.1	9.24		75.4	81.2	

由结果可知，两个不同污染源废气的双侧检验 P 均大于 0.05，两种方法测试的结果无显著性差异。

6.2 与便携式设备比对

采用本方法与 6 种便携式仪器（原理包括激光、紫外和傅立叶变换红外）对水泥、钢铁、焦化、垃圾发电行业的固定污染源废气进行比对监测。其中，傅立叶变换红外原理的仪器采用《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）的分析条件与方法。采用本方法的测定结果，均由吸收瓶溶液中铵离子浓度按公式（5-2）计算。比对结果见表 6-2。

表 6-2 实际样品本方法与现场便携式仪器比对测试结果

固定污染源	本方法 测定结果 (mg/m ³)	便携式设备 测试结果 (干基浓度) (mg/m ³)			备注
		1#	2#	3#	
钢铁厂	38.5	31.6	41.8	40.3	仪器 1#: 紫外原理氨逃逸在线监测仪器; 仪器 2#: 紫外原理仪器; 仪器 3#: 紫外原理仪器。
	26.1	27.3	50.4	51.7	
	38.9	28.2	43.1	44.3	
	31.3	31.0	35.6	29.0	
水泥厂	12.2	0.28*	11.8	/	仪器 1#: 傅立叶红外便携式仪器; 仪器 2#: 激光便携式仪器。
	14.0	12.1	12.7	/	
	9.64	13.5	9.48	/	
	10.3	12.1	7.82	/	
焦化厂	15.4	17.2	/	/	仪器 1#: 紫外原理便携式仪器。
	15.0	16.4	/	/	
	22.0	20.4	/	/	
焦化厂	16.0	16.5	/	/	仪器 1#: 激光原理便携式仪器。
	15.7	17.0	/	/	
	16.7	16.3	/	/	
	15.8	14.9	/	/	
	14.0	15.2	/	/	
垃圾发电厂	13.8	11.8	/	/	1#: 傅立叶红外便携式仪器。
	14.9	15.1	/	/	
	13.7	11.2	/	/	
	17.3	13.4	/	/	
	19.9	16.9	/	/	
	14.3	14.1	/	/	
	17.4	16.0	/	/	
	12.2	12.8	/	/	

注: *确认仪器未稳定。

本方法与《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) 比对结果采用配对样品 T 检验, 结果显示两个企业(水泥、垃圾发电)污染源废气不同方法监测结果的双侧检验 $P=0.16 (>0.05)$, 可见, 本方法与 HJ 1330-2023 测试的结果无显著性差异。本方法与不同便携式仪器(激光、紫外和傅立叶变换红外)监测结果的相对偏差在 0.6%~16.7%, 可比性均较好。

6.3 方法比对结论

本方法标准与现行标准《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533-2009)和《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) 比对的结果无显著性差异。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

2023 年 8 月, 标准编制组按照依据 HJ 168 的要求, 编制了方法验证实验方案, 进行了开题研讨会并研究了验证实验方案, 增加实验室方法比对内容; 2023 年 9 月, 标准编制组组织召开了方法验证实验方案技术研讨会, 并进一步完善了验证实验方案; 2023 年 10 月, 编制组开展方法特性实验, 并依据验证实验方案, 在辽宁省、陕西省、湖南省、山东省、宁夏回族自治区组织开展了方法验证工作。

7.1.1 验证实验室和验证人员

选择代表性验证单位: 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、县级站和第三方监测机构。选取 6 家验证实验室为: 陕西省环境监测中心站、宁夏回族自治区生态环境监测中心、辽宁省沈阳生态环境监测中心、渭南市环境保护监测站、长沙市浏阳生态环境监测站、山东省分析测试中心。参加方法验证的实验人员均为熟悉相关监测技术的人员。

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 检出限及测定下限的验证实验方案

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(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。

(1) 氨气检出限

若吸收液空白有检出, 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。

若吸收液空白未检出, 以估计方法检出限的 3~5 倍含量进行加标, 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。

(2) 滤筒中铵盐(以氨计) 检出限

若滤筒空白吸收液有检出, 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;

若滤筒空白吸收液未检出, 以估计方法检出限的 3~5 倍含量进行加标, 按照样品分析的全部步骤, 重复 7 次滤筒空白加标试验。验证实验室可参考配制浓度为 NH_4^+ 0.03 ~ 0.05 mg/L (也可根据仪器的具体性能及实验室具体情况调整浓度) 滤筒空白加标样品, 平行测定 7 次, 计算标准偏差 S 、方法检出限。

氨气和铵盐（以氨计）的检出限须判断合理性，如果不能满足 HJ 168 的要求，应根据实际情况改变浓度进行检出限的测定，直至满足相关要求。

参照 HJ 168-2020，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标化合物的测定下限。

7.1.2.3 精密度的验证实验方案

实验室内和实验室间的方法精密度测定。

加标量为 0.01 mg、0.05 mg、0.2 mg 的空白吸收液样品（相当于浓度为 2.22 mg/m³、11.1 mg/m³、44.4 mg/m³ 的固定污染源废气中氨样品），分别进行 6 次平行测定，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

7.1.2.4 正确度的验证实验方案

对低、中、高 3 个不同浓度且具有溯源性的有证标准样品（标准溶液），分别平行测定 6 次，计算平均值、相对误差等各项参数。

此外，需对滤筒实际加标样、吸收液实际样品加标样进行测定，计算加标回收率。

7.2 方法验证结果

7.2.1 方法检出限及测定下限

按照 HJ 168-2020 的有关规定，按本方法操作步骤及流程进行 7 次空白吸收液（空白加标液）的平行测定：

当采样体积为 4.5 L（标准状态），吸收液体积为 50 mL，进样量为 25 μl 时，固定污染源废气中氨的检出限为 0.2 mg/m³、测定下限为 0.8 mg/m³；当采样体积为 150 L（标准状态），提取液体积为 50 mL，进样量为 25 μl 时，固定污染源废气颗粒物中铵的检出限为 0.02 mg/m³（以氨计）、测定下限为 0.08 mg/m³（以氨计）。为便于标准使用，氨与铵（以氨计）的检出限和测定下限，均以 6 家实验室和编制组中的高值确定为本方法氨和铵的检出限及测定下限，其结果能满足固定污染源氨气相关的排放标准需求和实际管控需求。

7.2.2 方法精密度

6 家验证实验室分别对加标量为 0.01 mg、0.05 mg、0.2 mg 的空白吸收液样品（相当于浓度为 2.22 mg/m³、11.1 mg/m³、44.4 mg/m³ 的固定污染源废气中氨样品）重复测定 6 次：

