

附件7

《固定污染源废气 氨的测定 便携式激光吸收光谱法 (征求意见稿)》编制说明

《固定污染源废气 氨的测定 便携式激光吸收光谱法》

标准编制组

二〇二六年六月

项目名称：固定污染源废气 氨的测定 便携式激光吸收光谱法

项目统一编号：2025-5

承担单位：中国环境监测总站、江苏省南京环境监测中心

编制组主要成员：王军霞、马光军、陈岩、高晨光、徐晗、王成、

聂新龙、刘常永、杨伟伟、李宗超

国家环境分析测试中心技术管理负责人：周瑞

生态环境部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	相关法律法规要求	2
2.2	氨的环境危害	2
2.3	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	3
2.4	本标准在框架体系中的定位	10
3	国内外相关分析方法研究	10
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	10
3.2	国内相关分析方法研究	10
4	标准制订的基本原则和技术路线	14
4.1	标准制订的基本原则	14
4.2	标准制订的技术路线	14
5	方法研究报告	15
5.1	方法研究目标	15
5.2	方法原理	16
5.3	适用范围	18
5.4	术语与定义	19
5.5	干扰和消除	20
5.6	试剂与材料	21
5.7	仪器和设备	21
5.8	样品	22
5.9	分析步骤	23
5.10	结果计算与表示	24
5.11	质量保证和质量控制	24
5.12	注意事项	25
6	方法比对	25
6.1	比对过程	25
6.2	比对结果	26
6.3	比对结果分析	28
7	方法验证	29
7.1	方法验证方案	29
7.2	验证过程及结果	33
7.3	验证结论	39
8	其他研究内容及结果	39
8.1	仪器性能试验	39
8.2	水分干扰研究试验	45
8.3	吸收光谱定量区间乙炔干扰试验	47
8.4	温度影响测试	48
9	标准实施建议	55
10	参考文献	56
	方法验证报告	57

《固定污染源废气 氨的测定 便携式激光吸收光谱法 (征求意见稿)》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为加强固定污染源监管，完善便携监测方法体系，生态环境部生态环境监测司于 2023 年 4 月将该项目列入生态环境监测标准预研究清单（第一批），开展该方法的标准化研究工作。2025 年生态环境部印发《关于开展 2025 年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2025〕243 号），由中国环境监测总站牵头承担本标准的编制工作。项目统一编号为“2025-5”。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2022 年，中国环境监测总站作为项目承担单位，召集协作单位江苏省南京环境监测中心成立了标准编制组（以下简称编制组），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，确定方法标准制订的基本原则和技术路线。

1.2.2 预研究技术审查会

2024 年 12 月 26 日～27 日，生态环境部生态环境监测司召开《固定污染源废气氨自动监测技术规范》等 10 项生态环境监测标准预研究项目结题暨制修订项目开题论证会，会上该标准通过预研究结题验收，完成该方法的标准化研究工作。

1.2.3 征求意见稿技术审查会

2025 年 10 月～12 月，在生态环境部生态环境监测司组织和协调下，针对 6 项大气氨在研监测标准之间协调性的关键技术问题开展研讨，明确便携式监测方法标准的定位。编制组汇报了关于该标准质量保证和质量控制的考虑，专家组听取了标准编制组关于质量保证和质量控制考虑的汇报，经质询、讨论，形成会议纪要。建议将标准文本有关全系统示值误差的表述“a) 校准量程 $>100\text{ mg/m}^3$ 时，相对误差在 $\pm 3\%$ 以内；b) 校准量程 $\leq 100\text{ mg/m}^3$ 时，绝对误差在 $\pm 3\text{ mg/m}^3$ 以内。”修改为“a) 校准量程 $>100\text{ mg/m}^3$ 时，相对误差在 $\pm 2\%$ 以内；b) 校准量程 $\leq 100\text{ mg/m}^3$ 时，绝对误差在 $\pm 2\text{ mg/m}^3$ 以内。”

2025 年 12 月 24 日，生态环境部生态环境监测司组织专家对《固定污染源废气 氨的测定 便携式激光吸收光谱法》标准进行技术审查，提出了伴热温度与现行标准及在研标准不一致、现场测试结果浓度较低等问题。会后，编制组针对专家意见逐条整改。2026 年 1 月 12 日～14 日，重点补充了相关验证试验，包括实验室测试和实际现场测试。主要内容

包括：

(1) 补充了采样管和导气管路加热温度对氨气测量结果的影响试验，含实验室测试和现场测试；

(2) 召集六家实验室再次开展焦化厂现场补充测试，补充便携式激光吸收光谱法与新制定的离子色谱方法的比对试验。

2026 年 4 月 16 日，生态环境部生态环境监测司再次组织专家对《固定污染源废气氨的测定 便携式激光吸收光谱法》标准进行技术审查，会上专家一致通过本标准征求意见稿技术审查。

2 标准制订的必要性分析

2.1 相关法律法规要求

《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”。为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》《生态环境监测条例》相关内容，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测定方法，有必要开展固定污染源有组织废气中氨的便携式激光吸收光谱法标准制订。

2.2 氨的环境危害

氨是一种无色、有强烈刺激性气味的气体，分子量 17.03，蒸汽压 506.62 kPa（4.7℃），熔点为-77.7℃，沸点为-33.5℃，密度为 0.771 g/L，易溶于水、乙醇、乙醚。氨是大气中重要的微量气体之一，也是唯一的高浓度碱性气体。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。大气中的氨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，同时氨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。氨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。当大气中氨浓度过高时，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。

固定污染源有组织废气中氨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。化工工业源涉及氨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氨的排放。水泥行业一直是我国大气污染控制的重点，水泥工业利用氨水做还原剂实现氮氧化物减排，但氨排放环境影响问题也日益突出。

2.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.3.1 国家有关污染物排放管控要求

目前，我国已发布了《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573—2015）等 9 项排放标准^[2-6]，对氨的排放提出控制要求（具体情况详见表 2-1），氨逐步成为部分行业大气污染重要管控指标。

2024 年生态环境部印发《关于推进实施水泥行业超低排放的意见》《关于推进实施焦化行业超低排放的意见》（环大气〔2024〕5 号），要求水泥行业和焦化行业采取有效措施控制氨逃逸。水泥行业氨排放浓度按照相关国家或地方标准要求，焦化行业氨排放标准 8 mg/m^3 ，同时对水泥行业和焦化行业氨增加了自动监测要求，逐步加大了对氨的排放监管力度。

