



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

固定污染源废气 氨的测定 便携式激光吸收光谱法

Stationary source emission—Determination of ammonia

—Portable laser absorption spectroscopy method

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	2
8 样品	3
9 分析步骤	3
10 结果计算与表示	3
11 准确度	4
12 质量保证和质量控制	5
13 注意事项	5
附录 A（资料性附录） 测定前后仪器性能核查记录表	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》和《生态环境监测条例》等法律法规的规定，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源有组织废气中氨的便携式测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源有组织废气中氨的便携式激光吸收光谱法。

本标准为首次发布。本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、江苏省南京环境监测中心。

本标准验证单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站、四川省成都生态环境监测中心站、山东省济南生态环境监测中心、江苏省扬州环境监测中心、河南省新乡生态环境监测中心、中国宝武钢铁集团有限公司环境监测总站。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 氨的测定 便携式激光吸收光谱法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源有组织废气中氨的便携式激光吸收光谱法。

本标准适用于固定污染源有组织废气中氨的测定。

方法检出限为 1 mg/m^3 ，测定下限为 4 mg/m^3 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，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 75 固定污染源烟气（ SO_2 、 NO_x 、颗粒物）排放连续监测技术规范

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 397 固定源废气监测技术规范

HJ XX 固定污染源废气氨便携式测量仪器技术要求及检测方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

校准 calibration

在规定条件下测定测量标准，确定测量标准提供的量值与相应示值之间的关系。

3.2

调整 adjustment

为使仪器提供相应于给定被测量值的指定示值，在仪器上进行的一组操作。

3.3

校准量程 calibration span

仪器校准的浓度上限，由校准所用最高浓度标准物质的标准值确定，应小于或等于仪器的满量程。

3.4

全系统示值误差 systematic indication error

标准物质通过采样单元进入分析单元（系统测定模式）得到的测定结果与标准物质标准值之间的绝对误差或相对误差。

3.5

零点漂移 zero drift

在测定前、后，仪器对同一零点气的测定结果差值或差值与校准量程的百分比。

3.6

量程漂移 span drift

在测定前、后，仪器对同一校准量程标准物质的测定结果差值或差值与校准量程的百分比。

4 方法原理

氨在 1512 nm 波长近红外光谱具有选择性吸收。废气中氨通过红外光时，其特征吸收峰强度与氨的浓度遵循朗伯-比尔定律，根据吸收峰强度可定量分析废气中氨的浓度。

5 干扰和消除

5.1 废气中的颗粒物易堵塞采样管路或沾污仪器光学部件，需在采样单元安装可过滤 0.5 μm 的颗粒物过滤器，过滤器滤料的材质应选择耐高温、防腐蚀、不与氨发生物理吸附或化学反应。

5.2 废气中的液态水易对 NH_3 造成溶解损失，应通过全程 180 $^{\circ}\text{C}$ 加热消除影响。

5.3 在近红外光区，水蒸气和氨的吸收峰存在交叉重叠，对测定产生干扰。可通过激光吸收光谱法同步测定水分含量，采用基于最小二乘法或偏最小二乘法等内置程序消除或克服干扰。

6 试剂和材料

6.1 氨标准物质：市售有证标准物质，以氮气为平衡气，相对扩展不确定度 $U_r \leq 2\%$ ($k=2$)，或用配气装置（6.3）配制标准物质。

6.2 零点气：纯度 $\geq 99.999\%$ 的氮气或不干扰氨测定的清洁空气。

6.3 配气装置：最大输出流量不低于 5 L/min。当输出流量小于最大输出流量 50% 时，输出流量最大允许误差在最大输出流量的 $\pm 0.5\%$ 以内；当输出流量大于等于最大输出流量 50% 时，输出流量最大允许误差应在设定流量的 $\pm 1.0\%$ 以内。配气装置气路系统材质应避免与氨发生物理吸附或化学反应。

7 仪器和设备

7.1 便携式氨激光吸收光谱仪

7.1.1 系统组成

便携式氨激光吸收光谱仪一般由采样单元、分析单元和数据处理单元等部分组成。其中，采样单元包括采样管（含颗粒物过滤器，具备加热和保温功能）、导气管、抽气泵等；分析单元由光源、样品室、检测器等组成。数据处理单元包括计算机、分析及标准光谱库等。