实验室内相对标准偏差分别为：1.0%~6.9%、0.3%~2.2%、0.2%~2.0%；

实验室间相对标准偏差分别为：5.2%、4.0%、2.0%；

重复性限分别为：0.29 mg/m³、0.49 mg/m³、1.59 mg/m³；

再现性限分别为：0.44 mg/m³、1.31 mg/m³、2.83 mg/m³。

7.2.3 方法正确度

6 家验证实验室对氨（氨氮）浓度分别为 0.797 mg/L、1.58 mg/L、3.00 mg/L 的有证标准样品进行 6 次重复测定：

相对误差分别为 0.3%~4.4%、0.1%~4.3%、0.4%~8.2%；

相对误差均值分别为 2.2%、2.4%、3.9%；

相对误差最终值分别为 2.2%±3.2%、2.4%±3.2%、3.9%±6.8%。

6家验证实验室对氨和铵的实际样品加标进行6次重复测定：

实际样品中氨和铵的加标回收率范围分别为85.4%~113%、87.0%~118%。

7.3 方法验证报告

汇总6家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 与开题报告的差异说明

废气中的氨既可能以气态氨形式存在，也可能以颗粒物中铵盐的形式排放至大气环境。目前，固定污染源废气氨的便携式监测方法因采样管路设置加热至180℃，已使大部分铵盐分解并被计入气态氨中，难以实现形态区分。本标准所建立的采样方法，可在同一采样系统中实现烟气与烟尘的同步采集，既可按便携式监测方法一样不区分形态测定氨，亦可分别捕集并测定气态氨与颗粒物中的铵，完成氨赋存形态测定。

9 标准实施建议

(1) 本标准中，离子色谱分析的为吸收液中的铵离子，测定结果需要换算成废气中氨气的浓度；铵盐的测定结果以氨计，在结果计算过程中应进行准确换算；注意废气中含湿量的测定和干湿基换算，并按标准中的要求做好各方面的质控。本标准与排放标准定义物内容一致。

(2) 本标准方法，采样环节是关键，应注意采样过程中相关技术的细节，特别是分流采样管的温度，按标准的要求做好采样方面的质控。

(3) 本方法标准与《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）的比对试验表明，两种方法测定结果无显著差异，具有等效性。同时，本方法标准所推荐的主流仪器设备均已实现国产化与商业化量产，市场供应成熟，具备良好的可获取性和适用性。

(4) 建议标准发布后及时进行宣贯，便于管理部门、排污单位、检测机构等各方主体准确理解和使用标准。

10 参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部.环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168—2020 [S]. 北京:中国环境科学出版社, 2020.
- [2] 北京市环境保护局.大气污染物综合排放标准: DB11/ 501—2017 [S]
- [3] 环境保护部.大气氨源排放清单编制技术指南(试行) [R].北京:环境保护部科技标准司, 2014.
- [4] 福建省质量技术监督局,福建省环境保护厅. 水泥工业大气污染排放标准: DB35/1311-2013 [S]
- [5] 北京市环境保护局.炼油与石油化学工业大气污染物排放标准: DB11/447-2015 [S]

- [6] 北京市环境保护局.水泥工业大气污染排放标准：DB11/1054-2013 [S]
- [7] 重庆市环境保护局.水泥工业大气污染排放标准：DB50/656-2016 [S]
- [8] 山东省生态环境厅.山东省建材工业大气污染物排放标准：DB 37/2373-2018 [S]
- [9] 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]
- [10] 河北省生态环境厅.燃煤电厂大气污染物排放标准：DB13/ 2209-2015 [S]
- [11] 环境保护部.火电厂烟气脱硝工程技术规范选择性催化还原法：HJ 562—2010 [S].北京：中国环境科学出版社，2010.
- [12] 环境保护部.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 [S].北京：中国环境科学出版社，2010.
- [13] 环境保护部.火电厂污染防治可行技术指南：HJ2301-2017 [S].北京：中国环境科学出版社，2017.
- [14] 中华人民共和国生态环境部.工业锅炉污染防治可行技术指南：HJ 1178-2021 [S].北京：中国环境科学出版社，2021.
- [15] 北京市环境保护局.锅炉大气污染物排放标准：DB 11/139-2015 [S]
- [16] 国家环境保护局.恶臭污染物排放标准：GB 14554-93 [S]
- [17] 环境保护部.橡胶制品工业污染物排放标准：GB 27632-2011 [S].北京：中国环境科学出版社，2011.
- [18] 国家环境保护部.炼焦化学工业污染物排放标准：GB16171-2012 [S].北京：中国环境科学出版社，2012.
- [19] 环境保护部.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.
- [20] 环境保护部.合成树脂工业污染物排放标准：GB31572-2015 [S].北京：中国环境科学出版社，2015.
- [21] 环境保护部.农药制造工业大气污染物排放标准：GB39727-2020 [S].北京：中国环境科学出版社，2020.
- [22] 环境保护部.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，2015.
- [23] 环境保护部.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，2019.
- [24] 中华人民共和国生态环境部.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，2022.
- [25] 中华人民共和国生态环境部.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，2022.
- [26] 中华人民共和国生态环境部.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，2022.
- [27] 福建省质量技术监督局,福建省环境保护厅.水泥工业大气污染排放标准：DB35/1311-2013 [S]
- [28] 河北省生态环境厅.锅炉大气污染物排放标准：DB 13/5161-2020 [S]

- [29] 河北省生态环境厅.水泥工业大气污染物超低排放标准：DB 13/2167-2020 [S]
- [30] 河北省环境保护厅.炼焦化学工业大气污染物超低排放标准：DB 13/2863-2018 [S]
- [31] 江苏省生态环境厅.锅炉大气污染物排放标准：DB 32/4385-2022 [S]
- [32] 浙江省人民政府.制鞋工业大气污染物排放标准：DB 33/2046-2017 [S]
- [33] 浙江省人民政府.化学合成类制药工业大气污染物排放标准：DB 33/2015-2016 [S]
- [34] ISO 21877:2019(E) Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of ammonia — Manual method
- [35] ISO 11732:2005(E) Water quality — Determination of ammonium nitrogen — Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection
- [36] ISO 14911:1998 Water quality — Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography — Method for water and waste water
- [37] ISO 7150-1-1984(E) Water quality — Determination of ammonium — Part 1: Manual spectrometric method
- [38] Method 350.1, Revision 2.0: Determination of Ammonia Nitrogen by Semi-Automated Colorimetry
- [39] Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes—Nitrogen, Ammonia (Selective Ion Electrode Method) —Storet No. 00610
- [40] Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes—Nitrogen, Ammonia (Automated Colorimetric Phenate Method) —Storet No. 00610
- [41] METHOD:6015: AMMONIA [R]
- [42] 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 filter
- [43] VDI 3878-2017 Stationary source emissions Measurement of ammonia (and gaseous ammonium compounds) Manual method
- [44] VDI 2461 Blatt 2-1976 Gaseous air pollution measurement; measurement of ammonia gas concentration; NESSLER's solution method
- [45] VDI 2461 Blatt 1-1974 Gaseous air pollution measurement; measurement of ammonia gas concentration; indophenol method
- [46] 环境保护部.环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法：HJ 534-2009 [S] .2009.
- [47] 环境保护部.环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法：HJ 533-2009 [S] .2009.
- [48] 环境保护部.环境空气 颗粒物中水溶性阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的测定 离子色谱法：HJ 800-2016 [S] .北京:中国环境科学出版社, 2016.
- [49] 中华人民共和国生态环境部.环境空气降水 中阳离子 (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的测定 离子色谱法：HJ 1005-2018 [S] .北京:中国环境出版集团, 2019.
- [50] 国家环境保护局.空气质量 氨的测定 离子选择电极法：GB/T 14669-93 [S]
- [51] 中华人民共和国生态环境部.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:中国环境出版集团, 2019.