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）^[7]规定了氨排放限值为 30 mg/m^3 ；《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501—2017）^[8]规定自 2018 年 1 月 1 日起氨的最高允许排放浓度为 10 mg/m^3 。山东省《山东省建材工业大气污染物排放标准》（DB 37/2373—2013）^[9]规定了水泥行业氨排放限值为 8 mg/m^3 。北京市《锅炉大气污染物排放标准》（DB 11/139—2015）^[10]对使用氨脱硝的工艺氨的逃逸控制在 2.5 mg/m^3 （SCR） $\sim 8.0\text{ mg/m}^3$ （SNCR）。

表 2-1 我国部分氨排放标准及排放限值

序号	标准名称	排放方式	浓度限值 (mg/m ³)			标准规定监测方法	是否有其他等效方法	是否注“待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。”
1	《制药工业大气污染物排放标准》(GB 37823-2019)	有组织	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	《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533)	无	无
				特别排放限值	20			
			污水处理站废气	排放限值	30			
				特别排放限值	20			
				排放限值	30			
				特别排放限值	20			
2	《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)	有组织	车间或生产设施排气筒(除重金属无机化合物工业、卤素及其化合物工业外)	现有企业	20	《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533)	无	无

序号	标准名称	排放方式	浓度限值 (mg/m ³)			标准规定监测方法	是否有其他等效方法	是否注“待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。”
				新建企业				
				特别排放限值	10			
3	《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）	有组织	氨基树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂	现有企业	30	《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533）	无	无
				新建企业				
				特别排放限值				
4	《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915-2013）	有组织	水泥窑即窑尾余热利用系统	现有企业	10	《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533）	无	无
				新建企业				
				特别排放限值				

序号	标准名称	排放方式	浓度限值 (mg/m ³)			标准规定监测方法	是否有其他等效方法	是否注“待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。”
5	《炼焦化学工业大气污染物排放标准》（GB 16171.1-2024）	有组织	冷鼓、库区焦油各类贮槽（罐、池）及装载设施	所有企业	20	《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）	无	无
			推（出）焦	所有企业	20			
			焦炉烟囱	所有企业	8			
			脱硫再生装置	所有企业	20			
			硫铵结晶干燥	所有企业	20			
			生产废水处理设施	所有企业	20			
6	《橡胶制品工业污染物排放标准》（GB 27632-2011）	有组织	乳胶制品企业浸渍、配料工艺装置	所有企业	10	《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533）	无	无
7	《恶臭污染物排放标准》	有组	排气筒 15 m	4.9 kg/h		《空气质量 氨的测定 次氯酸钠-水杨	无	无

序号	标准名称	排放方式	浓度限值 (mg/m ³)		标准规定监测方法	是否有其他等效方法	是否注“待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。”
	(GB 14554-93)	织	排气筒 20 m	8.7 kg/h	酸分光光度法》(GB/T 14679-93; 该方法在 HJ 533 发布时废止)		
			排气筒 25 m	14 kg/h			
			排气筒 30 m	20 kg/h			
			排气筒 35 m	27 kg/h			
			排气筒 40 m	35 kg/h			
			排气筒 60 m	75 kg/h			

2.3.2 本标准支撑各项管理标准的需要

1) 本标准测定固定污染源废气中的氨，与管理标准要求一致。

2) 根据 2.3.1 统计分析，我国现行固定污染源排放标准限值均高于本标准测定下限（ $4\text{mg}/\text{m}^3$ ），可以支撑管理标准需求。

3) 本标准与现有分析方法分析

我国目前已发布的固定污染源有组织废气中氨的分析方法为《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533—2009）^[11]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）。

化学分析方法涉及现场采样、样品制备和实验室分析等过程，存在诸如样品时效性差（或样品保存条件苛刻）、人力成本高、分析繁琐耗时长、分析过程产生实验室危废等缺点。

傅立叶变换红外吸收光谱吸收法采样分析采用自采样管至主机全程加热方式，可以有效降低水分对目标化合物的影响，不同于手工化学法间接测定会改变目标物的形态，高精度的分析尤其适合固定污染源高湿度低浓度废气的现场监测。便携式傅立叶变换红外吸收法测定固定污染源氨标准的发布，弥补了手工测试的短板。但是该方法目前由于仪器价格较高，影响其推广应用。

激光吸收光谱是一种高选择性，高分辨率的光谱技术，由于分子光谱的“指纹”特征，该技术能有效避免其他气体的干扰，与传统方法相比具备显著优势。它具有速度快，灵敏度高的优点。该技术采用全程伴热采样，从源头避免水分干扰，直接测定原态氨，摒弃手工化学法的形态转化误差。该方法补全了传统方法的短板，实现现场快速、精准检测，为生态环境监管提供高效技术支撑。

随着污染源管理工作方式的转变，现场快速执法已成为一种重要监管手段，如 2020 年 1 月 1 日起实施的《生活垃圾焚烧发电厂自动监测数据应用管理规定》（生态环境部令第 10 号）等相关标准和部令的要求，需要建立支撑该工作的更为先进的监测技术，以实现现场快速监测，并辅助验证在线监测数据的准确性及促进在线设备的高质量运行维护。

4) 总结

本标准支撑管理标准情况详见表 2-2。

表 2-2 本标准支撑管理情况总结

测定下限	相关排放标准及限值	支撑管理情况
氨 ($4\text{mg}/\text{m}^3$)	《制药工业大气污染物排放标准》（ $20\sim 30\text{mg}/\text{m}^3$ ）、《无机化学工业污染物排放标准》（ $10\sim 20\text{mg}/\text{m}^3$ ）、《合成树脂工业污染物排放标准》（ $20\sim 30\text{mg}/\text{m}^3$ ）、《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915-2013）（ $8\sim 10\text{mg}/\text{m}^3$ ）、《炼焦化学工业大气污染物排放标准》（ $8\sim 20\text{mg}/\text{m}^3$ ）、《橡胶制品工业污染物排放标准》（ $10\text{mg}/\text{m}^3$ ）	可支撑固定污染源废气氨排放监督管理。

2.3.3 便携式激光吸收光谱法仪器研发对标准制订的支撑作用

目前,我国生态环境监测技术正处于快速发展阶段,固定污染源有组织废气中氨的分析测试技术也在不断革新。便携式可调谐激光抽取法分析仪是一种用于固定污染源有组织废气中氨现场监测分析的新型气体分析设备,该技术基于可调谐激光法,通过检测气体对特定波长的吸收光谱来测定其浓度。气体吸收谱线按波长展开后,可发现气体的吸收在某种特定波长产生,其吸收峰被称为气体的特征吸收谱线。由于选择的可调谐激光光谱的宽度远小于被测气体的特征吸收谱线的宽度,通过选择激光波长接近于待测成分的某吸收谱线,对可调谐激光二极管采取改变电流或温度,可使激光波长被调谐实现涵盖所选的波长范围,覆盖目标吸收谱线。当激光波长等于被测气体的特征吸收波长,激光将被吸收,其吸收程度可从接收信号分析得到。将激光测量信号与处理单元的参比信号相比,即可计算得到待测气体的浓度。便携式可调谐激光法氨分析仪可以消除粉尘浓度、烟道振动、废气温度和压力波动等因素影响,抗干扰能力强。系统经过定期校准后,可进一步提升测量精度,确保监测数据的可靠性。