7.1.2 性能功能要求

便携式氨激光吸收光谱仪性能指标、数据采集记录处理和软件功能等应符合 HJ·XX 要求。

7.2 标准物质钢瓶

标准物质钢瓶应配置可调式防腐不锈钢材质减压阀、流量控制器及聚四氟乙烯材质的导气管，导气管内部应与氨发生物理吸附或化学反应。

8 样品

按照GB/T 16157、HJ 75、HJ/T 373、HJ/T 397等相关规定，确定采样位置、采样点及采样频次，采集样品。

9 分析步骤

9.1 气密性检查

按照HJ XX的规定进行系统气密性检查。

9.2 仪器核查

9.2.1 零点校准和调整

仪器运行稳定后，以仪器规定的采样流量将零点气（6.2）导入分析仪，充分吹扫样品室，按照仪器使用说明书规定的步骤做零点校准和调整。

9.2.2 量程校准和调整

将氨的标准物质（6.1）以仪器规定的流量导入便携式氨激光吸收光谱仪进行测定，若全系统示值误差满足12.1的要求，仪器可用；若不满足要求，需按照仪器使用说明书规定的步骤进行调整，直至全系统示值误差满足要求。

9.3 样品测定

9.3.1 将采样管前端置于排气筒中并尽量靠近中心位置，严密封堵采样孔。

9.3.2 启动抽气泵，以仪器规定的采样流量取样测定，待仪器运行稳定后开始按分钟保存测定数据，连续测定5 min~15 min，取平均值作为1次测量值。

9.3.3 同一监测点位的样品测定结束后，使用零点气清洗分析系统，使仪器示值回到零点附近并保持稳定，再进行下一个监测点位的测定。

9.3.4 关机前，用零点气清洗仪器，使仪器示值回到零点附近并保持稳定，然后关闭电源，断开仪器各部分连接，结束测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

氨的测定结果以标准状态（273.15 K，101.325 kPa）下干基废气的质量浓度表示，计算公式为：

a) 当仪器示值以摩尔分数（ $\mu\text{mol/mol}$ ）表示时，按照公式（1）转换为标准状态下干基废气的质量浓度 ρ （ mg/m^3 ）：

$$\rho = 0.76 \times x' \times \frac{1}{1-\varphi_{sw}} \quad (1)$$

式中： ρ ——标准状态下干基废气中氨的质量浓度， mg/m^3 ；

0.76——氨摩尔分数和质量浓度转换系数， g/L ；

x' ——湿基废气中氨的摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

φ_{sw} ——废气中水分含量（体积分数）。

b) 当仪器示值以质量浓度（ mg/m^3 ）表示时，按照公式（2）转换为标准状态下干基废气的质量浓度 ρ （ mg/m^3 ）：

$$\rho = \rho' \times \frac{1}{1-\varphi_{sw}} \quad (2)$$

式中： ρ ——标准状态下干基废气中氨的质量浓度， mg/m^3 ；

ρ' ——标准状态下湿基废气中氨的质量浓度， mg/m^3 ；

φ_{sw} ——废气中水分含量（体积分数）。

10.2 结果表示

当测定结果 $<100 \text{ mg/m}^3$ 时，保留至整数位；当测定结果 $\geq 100 \text{ mg/m}^3$ 时，保留3位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室对浓度水平为 2 mg/m^3 、 76 mg/m^3 、 144 mg/m^3 的氨标准物质进行测定：实验室内相对标准偏差分别为：4.7%~8.9%，0.13%~0.81%，0.14%~0.44%；实验室间相对标准偏差分别为：5.6%、1.1%、0.26%；重复性限分别为： 0 mg/m^3 、 1 mg/m^3 、 1 mg/m^3 ；再现性限分别为： 0 mg/m^3 、 1 mg/m^3 、 2 mg/m^3 。

6家实验室对某水泥企业、某钢铁企业排放废气中氨浓度进行测定。其中水泥企业排放废气中氨浓度为 $8 \text{ mg/m}^3 \sim 32 \text{ mg/m}^3$ ，平均值 20 mg/m^3 ；某钢铁企业排放废气氨浓度为 $4 \text{ mg/m}^3 \sim 7 \text{ mg/m}^3$ ，平均值 6 mg/m^3 ；实验室内相对标准偏差分别为：24%~38%和0%~13%；实验室间相对标准偏差分别为15%和14%。重复性限分别为 20 mg/m^3 和 1 mg/m^3 ；再现性限分别为 20 mg/m^3 和 2 mg/m^3 。