- [52] 河北省市场监督管理局.固定污染源废气 氨的测定 便携式紫外吸收法: DB 13/T 5467-2021 [S]
- [53] 中华人民共和国国家文物局.馆藏文物保存环境检测 气体扩散采样测定方法 氨的测定: WW/T 0047-2012 [S]
- [54] 国家烟草专卖局.卷烟 主流烟气中氨的测定 离子色谱法: YC/T 377-2010 [S]
- [55] 国家环境保护局.固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法: GB/T 16157-1996 [S]
- [56] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.分析实验室用水规格和试验方法: GB/T 6682-2008 [S]
- [57] 国家环境保护局.烟尘采样器技术条件: HJ/T 48-1999 [S]
- [58] 国家环境保护局.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 [S]
- [59] 国家环境保护局.固定源废气监测技术规范: HJ/T 397-2007 [S]
- [60] 国家能源局.火电厂烟气脱硝催化剂检测技术规范: DL/T1286—2013 [S]
- [61] 贾艳等.纳氏试剂分光光度法测定空气中氨[J].环境科学导刊,2010,29(1):91-92.
- [62] 薛俊红.浅谈环境空气中氨的来源及污染现状[J].山西科技,2017, 32(1):139-141.
- [63] 易亮衡等.纳氏试剂比色法测定工作场所空气中氨的研究[J].现代预防医学,2007,34(8):1554-1555.
- [64] 李坤等.改进纳氏试剂分光光度法测定空气中氨[J].中国卫生检验杂志,2012,8(8):1999-2001.
- [65] 赵红等.室内空气污染物中氨的测定分析方法探讨[J].中国环境监测,2002,6(3):32-34.
- [66] 王余萍等.纳氏试剂分光光度法测定空气氨方法探究[J].中国卫生检验杂志,2008,10(10):2025-2026.
- [67] 张丽.浅谈空气和废气中氨的测定问题[J].河南科技,2013,(3):192.
- [68] 崔悦等.空气氨检测中纳氏试剂对空白影响的探讨[J].环境科学导刊,2019,38(增1):103-105.
- [69] 毕勇等.纳氏试剂比色法测环境空气中氨有关问题的探讨[J].环境科学导刊,2012,31(2):117-118.
- [70] 赵红伟等.分光光度法测定工作场所空气中氨含量的不确定度分析[J].职业与健康,2012,6 (11):1347-1349.
- [71] 熊伟等.靛酚蓝分光光度法测定空气中氨浓度的影响因素研究[J].工程质量,2004,2: 36-38.
- [72] 王丽丽等.现场氨测定仪与实验室测定方法的对比研究[J].质量检测,2014,32(增刊 1):3-5.
- [73] 郭虹等.水杨酸盐分光光度法测定空气中的氨[J].环境与职业医学,2010,07:49-51.
- [74] 杨洪彪.离子色谱法测定空气中氨的含量[J].化学分析计量,2002,04:17-19.
- [75] 张红辉等.离子色谱法测定工作场所空气中的氨[J].预防医学,2010,6(3):104-105.
- [76] 李静等.离子色谱法测定博物馆室内空气中氨的含量[J].理化检验—化学分册,2010,46(1):28-31.
- [77] 应波等.离子色谱法测定空气中的氨气[J].中国卫生检验杂志,2006,1(16):64-65.

- [78] 王真等.离子色谱法测定空气中的氨、肼和乙醇胺[J].色谱,2016,10:972-975.
- [79] 离子选择电极法测定空气中氧化氮和氨的研究.[J].化工劳动保护(工业卫生与职业病分册),1996,17(6):276.
- [80] 臧平安.气相分子吸收光谱法简介[J].光谱仪器与分析,2000(1):1-4.
- [81] 张阳等.气相分子吸收光谱法测定水中氨氮研究进展[J].绿色科技,2020(24):78-80.
- [82] 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.
- [83] 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].环境科学与技术,2013,36(12):149-152.
- [84] 尹桂兰等.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.
- [85] 刘琳娟,汤春艳,胡小玲等.气相分子吸收光谱法测定海水中的氨氮[J].环境监控与预警,2016,8(2):16-19.
- [86] 尤斌,阿加古丽·赛依提,古丽娜尔·艾合坦木.气相分子吸收光谱法测定地表水中氨氮[J].干旱环境监测,2017,31(1):13-15.
- [87] 陈志强,费金岩,刘京等.气相分子吸收光谱法在地表水氨氮监测中的应用[J].理化检验-化学分册,2022,58(3):312-318.
- [88] 臧平安.气相分子吸收光谱法测定亚硝酸根的研究[J].分析化学,1991,19(12):1363-1366.
- [89] 臧平安.气相分子吸收光谱法测定 NO_2 的研究[J].宝钢技术,1992(1):57-64.
- [90] 何流等.气相分子吸收光谱法在环境污染物分析中的应用[J].理化检验-化学分析,2010,46(6):705-711.
- [91] 黎文豪等.气相分子吸收光谱法测定空气中氨气的方法[J].质量与检测,2019,6:39-41.
- [92] 孙军等.分光光度法与气相分子吸收光谱法测定烟气中亚硝酸盐氮的对比研究[J].中国环境科学学会 2022 年科学技术年会论文集第九章环境监测与预警,2022:1941-1944.
- [93] 张琤等.气相分子吸收光谱法测定环境空气和废气中氨的含量[J].理化检验-化学分册,2023,59(4):461-466.
- [94] 冯奋栋等.抑制型电导离子色谱法测定环境空气中氨[J].工业卫生与职业病,2021,47(02).
- [95] 刘通浩,敬红,王军霞,等.固定污染源氨排放与监测技术现状及展望[C]//中国环境科学学会.2020 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第三卷).中国环境监测总站国家环境保护环境监测质量控制重点实验室,2020:255-262.DOI:10.26914/c.cnkihy.2020.040231.

附件 1:

方法验证报告

方法名称: 固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法

项目承担单位: 中国环境监测总站、四川省成都生态环境监测中心站、河北省唐山生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心

验证单位: 陕西省环境监测中心站、宁夏回族自治区生态环境监测中心、辽宁省沈阳生态环境监测中心、渭南市环境保护监测站、长沙市浏阳生态环境监测站、山东省分析测试中心

项目负责人及职称: 许人骥（正高级工程师）

通讯地址及电话: 北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院 电话: 010-84943041

报告编写人及职称: 许人骥（正高级工程师）吴佳伦（高级工程师）

报告日期: 2023 年 11 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6家实验室分别为：1-陕西省环境监测中心站、2-宁夏回族自治区生态环境监测中心、3-辽宁省沈阳生态环境监测中心、4-渭南市环境保护监测站、5-长沙市浏阳生态环境监测站、6-山东省分析测试中心。