2010年,国家质量监督检验检疫总局发布了《可调谐激光气体分析仪》(GB/T 25476-2010),该标准规定了可调谐激光气体分析仪的要求、试验方法、检验规则等。国家能源局于2018年颁布了《便携式烟气逃逸氨测量系统技术要求》(DL/T 1916-2018),对可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)法进行规定,该仪器技术要求及检测方法的标准出台或立项,有力推动了TDLAS激光法在氨现场监测分析应用中的标准化进程。目前使用的便携式激光法分析仪主要为激光抽取测量法,通过原理分析和大量工程应用数据分析,从性能指标、环境适应性、干扰因素等几方面对激光抽取测量法及手工化学法进行了对比,目前市场上便携式激光吸收光谱法设备详见表2-3。

表 2-3 常见便携式激光吸收光谱仪相关参数

序号	厂家	型号	波长 (nm)	灵敏度 (检出 限) (mg/m ³)	量程范围 (mg/m ³)	示值误差 (mg/m ³)	响应时间 (s)	备注
1	国电环保科技	LDAS-3000	1512	0.076	0~152	±1%	15	设备1
2	优胜光分仪器	RCP-1-NH ₃ -H ₂ O	1512	0.076	0~152	±1%	10	设备2
3	北京大方科技	DLGA-2000	1512	0.076	0~152	±1%	15	设备3
4	淳禧应用技术	PreGASS-3500	1512	0.076	0~152	±1%	15	设备4
5	杜克泰克科技	EDK 6900	1512	0.076	0~760	±1%	15	设备5
6	洸逸环保科技	LX-N2000	1512	0.076	0~152	±1%	15	设备6
7	青岛众瑞	ZR-3230	1512	0.076	0~76	±1%	15	/
8	青岛崂应	3025 型	1512	0.076	0~76	±1%	15	/
9	海尔欣	LGM1600	1512	0.076	0~152	±1%	15	/
10	光力科技	AEMS200	1512	0.076	0~76	±1%	15	/
11	武汉晟诺	pLAS 系列	1512	0.076	0~76	±1%	15	/

序号	厂家	型号	波长 (nm)	灵敏度 (检出 限) (mg/m ³)	量程范围 (mg/m ³)	示值误差 (mg/m ³)	响应时间 (s)	备注
12	艾默生	便携氨监 测仪	1512	0.076	0~76	±1%	10	/
13	西门子	便携 TDLAS 氨分析仪	1512	0.076	0~76	±1%	10	/

2.4 本标准在框架体系中的定位

经等效性和适用性验证后，本标准可用于固定污染源废气有组织氨的测定。

表 2-4 本标准在框架体系中的定位

维度	大类	细类	相关标准		结论
监测对象	污染源	废气 - 氨	管理标准	《制药工业大气污染物排放标准》（20~30mg/m ³ ）、《无机化学工业污染物排放标准》（10~20mg/m ³ ）、《合成树脂工业污染物排放标准》（20~30mg/m ³ ）、《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915-2013）（8~10mg/m ³ ）、《炼焦化学工业大气污染物排放标准》（8~20mg/m ³ ）、《橡胶制品工业污染物排放标准》（10mg/m ³ ）	本方法未首次制订，未被管理标准推荐。
监测流程	网络	仪器设备要求	仪器要求	固定污染源废气氨便携式测量仪器技术要求及检测方法（HJ XX）	符合要求

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

编制组收集和研究了国际标准化组织、美国、韩国、法国和日本等主要国家和地区已经颁布实施的固定污染源有组织废气中氨的测定方法，经梳理共有以下 5 项方法，其中 4 项为采样分析方法，1 项为在线分析方法，详见表 3-1。

- （1）国际标准化组织（ISO）：ISO 21877-2019《固定污染源排放氨的质量浓度测定手工法》，ISO 17179-2016《固定污染源烟气中氨浓度的测定在线系统的性能特性》；
- （2）美国国家环保署：CTM-027:1997《固定污染源氨的采集和分析程序》；
- （3）法国：NF X43-303-2011《空气质量固定污染源排放氨的测定》；
- （4）日本：JIS K 0099:2004《烟气中氨的测定方法》。

国外有关激光吸收光谱法的方法标准基本情况见表 3-1。

3.2 国内相关分析方法研究

国内关于固定污染源有组织废气中氨的测定相关标准有《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533—2009）、《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）、电力行业的标准《燃煤电厂烟气脱硝装置性能验收试验规范》（DL/T 260—2012）附录 B 靛酚蓝分光光度法、《便携式烟气逃逸氨测

量系统技术要求》（DL/T 1916—2018）可调谐激光光谱法（Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy，简称 TDLAS）、《氨气检测仪检定规程》（JJG 1105—2015）电化学、红外声光、非色散红外、化学发光、紫外等方法，其中 HJ 533 是目前普遍使用的监测分析方法，适用于制药、化工、炼焦等工业行业废气中氨的测定。该方法的检出限为 0.5 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$ 吸收液，当吸收液的体积为 50 mL，采气为 10 L 时，氨的检出限为 0.25 mg/m^3 ，测定下限为 1.0 mg/m^3 ，测定上限为 20 mg/m^3 。傅立叶变换红外光谱法在测量精度和抗干扰性能上优势显著，但与本标准涉及的相关设备比较，该仪器的便携性较差且购置成本较高。

2022 年 3 月，河南省发布的《固定污染源废气 氨排放连续监测技术规范》（DB41/T 2199），规定了固定污染源废气中氨排放和有关废气参数连续监测系统的组成和功能、技术性能、技术指标调试检测、技术验收、日常运行质量保证以及数据审核和处理的有关要求，适用于固定污染源有组织废气中氨排放连续监测系统的建设、运行和管理，并就氨-CEMS（连续废气监测系统）的参比方法、校验（相对准确度、相关系数、相对误差、绝对误差等）、系统响应时间、零点漂移、量程漂移等技术性能指标进行了规范、要求。从标准的编制说明可知，河南省安装的固定污染源氨-CEMS 主要采用的就是近红外 TDLAS 技术，其参比方法还是依据 HJ 533 标准。