11.2 正确度

6家实验室分别对浓度水平为 2 mg/m^3 、 76 mg/m^3 、 144 mg/m^3 的氨标准物质进行测定：

相对误差分别为0%~17%、0%~2.6%和0.12%~0.69%；相对误差终值为：6.94%±16.4%、0.88%±1.96%、0.41%±0.48%。

12 质量保证和质量控制

12.1 样品测定前及全部样品测定后，应核查全系统示值误差，核查结果应满足以下要求。若样品测定前不满足要求，应维护或修复仪器，直至满足要求方可测定样品；若全部样品测定后不满足要求，则样品测定结果无效。

a) 校准量程>100 mg/m³时，相对误差在±2%以内；

b) 校准量程≤100 mg/m³时，绝对误差在±2 mg/m³以内。

12.2 样品测定结果宜处于校准量程的20%~100%之间。如果样品测定结果小于本方法测定下限，且校准量程不大于20 mg/m³，则不受本条限制。

12.3 仪器使用期间，每半年至少核查1次零点漂移、量程漂移，对于长期未使用的仪器（超过6个月），使用前也应核查零点漂移、量程漂移。核查结果应满足以下要求，否则应及时维护或修复仪器。

a) 校准量程>100 mg/m³时，零点漂移在±2%以内，量程漂移在±2%以内；

b) 校准量程≤100 mg/m³时，零点漂移在±2 mg/m³以内，量程漂移在±2 mg/m³以内。

注：零点漂移、量程漂移核查时起始测量和最终测量的时间间隔应不少于1 h。

13 注意事项

13.1 仪器使用过程中应保证分析单元的激光器温度、样品室温度等各项参数稳定，并在仪器使用说明书规定的环境条件下使用。

13.2 测定前应检查颗粒物过滤器，若有沾污，应及时清洁或更换滤芯，防止阻塞气路。

13.3 排气筒负压过大时容易导致仪器无法正常采集样品，影响测定结果准确性，采样单元应具有足够的抗负压能力，保证采样流量不低于仪器规定的流量下限。

附 录 A
(资料性附录)

测定前后仪器性能核查记录表

监测单位：_____ 测定地点：_____

仪器品牌、型号、编号：_____

仪器检定/校准有效起止日期：_____

仪器量程 ($\mu\text{mol/mol}$, mg/m^3)：_____

标准物质名称、生产单位及有效期：_____

测定人员：_____ 测定日期及时段：_____

表 A.1 全系统示值误差测定结果记录表

浓度单位： mg/m^3

标准物质		监测前			监测后		
名称	标准值 x	测定值 x_i	平均值 $\bar{x}_i$	示值误差	测定值 x_i	平均值 $\bar{x}_i$	示值误差
氨							
注：示值误差计算公式： $\square \bar{x}_i - x$ $\square (\bar{x}_i - x)/x \times 100\%$。							

表 A.2 零点漂移和量程漂移测定结果记录表

浓度单位： mg/m^3

标准物质		日期	零点漂移				量程漂移			
			零点气测定值		零点漂移 绝对量	零点漂移 $\Delta x_1/C.S.$	标气测定值		量程漂移 绝对量	量程漂移 $\Delta x_2/C.S.$
名称	标准值		起始 $(x_{i,0})$	最终 (x_i)	$\Delta x_1=x_i-x_{i,0}$		起始 $(x_{j,0})$	最终 (x_j)	$\Delta x_2=x_j-x_{j,0}$	
氨										
注 1：起始表示样品测定前，最终表示样品测定后。										
注 2：零点漂移计算公式： ☐ 绝对误差 $\Delta x_1=x_i-x_{i,0}$ ☐ 相对偏差 $\Delta x_1/C.S.\times 100\%$ ；C.S.为校准量程。										
注 3：量程漂移计算公式： ☐ 绝对误差 $\Delta x_2=x_j-x_{j,0}$ ☐ 相对偏差 $\Delta x_2/C.S.\times 100\%$ ；C.S.为校准量程。										