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
张淳	男	40	高级工程师	环境工程	15	陕西省环境监测中心站	1
杨震	男	51	站长	环境监测	2		
马文鹏	男	41	高级工程师	环境科学	19		
尚宇	男	40	高级工程师	化学	16		
郭亚飞	男	42	高级工程师	环境工程	14		
张卫红	女	48	正高级工程师	房地产经营与管理	26	宁夏回族自治区生态环境监测中心	2
周瑞娟	女	37	高级工程师	水资源利用与化学化工	12		
丁肖怡	女	33	工程师	应用化学	8		
马月	女	29	助理工程师	地下水科学与工程	2		
严源	女	27	助理工程师	生物技术	2		
黄灿	女	39	工程师	环境监测	9	辽宁省沈阳生态环境监测中心	3
刘晓宇	女	34	工程师	环境工程	5		
任甜	女	52	高级工程师	环境工程	19		
许云竹	女	38	工程师	环境科学	12		
杜治舜	男	39	工程师	安全工程	8		
左煜	男	49	高级工程师	环境规划与管理	25	渭南市环境保护监测站	4
王琼	女	40	工程师	化学	17		
席粉鹊	女	36	工程师	环境科学与工程	10		
卫宇明	男	54	高级工程师	环境工程	33		
车轩	男	36	工程师	环境工程	11		
汪芳	女	36	高级职称	资源环境与城乡规划管理	14		

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 静	女	35	高级职称	生态学	14	长沙市浏阳生态环境监测站	5
石 敏	男	34	副站长助理工程师	环境科学与工程	8		
何光义	男	45	副站长中级工程师	化学工程与工艺	30		
张伊格	女	32	助理工程师	环境工程	10		
王振华	男	48	研究员	环境科学	15	山东省分析测试中心	6
李晴	女	28	助理实验师	环境工程	5		
焦和平	男	26	助理实验师	化学	3		

表1-2 仪器情况登记表

仪器名称	仪器型号	实验室编号	性能状况
离子色谱仪	ICS-2100	实验室 1	正常
烟气采样器	3072 型		正常
烟尘采样器	3012 型		正常
离子色谱仪	ICS1100	实验室 2	正常
烟气烟尘颗粒物浓度测试仪器	MH3300		正常
离子色谱仪	ICS-5000	实验室 3	正常
烟气烟尘颗粒物浓度测试仪器	MH3300		正常
离子色谱仪	IC6610	实验室 4	正常
烟气烟尘颗粒物浓度测试仪器	MH3300		正常
离子色谱仪	CIC-D120	实验室 5	正常
烟气烟尘颗粒物浓度测试仪器	MH3300		正常
离子色谱仪	ICS-5000	实验室 6	正常
烟气采样器	MH3200		正常
烟尘采样器	MH3300		正常

表 1-3 标准物质情况登记表

实验室 编号	标准物质名称	浓度	标准物质厂家、规格	备注
1~6	氨溶液	500mg/L	生态环境部环境发展中心环 境标准样品研究所	2027 年 9 月
	氨（水剂）标准样品	0.797±0.038 mg/L	生态环境部环境发展中心环 境标准样品研究所	2028 年 4 月
	氨（水剂）标准样品	1.58±0.12 mg/L	生态环境部环境发展中心环 境标准样品研究所	2027 年 10 月
	水质氨氮标准样品	3.00±0.11 mg/L	生态环境部环境发展中心环 境标准样品研究所	2027 年 10 月

注：方法验证的标准物质由总站统一提供。

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ168-2020 的有关规定，进行检出限的测定，分别计算测定结果平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限及测定下限等参数。烟气采样体积按 4.5 L，通过滤筒的采样体积按 154.5 L（烟尘采样器上的体积（150 L）与烟气采样器体积 4.5 L 之和），滤筒、吸收液定容体积均按 50 mL 计算。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2023 年 10 月 20 日

平行样品编号		氨试样	铵试样（以氨计）
测定结果 (mg/L)	1	0.041	0.070
	2	0.039	0.072
	3	0.045	0.087
	4	0.040	0.086
	5	0.043	0.082
	6	0.037	0.085
	7	0.047	0.086
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.0417	0.0811
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0035	0.0071
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)		0.02	0.03
检出限 (mg/m ³)		0.2	0.007

平行样品编号	氨试样	铵试样（以氨计）
测定下限（mg/m ³ ）	0.8	0.028

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2023 年 11 月 28 日

平行样品编号		氨试样	铵试样（以氨计）
测定结果 （mg/L）	1	0.0242	0.0512
	2	0.0216	0.0453
	3	0.0213	0.0450
	4	0.0209	0.0516
	5	0.0205	0.0469
	6	0.0221	0.0526
	7	0.0241	0.0510
平均值 $\bar{x}_2$ （mg/L）		0.0221	0.0491
标准偏差 S_2 （mg/L）		0.0015	0.0032
t 值		3.143	
计算的方法检出限（mg/L）		0.005	0.01
检出限（mg/m ³ ）		0.05	0.004
测定下限（mg/ m ³ ）		0.20	0.016

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心

测试日期：2023 年 10 月 25 日

平行样品编号		氨试样	铵试样（以氨计）
测定结果 （mg/L）	1	0.0399	0.0652
	2	0.0397	0.0662
	3	0.0390	0.0631
	4	0.0396	0.0633

平行样品编号		氨试样	铵试样（以氨计）
	5	0.0394	0.0550
	6	0.0335	0.0643
	7	0.0330	0.0711
平均值 $\bar{x}_3$ （mg/L）		0.0377	0.0640
标准偏差 S_3 （mg/L）		0.0031	0.0048
t 值		3.143	
计算的方法检出限（mg/L）		0.01	0.02
检出限（mg/m ³ ）		0.1	0.005
测定下限（mg/ m ³ ）		0.4	0.020

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：渭南市环境保护监测站

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行样品编号		氨试样	铵试样（以氨计）
测定结果 （mg/L）	1	0.040	0.087
	2	0.039	0.062
	3	0.035	0.091
	4	0.036	0.086
	5	0.043	0.090
	6	0.033	0.068
	7	0.039	0.086
平均值 $\bar{x}_4$ （mg/L）		0.0379	0.0814
标准偏差 S_4 （mg/L）		0.0034	0.012
t 值		3.143	
计算的方法检出限（mg/L）		0.01	0.04
检出限（mg/m ³ ）		0.2	0.02
测定下限（mg/ m ³ ）		0.8	0.08

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：长沙市浏阳生态环境监测站

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行样品编号		氨试样	铵试样（以氨计）
测定结果 (mg/L)	1	0.0302	0.0502
	2	0.0312	0.0512
	3	0.0297	0.0497
	4	0.0268	0.0438
	5	0.0289	0.0489
	6	0.0323	0.0543
	7	0.0275	0.0475
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/L)		0.0295	0.0494
标准偏差 S_s (mg/L)		0.0020	0.0032
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)		0.007	0.01
检出限 (mg/m ³)		0.07	0.004
测定下限 (mg/ m ³)		0.28	0.016

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省分析测试中心

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行样品编号		氨试样	铵试样（以氨计）
测定结果 (mg/L)	1	0.0476	0.0514
	2	0.0510	0.0509
	3	0.0465	0.0483
	4	0.0477	0.0450
	5	0.0516	0.0464
	6	0.0463	0.0504
	7	0.0441	0.0457