相比于手工监测方法，仪器监测方法尚未建立统一标准。其中《氨气检测仪检定规程》（JJG 1105—2015）是对仪器性能的检定技术要求，适用于测量空气或氮气中氨含量的气体分析仪和检测报警器的检定和检查。仪器根据检测原理分为电化学、红外声光、非色散红外、化学发光、紫外等类型，采样方式有吸入式和扩散式，使用方式分为固定式和便携式。《便携式烟气逃逸氨测量系统技术要求》（DL/T 1916—2018）标准适用于火电厂废气脱硝系统逃逸氨所用的便携式测量系统的设计、生产和性能检测。

国内有关固定污染源有组织废气中氨的测定相关标准基本情况见表 3-2。

表 3-1 国外相关标准内容汇总

标准号	标准名称	适用范围	分析方法	采样方法	测定范围
CTM-027:1997	Procedure for Collection and Analysis of Ammonia in Stationary Sources (US EPA)	适用于火力发电锅炉废气	离子色谱法	等速采样，两级或三级撞击瓶冰浴吸收，需回收撞击瓶和过滤器之间部件的内壁洗液进行分析	/
ISO 17179-2016	Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of ammonia in flue gas - Performance characteristics of automated measuring systems	固定污染源排放废气中氨浓度的在线测量系统	氨转化为 NO _x ：化学发光法；非分散紫外吸收法抽取式：傅立叶变换红外光谱法、非分散红外吸收法；原位式：可调谐激光光谱法等	/	/
ISO 21877-2019	Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of ammonia - Manual method	适用于工业废气	分光光度法、连续流动分析法（CFA）、离子色谱法	非等速采样：无采样嘴的加热采样杆，两级颗粒物过滤，两级吸收； 等速采样：采样嘴的加热采样杆，高温过滤芯，两级吸收采样时间至少 30 min。	通常条件下，测量范围为 8 mg/m ³ ~65 mg/m ³ ，更低的检测限可以通过延长采样时间、增加采气量以及采用检测限更低的检测方法来实现。
NF X43-303-2007	Air quality-Stationary source emissions-Determination of ammonia (French)	适用于固定污染源废气	离子色谱法、分光光度法	两级吸收	通常条件下，测量范围为：0.1 mg/m ³ ~200 mg/m ³ ，采样体积 0.1 m ³ 。
JIS K 0099:2004	Methods for determination of ammonia in flue gas (Japan)	固定污染源废气	靛酚蓝分光光度法、离子色谱法	加热采样探杆，采样流量 1 L/min~2 L/min，两级吸收，采气量 20 L。	靛酚蓝：1.2 mg/m ³ ~11.8 mg/m ³ 离子色谱：0.5 mg/m ³ ~236 mg/m ³ 。

表 3-2 国内相关标准内容汇总

标准号	标准名称	适用范围	分析方法	采样方法	测定范围
HJ 533	环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法	环境空气和污染源废气	纳氏试剂分光光度法	非等速采样：无采样嘴的 加热采样杆	检出限 0.25 mg/m ³ 测定上限：20 mg/m ³
HJ 1330	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	固定污染源有组织废气	傅立叶红外法	全程伴热抽取	检出限：1 mg/m ³
DL/T 1916	便携式烟气逃逸氨测量系 统技术要求	火力发电	激光法	全程伴热抽取	/
DL/T 260	燃煤电厂烟气脱硝装置性 能验收试验规范	火力发电	靛酚蓝分光光度法	非等速采样：无采样嘴的 加热采样杆	/
JJG 1105	氨气检测仪检定规程	环境空气	红外声光、非色散红外、 化学发光、紫外、激光、 傅立叶红外、电化学	/	/

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) 标准制订过程依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)^[1]、《国家环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565—2010)^[12]、《生态环境标准管理办法》(部令〔2020〕第 17 号)等相关规定^[13]。

(2) 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排放标准对目标化合物的排放管控要求。目前已发布的排放标准中,氨的排放限值为 $2.28 \text{ mg/m}^3 \sim 60 \text{ mg/m}^3$,编制组从仪器功能、监测分析条件设置等方面进行了充分研究,并进行了充分的方法验证,最终确定方法氨的检出限为 1 mg/m^3 ,测定下限为 4 mg/m^3 ,均低于排放标准中的排放限值,满足有关行业排放标准和污染源管理工作的要求。

(3) 方法具有普遍适用性,易于推广使用。操作步骤为常规流程,使用的试剂材料常见,仪器设备技术成熟,验证工作中将我国国内市场上主流品牌类型设备均纳入验证范围,包括进口设备和国产设备,验证实验室包括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的。本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) 确定氨监测分析方法可行性

编制组梳理涉及氨的排放标准及监测分析方法,研究化学分析方法存在的缺点,明确污染源管理对快速便携监测分析方法的需求,查阅国内外在便携式监测分析方法制定中取得的进展及制定的相关标准,同时调研国内便携设备的研发应用情况,确定便携式激光吸收光谱法测定固定污染源有组织废气中氨的可行性。

(2) 调研并确定方法研究内容

编制组在前期研究和设备市场调研的基础上,参考国内外类似原理的监测分析方法,确定了方法研究拟采用的仪器设备及方法条件试验研究内容,仪器设备尽可能包含国内市场主要进口设备和国产设备,试验研究内容包括样品采集、干扰试验、分析测试、仪器性能指标等方面。

(3) 开展试验并确定主要技术指标

编制组开展了实验室静态试验,对有证标准物质进行分析测试,确定了方法检出限、测定下限、准确度等方法特性指标。

(4) 开展方法比对试验

选择具有代表性的行业企业,采用该方法与现行标准方法进行现场方法比对,以确定不同原理方法的可比性。

(5) 组织开展方法验证

编制组组织 6 家具有 CMA 资质的实验室对前期开展的方法特性指标及固定污染源现场进行了验证试验,并根据验证结果编写验证报告、标准文本及编制说明。

具体技术路线图如图 4-1 所示。

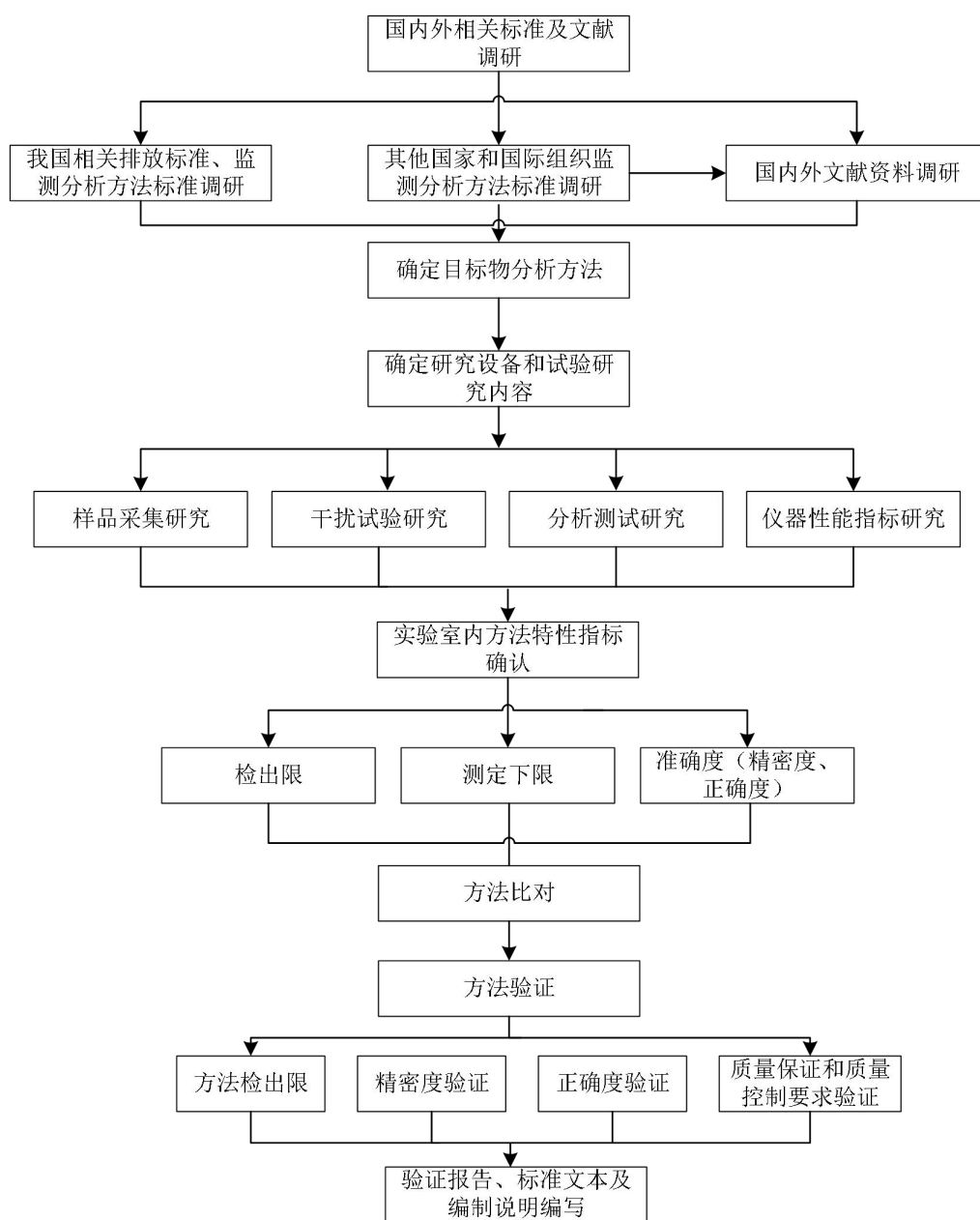


图 4-1 标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本方法研究目标是基于激光吸收光谱法原理，建立应用便携式激光吸收光谱法分析仪测定固定污染源有组织废气氨的方法。

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，通过方法研究和验证试验，本标准确定了方法检出限、测定下限、精密度、正确度等指标，可以满足我国现行排放标准管控要求下的监测要求。

标准编制组梳理了截至 2023 年 8 月国家及地方发布的固定污染源大气污染物排放标准，比较了氨排放限值（小时浓度均值或排放速率）的高限值和低限值区间，开展方法检出限、测定下限、精密度和正确度等方法特性指标试验，试验所选择的标准物质浓度范围覆盖了主要大气污染物排放标准中目标化合物排放浓度限值的极值范围。

5.2 方法原理

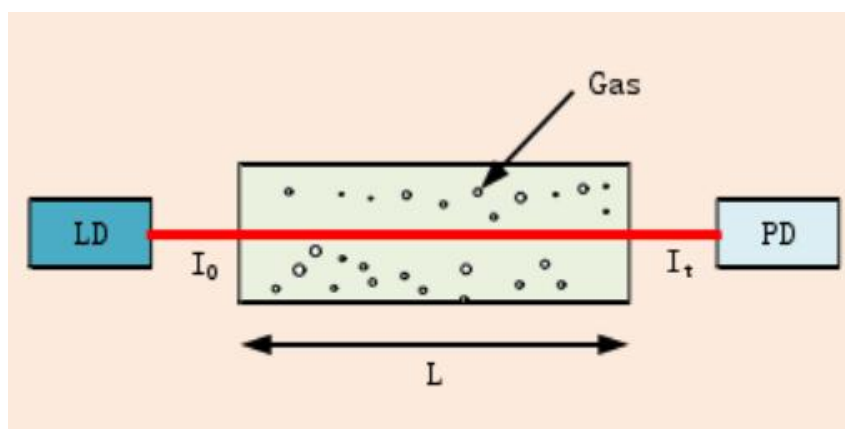


图 5-1 可调谐激光吸收光谱技术基本原理示意图

如图 5-1 所示，可调谐激光吸收光谱技术的基本检测原理如下：激光器发出 1512 nm 特定波长的激光并穿过被测气体分子，由于激光波长与该分子的吸收光谱中一个吸收峰对应，则待测气体分子将吸收光子，产生能级跃迁现象。对激光器而言，此过程意味着能量被吸收和衰减。一束单色激光通过被测气体后，激光强度的衰减遵循 Beer-Lambert 定律。

$$\tau(\nu) = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-SPX_t\varphi_\nu L) \quad (1)$$

其中， I_0 和 I_t 分别为激光入射光强和透射光强， S ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$) 为气体特征谱线的线强， P (atm) 为气体介质的总压， X_t 为气体的体积浓度， φ_ν 为线型函数， L (cm) 为光程长度。直接吸收技术通过衰减后的激光强度可以直接反算出气体的体积浓度。

在实际情况中，气体分子对激光的吸收作用通常非常弱，并且环境背景噪声极易对整个气体检测过程产生干扰。因此，采用与波长调制技术相结合是 TDLAS 气体检测技术的常用手段。波长调制技术主要用于检测微弱信号，在载波信号（高频）中加载待测信号（低频），实现了低频区域向高频区域的转换，使得低频噪声被避开，提高了低频弱信号的检测精度。