平行样品编号	氨试样	铵试样（以氨计）
平均值 $\bar{x}_6$ （mg/L）	0.0478	0.0483
标准偏差 S_6 （mg/L）	0.0027	0.0026
t 值	3.143	
计算的方法检出限（mg/L）	0.009	0.009
检出限（mg/m ³ ）	0.09	0.003
测定下限（mg/m ³ ）	0.36	0.012

1.3 方法精密度测试数据

采用加标量为 0.01 mg、0.05 mg、0.2 mg 的空白吸收液样品（相当于浓度为 2.22 mg/m³、11.1 mg/m³、44.4 mg/m³ 的固定污染源废气中氨样品）开展方法精密度实验，根据 HJ168 规定的统计方法对 6 家实验室的验证数据进行统计，测试数据见表 1-10～表 1-15。

表 1-10 精密度测试数据

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2023 年 10 月 20 日

平行号		测试样品		
		低浓度 (2.22mg/m ³)	中浓度 (11.1mg/m ³)	高浓度 (44.4mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	2.46	10.9	43.8
	2	2.34	10.5	43.1
	3	2.61	10.7	42.6
	4	2.60	10.5	42.7
	5	2.59	11.0	41.9
	6	2.56	10.6	41.8
平均值 $\bar{x}_1$ （mg/m ³ ）		2.53	10.7	42.6
标准偏差 S_1 （mg/m ³ ）		0.105	0.232	0.752
相对标准偏差 RSD_1 （%）		4.2	2.2	1.8

表 1-11 精密度测试数据

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2023 年 11 月 28 日

平行号		测试样品		
		低浓度 (2.22mg/m ³)	中浓度 (11.1mg/m ³)	高浓度 (44.4mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	2.22	11.2	43.9
	2	2.21	11.3	44.0
	3	2.22	11.1	43.8
	4	2.26	11.3	43.9
	5	2.13	11.3	44.1
	6	2.24	11.3	44.0
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/m ³)		2.21	11.3	43.9
标准偏差 S_2 (mg/m ³)		0.045	0.082	0.114
相对标准偏差 RSD_2 (%)		2.0	0.7	0.3

表 1-12 精密度测试数据

验证单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		测试样品		
		低浓度 (2.22mg/m ³)	中浓度 (11.1mg/m ³)	高浓度 (44.4mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	2.30	11.3	44.6
	2	2.29	11.3	44.7
	3	2.29	11.2	44.6
	4	2.30	11.2	44.6
	5	2.33	11.2	44.5
	6	2.34	11.2	44.5
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/m ³)		2.31	11.2	44.6
标准偏差 S_3 (mg/m ³)		0.024	0.075	0.068
相对标准偏差 RSD_3 (%)		1.0	0.7	0.2

表 1-13 精密度测试数据

验证单位：渭南市环境保护监测站

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		测试样品		
		低浓度 (2.22mg/m³)	中浓度 (11.1mg/m³)	高浓度 (44.4mg/m³)
测定结果 (mg/m³)	1	2.30	10.6	42.7
	2	2.34	10.8	42.4
	3	2.56	10.7	42.7
	4	2.60	10.7	42.8
	5	2.48	11.0	44.3
	6	2.56	11.2	44.3
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/m³)		2.47	10.9	43.2
标准偏差 S_4 (mg/m³)		0.123	0.229	0.882
相对标准偏差 RSD_4 (%)		5.0	2.1	2.0

表 1-14 精密度测试数据

验证单位：长沙市浏阳生态环境监测站

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		测试样品		
		低浓度 (2.22mg/m³)	中浓度 (11.1mg/m³)	高浓度 (44.4mg/m³)
测定结果 (mg/m³)	1	2.40	10.8	44.1
	2	2.24	10.8	42.3
	3	2.26	10.7	42.3
	4	2.40	10.8	42.7
	5	2.37	10.7	42.9
	6	2.38	10.7	42.7
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/m³)		2.34	10.7	42.8
标准偏差 S_5 (mg/m³)		0.074	0.029	0.680
相对标准偏差 RSD_5 (%)		3.2	0.3	1.6

表 1-15 精密度测试数据

验证单位：山东省分析测试中心
测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		测试样品		
		低浓度 (2.22mg/m³)	中浓度 (11.1mg/m³)	高浓度 (44.4mg/m³)
测定结果 (mg/m³)	1	2.30	10.6	42.7
	2	2.34	10.8	42.4
	3	2.56	10.7	42.7
	4	2.60	10.7	42.8
	5	2.48	11.0	44.3
	6	2.56	11.2	44.3
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/m³)		2.47	10.9	43.2
标准偏差 S_6 (mg/m³)		0.123	0.229	0.882
相对标准偏差 RSD_6 (%)		5.0	2.1	2.0

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 有证标准样品的测定

分别选择 0.797±0.038 mg/L、1.58±0.12 mg/L、3.00±0.11 mg/L 低、中、高 3 个浓度的有证标准样品进行正确度的实验，根据 HJ168-2020 规定的统计方法对 6 家实验室的验证数据进行统计，结果见表 1-16～表 1-21。

表 1-16 有证标准物质正确度测试数据

验证单位：陕西省环境监测中心站
测试日期：2023 年 10 月 20 日

平行号		有证标准物质		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/L)	1	0.771	1.62	2.80
	2	0.760	1.68	2.76
	3	0.762	1.69	2.89
	4	0.760	1.70	2.88
	5	0.759	1.66	2.76
	6	0.760	1.54	2.75

平行号	有证标准物质		
	低浓度	中浓度	高浓度
平均值 $\bar{x}_1$	0.762	1.65	2.81
有证标准物质浓度 (mg/L)	0.797±0.038	1.58±0.12	3.00±0.11
相对误差 RE_1 (%)	4.4	4.3	6.3

表 1-17 有证标准物质正确度测试数据

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2023 年 11 月 28 日

平行号		有证标准物质		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/L)	1	0.806	1.57	2.92
	2	0.800	1.57	2.94
	3	0.814	1.58	2.93
	4	0.800	1.58	2.93
	5	0.811	1.59	2.93
	6	0.815	1.59	2.94
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/L)		0.808	1.58	2.93
有证标准物质浓度 (mg/L)		0.797±0.038	1.58±0.12	3.00±0.11
相对误差 RE_2 (%)		1.3	0.10	2.2

表 1-18 有证标准物质正确度测试数据

验证单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		有证标准物质		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/L)	1	0.812	1.59	3.01
	2	0.803	1.54	3.01
	3	0.807	1.55	3.01
	4	0.814	1.56	3.01

平行号		有证标准物质		
		低浓度	中浓度	高浓度
	5	0.804	1.56	3.01
	6	0.806	1.56	3.01
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/L)		0.808	1.56	3.01
有证标准物质浓度 (mg/L)		0.797±0.038	1.58±0.12	3.00±0.11
相对误差 RE_3 (%)		1.3	1.2	0.40