调制光谱主要分为两类，一类是频率调制，另一类是波长调制，频率调制往往需要非常高的调制频率（>100 MHz），远大于待测气体的光频线宽，在实际中应用较少。而波长

调制的调制频率往往小于被探测气体的吸收光频线宽，且具有很高的检测灵敏度，即便吸收微弱、气压较高或谱线交叠，仍能精准测定气体浓度。因此，对于较低浓度的检测，一般采用波长调制技术，利用波长调制技术得到的谐波信号与气体浓度成正比，而且波长调制技术能够很好地抑制噪音以及各种干扰，从而提高探测极限。此时，激光的瞬时频率 $\nu(t)$ 为：

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(2\pi ft) \quad (2)$$

透射后的激光的强度用傅立叶余弦级数表示为：

$$I_\tau = I_0(t) \sum_{k=0}^{+\infty} H_k(\bar{\nu}, \bar{a}) \cos(2\pi ft) \quad (3)$$

通过将探测器探测到的信号输入锁相放大器中，便可以得到二次谐波的信号的吸收峰值 P_{2f} 表示为：

$$XL \propto \frac{\Delta\nu \times P_{2f}}{I_0 \times S(T)} \left[\frac{2}{m^2} \left[\frac{2+m^2}{(1+m^2)^{1/2}} \right] \right] \quad (4)$$

从上式可以看出，被测气体浓度与二次谐波信号的峰值成正比。由锁相放大器得到的谐波信号，分别减去背景噪声求平方和、开方运算，得到最终的二次谐波信号。只要经过标准物质的标定，就可以用来测量较低的气体浓度。

根据文献，在波长 $10 \mu\text{m}$ 附近的波段内，氨分子分布着大量谱线，谱线强度在 10^{-19}cm^{-1} 左右，可以用于对痕量氨的监测。但是中红外范围内的测量，其对应的激光器、检测器的价格与近红外相比昂贵很多倍，系统需要在低温下运行，操作较为复杂，不利于该技术的广泛应用。

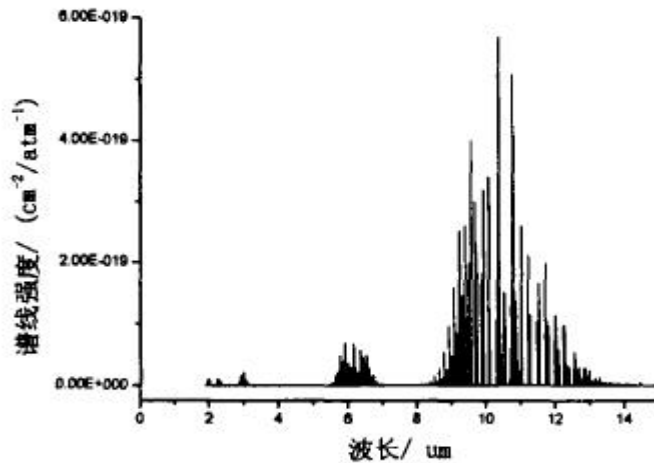


图 5-2 中红外氨的吸收光谱

在近红外通讯波段 1.5 μm 附近，分布有氨吸收谱线，其谱线强度约在 $10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$ 数量级，对于实现固定污染源量级的氨检测而言是足够的，因此，在这个波段范围的氨测量成为目前 TDLAS 测量中应用最为广泛的波段。

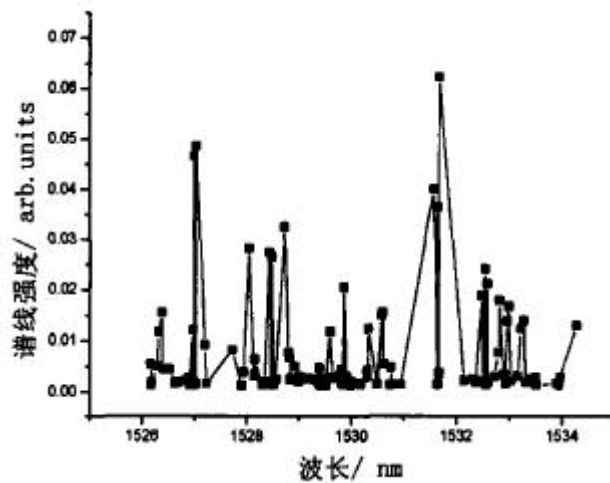


图 5-3 近红外氨的吸收光谱

Webber 通过对该波段范围内氨谱线的分析，提出了六条适用于大气氨监测及燃烧后废气中氨测量的吸收谱线。这六条谱线分别为：

表 5-1 文献中记录的用于氨浓度测量的谱线位置

波长/nm	建议应用环境
1531.7	大气质量监测
1527.0	燃烧污染物监测
1522.4	大气质量监测
1516.0	燃烧污染物监测
1515.2	燃烧污染物监测
1497.4	大气质量监测

查找氨分子中红外波段和近红外波段的吸收光谱，可以确定氨分子在中红外波段的吸收峰明显强于近红外，但由于近红外激光器的工艺成熟、应用广泛、价格相对较低廉，且在实际检测过程中，中红外激光器光路耦合较为困难。而氨在近红外波段，尤其 1450 nm~1550 nm 波长范围内，有丰富的吸收谱线，但其吸收幅度较强波段的线宽很窄，为准确测量氨，需要辐射光源具有良好的单色性。TDLAS 技术基于窄带吸收原理，通过在吸收峰附近的波长缓慢扫描，可获得较为明显的吸收光谱，同时可排除其余气体的干扰，对于氨精确检测有明显的测量优势。

5.3 适用范围

标准适用范围的表述与最新发布的《固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法》（HJ 1131-2020）、《固定污染源废气 气态污染物（SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂）

的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法》（HJ 1240-2021）、《固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式非分散红外吸收法》（HJ 629-2026）相统一。根据标准制定过程中测试数据，提出了方法检出限和测定下限。标准适用范围表述为“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 。”

5.4 术语与定义

依据 HJ 168 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，编制了“术语和定义”要素，具体包括：校准、调整、校准量程、全系统示值误差、零点漂移、量程漂移。除全系统示值误差外，这些定义参考了国内现行 HJ 57-2017、HJ 629-2026、HJ 1131-2020、HJ 1240-2021、JJF 1001-2011 等标准的相关内容。

《通用计量术语及定义》（JJF 1001-2011）对校准的定义为“指在规定条件下的一组操作，其第一步是确定由测量标准提供的量值与相应示值之间的关系，第二步则是用此信息确定由示值获得测量结果的关系，通常只把上述定义中的第一步认为校准。”对调整的定义为“为使测量系统提供相应于给定被测量值的指定示值，在测量系统上进行的一组操作。”根据 JJF 1001-2011 的定义，校准与调整是两个概念，在测量过程中也是两个操作，校准是调整的先决条件，调整是校准后对仪器进行的校正操作。

为与 JJF 1001-2011 标准相衔接，本标准结合生态环境监测工作实际情况，对校准和调整进行了定义，将校准定义为“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。”将调整定义为“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。”本标准与新发布的 HJ 629 保持一致。

校准量程：HJ 629 等标准将校准量程定义为“仪器校准的浓度上限，由校准所用最高浓度标准气体的标准值确定，应小于或等于仪器的满量程。”本标准定义与其基本一致，为表达更加准确，将标准气体修改为标准物质，最终定义为“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。”

零点漂移、量程漂移：HJ 629 将零点漂移定义为“样品测定前、后，仪器对同一零点气的测定结果之间的差值或差值与校准量程的百分比。”将量程漂移定义为“样品测定前、后，仪器对同一校准量程标准气体的测定结果之间的差值或差值与校准量程的百分比。本标准与新发布的 HJ 629 保持一致。

全系统示值误差在固定污染源便携式监测领域为新增定义，现行发布的便携式标准体系为示值误差和系统偏差，示值误差指标准气体直接导入分析仪的测量结果与标准气体浓度值之间的绝对误差或相对误差；系统偏差指标准气体直接导入分析仪（直接测定模式）得到的测定结果与标准气体由采样管导入分析仪（系统测定模式）得到的测定结果之间的绝对误差或绝对误差与校准量程的百分比。在实际标准应用过程中，现有标准体系规定测前测后需进行示值误差和系统偏差测试，也可采用全系统的测试方式代替示值误差和系统偏差，由于测试效率的影响，现场测试人员普遍采用全系统示值误差代替示值误差和系统偏差的测试，因此结合现场测试实际，本标准提出了全系统示值误差概念，取消示值误差和系统偏差概念，提高工作效率。

5.5 干扰和消除

5.5.1 研究设备选型

目前,我国很多厂家开展了激光吸收光谱法测氨仪器的研制和应用,为掌握脱硝氨逃逸情况,国内火电行业是配置较早的行业,部分监测中心和科研单位进行配置,甚至部分第三方也进行了技术储备。目前市面上有多款成型激光吸收光谱法仪器,均采用热湿法进行测量,相关研究见 2.2.3 章节。综合考虑仪器性能差异,编制组选择了 1 台激光吸收光谱法仪器,型号为 LDAS-3000,作为方法研究的主要仪器设备。

5.5.2 水分干扰和乙炔干扰

查阅吸收光谱发现位于 1512 nm 附近水和乙炔是该方法干扰因子,详见图 5-4。

(1) 废气中氨易溶于水造成损失,对于水分对氨的干扰,设备全程不低于 180 °C 高温加热可以避免因溶于水造成的损失干扰。固定污染源废气现场会遇到高湿度的环境,废气中的水蒸气在采样过程中遇冷产生冷凝水会吸收样品中的氨,导致测试结果偏低,采用对仪器的采样管、样品输送管线和样品室全程加热来消除干扰。

(2) 水蒸气与氨存在吸收光谱交叉重叠,易对氨的测定产生干扰。在定量计算时,可采用基于最小二乘法和偏最小二乘法的内置分析程序,消除或克服干扰,保证测定结果的准确性。本标准开展了水分的干扰试验,以评估水分对氨监测的影响,测试结果显示经内置分析程序消除后,30% 以下水分含量对测试结果影响可以忽略不计。试验方案及结果见 8.2 章节。

(3) 本标准氨与乙炔的激光吸收光谱特征振动频率也有交叉重叠现象,为确定固定污染源有组织废气中氨与红外光谱特征振动频率有交叉重叠的乙炔的干扰,编制组采用乙炔开展了干扰验证试验,验证方案及验证数据见 8.3 章节。

(4) 为防止废气中的颗粒物堵塞采样管路或者沾污仪器光学部件对现场监测造成干扰,须在采样系统前端安装滤尘装置。

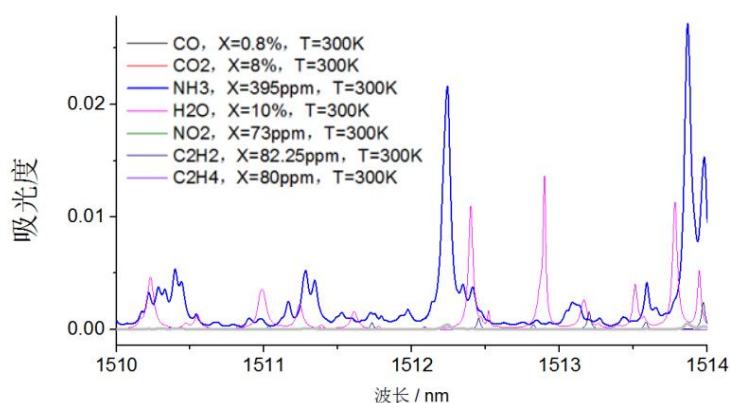


图 5-4 吸收光谱

5.6 试剂与材料

本标准在实施过程中所应用到的试剂与材料包括目标化合物标准物质及零点气，标准物质质量对监测分析数据质量起到至关重要的作用，市面上在售的标准物质质量已逐步得到验证，编制组通过市场调研与测试分析，选择了一家具有证标准物质厂家标准物质进行测试，并对标准物质及零点气质量做出明确规定，后续在标准使用过程中，按照标准物质要求，购买市场有证标准物质，即可满足相关要求。

（1）市售有证标准物质

不确定度 $\leq 2\%$ ，以 N_2 为平衡气，相对扩展不确定度 $U_r \leq 2\%$ ($k=2$)；或用符合要求的配气装置配制所需浓度气体。

本要求与 HJ 1330 保持一致，保证了便携式设备测氨的连续性。

（2）零点气

纯度 $\geq 99.999\%$ 的氮气或不干扰目标化合物测定的清洁空气。

现行 HJ 1330、HJ 629 等固定污染源便携式监测方法对零点气描述均采用上述描述，可满足实际工作要求。

（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。

配气装置原则上是仪器设备附属设备，但在实际工作中使用率较低，一般在市场上无法采购满足要求的标准物质时进行使用。另外，现行发布 HJ 1330、HJ 629 等一系列固定污染源监测分析方法，均将配气装置相关要求放置于该位置，为保证标准的连续性，本标准配气装置要求及填写位置仍按照现行标准执行。

5.7 仪器和设备

5.7.1 标准研究设备选型

近年来，便携式激光吸收光谱法国产设备研制成型并投入市场，编制组选取市场上具有代表性的设备型号开展验证，具体内容参照表 2-2。

5.7.2 便携式氨激光吸收光谱仪的组成

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。

（1）采样单元

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、抽气泵等组件。其中，采样管是分析单元抽取气体样品的前端，需配备滤尘装置和加热装置，滤尘装置用于防止气体样品中的颗粒物堵塞采样管及进入分析单元污染光路；加热装置是对采样管和导气管路进行加热的设备，加热温度 $\geq 180^\circ\text{C}$ ，防止气体样品中的水分在采样管路中冷凝吸收目标化合物。导气管是连接采样管、抽气泵和分析单元主机的管路，应选用对氨不产生影响的惰性材料，如聚四氟乙烯等材质。