表 1-19 有证标准物质正确度测试数据

验证单位：渭南市环境保护监测站

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		有证标准物质		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/L)	1	0.771	1.51	2.75
	2	0.768	1.50	2.76
	3	0.762	1.47	2.75
	4	0.765	1.49	2.75
	5	0.759	1.60	2.75
	6	0.764	1.54	2.75
平均值 $\bar{x}_4$		0.765	1.52	2.75
有证标准物质浓度 (mg/L)		0.797±0.038	1.58±0.12	3.00±0.11
相对误差 RE_4 (%)		4.0	3.9	8.3

表 1-20 有证标准物质正确度测试数据

验证单位：长沙市浏阳生态环境监测站

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		有证标准物质		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果	1	0.798	1.59	3.01

平行号		有证标准物质		
		低浓度	中浓度	高浓度
(mg/L)	2	0.794	1.63	3.00
	3	0.795	1.62	3.01
	4	0.789	1.63	3.01
	5	0.794	1.62	3.01
	6	0.799	1.59	3.01
平均值 $\bar{x}_5$		0.795	1.61	3.01
有证标准物质浓度 (mg/L)		0.797±0.038	1.58±0.12	3.00±0.11
相对误差 RE_5 (%)		0.30	2.0	0.30

表 1-21 有证标准物质正确度测试数据

验证单位：山东省分析测试中心

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		有证标准物质		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果 (mg/L)	1	0.774	1.57	2.85
	2	0.785	1.55	2.79
	3	0.781	1.53	2.86
	4	0.794	1.52	2.76
	5	0.786	1.51	2.79
	6	0.775	1.51	2.89
平均值 $\bar{x}_6$		0.783	1.53	2.82
有证标准物质浓度 (mg/L)		0.797±0.038	1.58±0.12	3.00±0.11
相对误差 RE_6 (%)		1.8	3.1	6.0

1.4.2 实际样品加标回收的测定

6 家验证单位分别选择当地涉及固定污染源废气氨排放的企业采集实际样品进行样品本底和样品加标正确度的实验，结果见表 1-22～表 1-27。

表 1-22 实际样品加标回收测试数据

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2023 年 20 月 26-27 日

平行号		氨实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果(mg/m³)	1	12.7	24.3	11.9	21.0	11.2	21.1
	2	13.4	23.5	11.5	21.1	12.8	23.6
	3	12.7	23.1	12.0	23.3	12.1	21.4
	4	14.8	26.4	12.3	23.5	12.3	23.4
	5	12.6	26.5	11.5	24.0	12.0	24.0
	6	12.6	26.2	11.6	23.4	13.7	25.0
平均值 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{y}_1$ (mg/m³)		13.1	25.0	11.8	22.7	12.3	23.1
加标量 μ_1 (mg/m³)		10.5		10.5		10.5	
加标回收率 P_1 (%)		113		104		102	
平行号		铵实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果(mg/m³)	1	0.107	0.244	0.112	0.246	0.170	0.302
	2	0.102	0.237	0.114	0.253	0.168	0.304
	3	0.106	0.240	0.111	0.251	0.166	0.312
	4	0.110	0.241	0.110	0.249	0.173	0.304
	5	0.100	0.233	0.113	0.254	0.171	0.306
	6	0.105	0.241	0.112	0.252	0.172	0.330
平均值 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{y}_1$ (mg/m³)		0.105	0.239	0.112	0.251	0.170	0.310
加标量 μ_1 (mg/m³)		0.15		0.15		0.15	
加标回收率 P_1 (%)		87.8		90.9		91.5	

注：样品采集企业类型为水泥厂。

表 1-23 实际样品加标回收测试数据

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

测试日期：2023 年 11 月 28 日

平行号		氨实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		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	16.4	35.3	11.3	30.3	25.0	37.9
	2	16.1	33.1	11.4	30.3	31.4	45.2
	3	15.2	33.2	13.4	31.9	30.5	44.0
	4	16.6	36.3	14.5	32.8	25.9	39.5
	5	11.1	29.1	11.9	30.0	18.3	31.8
	6	/	/	/	/	8.7	22.1
平均值 $\overline{x}_2$ 、 $\overline{y}_2$ (mg/m ³)		15.1	33.4	12.5	31.1	23.3	36.7
加标量 μ_2 (mg/m ³)		21.0		21.0		15.7	
加标回收率 P_2 (%)		87.2		88.5		85.4	
平行号		铵实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		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	0.145	0.293	0.094	0.255	0.164	0.309
	2	0.163	0.316	0.092	0.254	0.159	0.306
	3	0.141	0.293	0.145	0.300	0.143	0.283
	4	0.148	0.299	0.120	0.273	0.155	0.294
	5	0.145	0.295	0.131	0.274	0.101	0.245
	6	/	/	/	/	0.091	0.240
平均值 $\overline{x}_2$ 、 $\overline{y}_2$ (mg/m ³)		0.148	0.299	0.116	0.271	0.136	0.280
加标量 μ_2 (mg/m ³)		0.15		0.15		0.15	
加标回收率 P_2 (%)		98.7		101		94.2	

注：样品采集企业类型为煤化工。

表 1-24 实际样品加标回收测试数据

验证单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		氨实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果(mg/m³)	1	5.31	9.90	2.20	7.08	4.07	8.64
	2	5.31	9.86	2.52	7.08	4.07	8.68
	3	5.38	9.85	2.35	7.10	3.65	8.65
	4	5.37	9.87	2.31	7.08	3.76	8.59
	5	5.38	9.88	2.32	7.08	3.77	8.51
	6	5.22	10.0	2.35	7.09	3.75	8.60
平均值 $\bar{x}_3$ 、 $\bar{y}_3$ (mg/m³)		5.33	9.90	2.34	7.08	3.85	8.61
加标量 μ_3 (mg/m³)		5.2		5.2		5.2	
加标回收率 P_3 (%)		87.1		90.4		90.9	
平行号		铵实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果(mg/m³)	1	0.060	0.149	0.007	0.053	0.027	0.114
	2	0.060	0.150	0.007	0.053	0.026	0.114
	3	0.061	0.150	未检出	0.054	0.027	0.114
	4	0.062	0.151	未检出	0.053	0.030	0.114
	5	0.063	0.152	未检出	0.053	0.028	0.113
	6	0.060	0.152	0.006	0.053	0.029	0.113
平均值 $\bar{x}_3$ 、 $\bar{y}_3$ (mg/m³)		0.061	0.151	未检出	0.053	0.028	0.114
加标量 μ_3 (mg/m³)		0.08		0.06		0.08	
加标回收率 P_3 (%)		118		87.0		112	

注：样品采集企业类型为垃圾焚烧厂。

表 1-25 实际样品加标回收测试数据

验证单位：渭南市环境保护监测站

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		氨实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果(mg/m³)	1	13.7	23.3	11.9	21.1	12.9	21.5
	2	13.5	23.5	12.0	21.1	12.9	21.6
	3	13.7	23.4	12.1	21.2	12.2	21.5
	4	15.0	23.6	12.3	21.5	12.3	21.8
	5	14.6	23.4	12.5	21.3	12.4	21.9
	6	13.3	23.4	12.0	21.3	12.5	21.9
平均值 $\overline{x}_4$ 、 $\overline{y}_4$ (mg/m³)		14.0	23.4	12.1	21.3	12.5	21.7
加标量 μ_4 (mg/m³)		10.5		10.5		10.5	
加标回收率 P_4 (%)		90.0		87.2		87.7	
平行号		铵实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果(mg/m³)	1	0.264	0.541	0.135	0.277	0.164	0.304
	2	0.263	0.535	0.127	0.267	0.161	0.309
	3	0.266	0.541	0.130	0.263	0.163	0.298
	4	0.267	0.547	0.134	0.264	0.165	0.321
	5	0.263	0.532	0.132	0.268	0.164	0.302
	6	0.261	0.535	0.140	0.280	0.159	0.296
平均值 $\overline{x}_4$ 、 $\overline{y}_4$ (mg/m³)		0.264	0.538	0.133	0.270	0.163	0.305
加标量 μ_4 (mg/m³)		0.31		0.15		0.15	
加标回收率 P_4 (%)		89.8		89.5		93.0	

注：样品采集企业类型为水泥厂。

表 1-26 实际样品加标回收测试数据

验证单位：长沙市浏阳生态环境监测站

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		氨实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果(mg/m³)	1	8.29	19.2	7.90	19.6	7.69	19.4
	2	8.14	19.2	7.89	19.5	7.75	19.5
	3	8.23	19.2	7.63	19.6	7.70	19.4
	4	8.05	19.1	7.78	19.4	7.77	19.6
	5	8.01	19.1	7.80	19.6	7.63	19.3
	6	7.94	19.0	7.68	19.3	7.59	19.2
平均值 $\bar{x}_5$ 、 $\bar{y}_5$ (mg/m³)		8.11	19.1	7.78	19.5	7.69	19.4
加标量 μ_5 (mg/m³)		10.5		10.5		10.5	
加标回收率 P_5 (%)		105		112		112	
平行号		铵实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果(mg/m³)	1	0.100	0.131	0.108	0.136	0.110	0.135
	2	0.101	0.131	0.106	0.134	0.109	0.137
	3	0.102	0.131	0.105	0.131	0.108	0.138
	4	0.102	0.132	0.105	0.129	0.107	0.135
	5	0.104	0.133	0.104	0.129	0.105	0.135
	6	0.105	0.134	0.103	0.135	0.104	0.132
平均值 $\bar{x}_5$ 、 $\bar{y}_5$ (mg/m³)		0.102	0.132	0.105	0.132	0.107	0.135
加标量 μ_5 (mg/m³)		0.03		0.03		0.03	
加标回收率 P_5 (%)		97.0		88.8		92.3	

注：样品采集企业类型为发电厂。

表 1-27 实际样品加标回收测试数据

验证单位：山东省分析测试中心

测试日期：2023 年 11 月 20 日

平行号		氨实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果(mg/m³)	1	139	242	231	334	156	260
	2	139	242	230	334	156	262
	3	139	243	230	335	156	259
	4	139	242	231	335	156	260
	5	139	242	231	334	156	260
	6	139	242	231	334	156	261
平均值 $\overline{x}_6$ 、 $\overline{y}_6$ (mg/m³)		139	242	231	334	156	261
加标量 μ_6 (mg/m³)		105		105		105	
加标回收率 P_6 (%)		98.7		98.7		99.3	
平行号		铵实际样品					
		样品1		样品2		样品3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果(mg/m³)	1	1.54	4.56	0.804	3.91	0.462	3.48
	2	1.54	4.57	0.804	3.91	0.462	3.51
	3	1.54	4.55	0.804	3.88	0.462	3.48
	4	1.54	4.55	0.804	3.91	0.462	3.48
	5	1.54	4.58	0.804	3.91	0.462	3.48
	6	1.54	4.55	0.804	3.91	0.462	3.48
平均值 $\overline{x}_6$ 、 $\overline{y}_6$ (mg/m³)		1.54	4.56	0.804	3.91	0.462	3.49
加标量 μ_6 (mg/m³)		3.06		3.06		3.06	
加标回收率 P_6 (%)		98.8		102		99.1	

注：样品采集企业类型为钢铁厂。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

对 6 家实验室方法验证结果中检出限和测定下限的统计，测定数据见表 2-1：

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	氨气		铵（以氨计）	
	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	0.2	0.80	0.007	0.028
2	0.05	0.20	0.004	0.016
3	0.1	0.40	0.005	0.020
4	0.2	0.80	0.02	0.08
5	0.07	0.28	0.004	0.016
6	0.09	0.36	0.003	0.012

结论：通过对 6 家实验室对《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法》中氨和铵的检出限数据进行汇总，当采样体积为 4.5 L（标准状态），吸收液体积为 50 mL，进样量为 25 μ l 时，氨的方法检出限为 0.05 mg/m³~0.2 mg/m³，测定下限为 0.20 mg/m³~0.80 mg/m³。当采样体积为 150 L（标准状态），提取液体积为 50 mL，进样量为 25 μ l 时，铵的方法检出限为 0.003 mg/m³~0.02 mg/m³（以氨计），测定下限为 0.012 mg/m³~0.08 mg/m³（以氨计）。

编制组按照 HJ 168-2020 的有关规定，采用吸收液空白加标的方式进行 7 次平行测定，计算氨的检出限为 0.06 mg/m³、测定下限为 0.24 mg/m³；采用空白滤筒吸收液重复 7 次测定，计算铵的检出限为 0.5 μ g/m³（以氨计）、测定下限为 2.0 μ g/m³。

方法检出限选用 6 家实验室和编制组中测定的最大值，测定下限为 4 倍方法检出限，即当采样体积为 4.5 L（标准状态），吸收液体积为 50 mL，进样量为 25 μ l 时，本标准的氨检出限为 0.2 mg/m³，测定下限为 0.8 mg/m³，当采样体积为 150 L（标准状态），提取液体积为 50 mL，进样量为 25 μ l 时，铵的检出限为 0.02mg/m³（以氨计），测定下限为 0.08 mg/m³。

2.2 方法精密度汇总

对 6 家实验室方法验证结果中精密度的统计，样品测定数据见表 2-2：

表 2-2 方法精密度汇总表

实验室号	低浓度（2.22mg/m ³ ）			中浓度（11.1mg/m ³ ）			高浓度（44.4mg/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	2.53	0.105	4.2	10.7	0.232	2.2	42.6	0.752	1.8

2	2.21	0.045	2.0	11.3	0.082	0.7	43.9	0.114	0.3
3	2.31	0.024	1.0	11.2	0.075	0.7	44.6	0.068	0.2
4	2.47	0.123	5.0	10.9	0.229	2.1	43.2	0.882	2.0
5	2.50	0.171	6.9	11.9	0.260	2.2	44.6	0.314	0.7
6	2.34	0.074	3.2	10.7	0.029	0.3	42.8	0.680	1.6
$\bar{\bar{x}}_i$ (mg/L)	2.39			11.1			43.6		
S' (mg/L)	0.091			0.151			0.468		
RSD' (%)	5.2			4.0			2.0		
重复性限 r (mg/L)	0.29			0.49			1.59		
重复性限 R (mg/L)	0.44			1.31			2.83		

结论：通过 6 家实验室对《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法》的验证，分别对加标量为 0.01 mg、0.05 mg、0.2 mg 的空白吸收液样品（相当于浓度为 2.22 mg/m³、11.1 mg/m³、44.4 mg/m³ 的固定污染源废气中氨样品）进行 6 次重复测定，计算方法精密度：实验室内相对标准偏差分别为：1.0%~6.9%、0.3%~2.2%、0.2%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为：5.2%、4.0%、2.0%；重复性限分别为：0.29 mg/m³、0.49 mg/m³、1.59 mg/m³；再现性限分别为：0.44 mg/m³、1.31 mg/m³、2.83 mg/m³。

2.3 方法正确度汇总

对 6 家实验室方法验证结果中正确度的统计，有证标准样品和实际样品加标测定数据见表 2-3 和表 2-4：

表 2-3 有证标准样品测试数据汇总表

实验室号	低浓度 (0.797±0.038 mg/L)		中浓度 (1.58±0.12 mg/L)		高浓度 (3.00±0.11 mg/L)	
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	RE_i (%)
1	0.762	4.4	1.65	4.3	2.81	6.5
2	0.763	4.3	1.58	0.1	2.93	2.2
3	0.808	1.3	1.56	1.2	3.01	0.4
4	0.765	4.0	1.52	3.9	2.75	8.2
5	0.795	0.3	1.61	2.0	3.01	0.3
6	0.783	1.8	1.53	3.1	2.83	5.8
$\overline{RE}$ (%)	2.7		2.4		3.9	

实验室号	低浓度 (0.797±0.038 mg/L)		中浓度 (1.58±0.12 mg/L)		高浓度 (3.00±0.11 mg/L)	
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (mg/L)	RE_i (%)
S_{RE} (%)	1.8		1.6		3.4	

结论：通过对 6 家实验室对《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法》中铵浓度分别为 0.797 mg/L、1.58 mg/L、3.00 mg/L 的有证标准样品进行 6 次重复测定，计算方法正确度：铵的实验室间相对误差范围分别为 0.3%~4.4%、0.1%~4.3%、0.4%~8.2%；实验室间相对误差均值分别为 2.2%、2.4%、3.9%；实验室间相对误差最终值分别为 2.2%±3.2%、2.4%±3.2%、3.9%±6.8%。

表 2-4 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	氨			铵（以氨计）		
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
1	113	104	102	87.8	90.9	91.5
2	87.2	88.5	85.4	98.7	101	94.2
3	87.1	90.4	90.9	118	87.0	112
4	90.0	87.2	87.7	89.8	89.5	93.0
5	105	112	112	97.0	88.8	92.3
6	98.7	98.7	99.3	98.8	102	99.1
$\bar{P}$ (%)	96.6			96.2		
$S_{\bar{P}}$ (%)	9.6			8.3		

结论：通过对6家实验室对《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法》中氨和铵的实际样品及实际样品加标样进行6次重复测定，计算方法正确度：6家实验室实际样品氨和铵的本底浓度范围为2.3~231 mg/m³、0~1.54 mg/m³，实际样品氨和铵的加标浓度范围为7.1~334 mg/m³、0.11~4.56 mg/m³，实验室间实际样品氨和铵的加标回收率均值分别为96.6%、96.2%，实验室间实际样品氨和铵的加标回收率范围分别为85.4%~113%、87.0%~118%。

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

通过对 6 家实验室对《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法》中氨和铵的检出限数据进行汇总，当采样体积为 4.5 L（标准状态），吸收液体积为 50 mL，进样量为 25 μl 时，氨的方法检出限为 0.05 mg/m³~0.2 mg/m³，测定下限为 0.20 mg/m³~0.80 mg/m³。当采样体积为 150 L（标准状态），提取液体积为 50 mL，进样量为 25 μl 时，铵的方法检出限为 0.003 mg/m³~0.02 mg/m³（以氨计），测定下限为 0.012 mg/m³~0.08 mg/m³（以氨计）。

编制组按照 HJ 168-2020 的有关规定，采用吸收液空白加标的方式进行 7 次平行测定，计算氨的检出限为 0.06 mg/m^3 、测定下限为 0.24 mg/m^3 ；采用空白滤筒吸收液重复 7 次测定，计算铵的检出限为 $0.5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ （以氨计）、测定下限为 $2.0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 。

方法检出限选用 6 家实验室和编制组中测定的最大值，测定下限为 4 倍方法检出限，即当采样体积为 4.5 L （标准状态），吸收液体积为 50 mL ，进样量为 $25 \text{ } \mu\text{l}$ 时，本标准的氨检出限为 0.2 mg/m^3 ，测定下限为 0.8 mg/m^3 ，当采样体积为 150 L （标准状态），提取液体积为 50 mL ，进样量为 $25 \text{ } \mu\text{l}$ 时，铵的检出限为 0.02 mg/m^3 （以氨计），测定下限为 0.08 mg/m^3 。

（2）方法精密度

通过 6 家实验室对《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法》的验证，分别对加标量为 0.01 mg 、 0.05 mg 、 0.2 mg 的空白吸收液样品（相当于浓度为 2.22 mg/m^3 、 11.1 mg/m^3 、 44.4 mg/m^3 的固定污染源废气中氨样品）进行 6 次重复测定，计算方法精密度：实验室内相对标准偏差分别为： $1.0\% \sim 6.9\%$ 、 $0.3\% \sim 2.2\%$ 、 $0.2\% \sim 2.0\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 5.2% 、 4.0% 、 2.0% ；重复性限分别为： 0.29 mg/m^3 、 0.49 mg/m^3 、 1.59 mg/m^3 ；再现性限分别为： 0.44 mg/m^3 、 1.31 mg/m^3 、 2.83 mg/m^3 。

（3）方法正确度

通过对 6 家实验室对《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法》中铵浓度分别为 0.797 mg/L 、 1.58 mg/L 、 3.00 mg/L 的有证标准样品进行 6 次重复测定，计算方法正确度：铵的实验室内相对误差范围分别为 $0.3\% \sim 4.4\%$ 、 $0.1\% \sim 4.3\%$ 、 $0.4\% \sim 8.2\%$ ；实验室间相对误差均值分别为 2.2% 、 2.4% 、 3.9% ；实验室间相对误差最终值分别为 $2.2\% \pm 3.2\%$ 、 $2.4\% \pm 3.2\%$ 、 $3.9\% \pm 6.8\%$ 。

通过对 6 家实验室对《固定污染源废气 氨的测定 离子色谱法》中氨和铵的实际样品及实际样品加标样进行 6 次重复测定，计算方法正确度：6 家实验室实际样品氨和铵的本底浓度范围为 $2.3 \text{ mg/m}^3 \sim 231 \text{ mg/m}^3$ 、 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 1.54 \text{ mg/m}^3$ ，实际样品氨和铵的加标浓度范围为 $7.1 \text{ mg/m}^3 \sim 334 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.11 \text{ mg/m}^3 \sim 4.56 \text{ mg/m}^3$ ，实验室间实际样品氨和铵的加标回收率均值分别为 96.6% 、 96.2% ，实验室间实际样品氨和铵的加标回收率范围分别为 $85.4\% \sim 113\%$ 、 $87.0\% \sim 118\%$ 。

综上，方法各项特性指标达到了预期要求。