（2）分析单元

分析单元由光源、样品室、检测器等组成。光源是中心波长为 1512 nm 的可调谐半导体激光器，恒定激光器温度，对激光器施加固定电压和电流可输出单一波长的激光，保持温度和电压条件不变，改变电流大小，激光器输出波长可在 ± 0.5 nm 内小幅度变化，从而对（1512 nm~1513 nm）近红外范围有光谱吸收的氨和水进行监测。样品室是放置样品的空间单元，样品室材料应对氨无吸附或具有防止氨吸附的涂层，如果被测废气具有腐蚀性，样品室材料和涂层应兼顾防腐蚀特性，样品室窗口材料应具有高近红外透光性。

激光吸收光谱法检测器为光电二极管，利用外光电效应将光信号转换为电信号，具有响应速度快、灵敏度高、测量波段宽、检测线性好等优点。适用于 1512 nm 附近近红外光检测的有锗光电二极管和 InGaAs 光电二极管两种，分别以锗和铟镓砷为基础材料，在 800 nm~1700 nm 波段有较高光电转化效率，特别适用于微弱光信号检测。

（3）数据处理单元

数据处理单元功能是对仪器实施控制，实现数据采集和数据处理，包括计算机和实施仪器控制、数据处理的系统软件。

5.7.3 性能功能要求

仪器性能功能指标要求为：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。固定污染源便携式氨监测仪器要求标准已在同步编制过程中，后续标准如共同发布将进行引用。

5.7.4 标准物质钢瓶

在现场测试期间，需针对激光吸收光谱气体分析仪开展量程漂移、量程校准以及全系统示值误差方面的测试。标准物质钢瓶属于现场测试时必须携带并使用的装备，因而对标准物质钢瓶的性能予以规定很有必要。氨化学性质比较活泼，且容易被吸附，对监测分析中使用的标准物质钢瓶及连接管路均需提出一定的要求。标准物质钢瓶应配置专用的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，各部件材质应避免与目标化合物发生物理吸附或化学反应。所有连接管路应使用不吸附且不与氨发生反应的材质。

5.8 样品

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

固定污染源便携式方法标准对样品的规定描述相对是比较固定的，本标准主要针对激光吸收法测氨的方法进行规定，需严格按照引用标准规定确定采样位置、采样点及相应频次，本标准不再对相关内容进行规定，同时此处规定与现行 HJ 1331 和 HJ 629 等标准保持一致。

5.9 分析步骤

便携式激光吸收光谱法测定氨包括气密性检查、仪器校准和样品测定三个步骤。仪器气密性检查合格后才能继续下一步操作，如检查不合格，需要对仪器进行维护，直至气密性检查合格。

依据仪器使用说明书连接采样单元和分析单元，开启仪器，在采样单元和分析单元均达到仪器使用说明书规定的工作状态后，按照HJ 1045的规定进行系统气密性检查。若检查不合格，应查漏和维护，直至检查合格。目前在研固定污染源便携式测氨技术要求气密性检查引用该标准，因此本标准气密性检查暂按HJ 1045进行编写，待其发布后进行相应修改。

仪器核查包括零点校准和调整、量程校准和调整两方面工作。零点校准和调整的步骤为：仪器运行稳定后，以仪器规定的采样流量将零点气导入分析仪，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。量程校准和调整步骤为：将标准物质通入分析仪进行测定，校准量程 $>100\text{ mg/m}^3$ 时，相对误差在 $\pm 2\%$ 以内，校准量程 $\leq 100\text{ mg/m}^3$ 时，绝对误差在 $\pm 2\text{ mg/m}^3$ 以内。若全系统示值误差符合要求，分析仪可用。

气密性检查、仪器校准均完成后可进行样品测定，样品测定的步骤为：

(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。

现行 HJ 1331 和 HJ 629 等便携式固定污染源标准对采样管位置描述均采用上述内容，现行标准体系认为气态污染物在烟道内分布相对均匀，原则上采样管位于烟道中心位置或有所偏差对测试结果影响不大，为保证本标准与现行标准的衔接与延续，本初仍然沿用“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。”的表述。

(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 $5\text{ min}\sim 15\text{ min}$ ，取平均值作为 1 次测量值。

排放口排放标准规定了废气污染物达标判定为小时均值，小时均值的获取方式为连续测定 1h 或 1 小时内等时间间隔测定 3~4 个样品，现行固定污染源便携式监测方法均采用“待仪器运行稳定后开始按分钟保存测定数据，连续测定 $5\text{ min}\sim 15\text{ min}$ ，取平均值作为 1 次测量值。”表述，主要原因为原来污染物排放浓度相对较高，连续测定 1h 会对仪器的测定带来冲击，影响测定结果准确性。本标准全程伴热光学法仪器，可以承受连续 1h 监测，本标准在编制之初计划对本条内容进行相关修订，增加连续测定 1h 作为小时均值的测定结果。编制过程中发现该项内容为排放标准范畴，本标准只进行如何测试的规定，实际工作中，监测人员根据测试目的和相关标准要求，可以进行连续测试，因此此处仍然沿用现有标准体系内表述，未进行相应修改。

(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。

(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。

5.10 结果计算与表示

5.10.1 排放浓度计算

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（5）转换为标准状态下干基废气的质量浓度 ρ （ mg/m^3 ）：

$$\rho = 0.76 \times x' \times \frac{1}{1 - \varphi_{sw}} \quad (5)$$

式中： ρ ——标准状态下干基废气中氨的质量浓度， mg/m^3 ；

0.76——氨体积分数与质量浓度转换系数， 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（6）转换为标准状态下干基废气的质量浓度 ρ （ mg/m^3 ）：

$$\rho = \rho' \times \frac{1}{1 - \varphi_{sw}} \quad (6)$$

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）。

5.10.2 结果表示

编制组通过调研我国典型行业固定污染源排放废气中氨的排放浓度，结合污染源监测的管理要求和激光吸收光谱气体分析仪的技术条件现状，参考同原理方法要求《便携式烟气逃逸氨测量系统技术要求》（DL/T 1916—2018）对性能指标的控制要求，确定以100 mg/m^3 为分界值，对全系统示值误差进行划分，同时，该划分标准与并行推进的氨气测量标准一致。

当氨浓度 $<100 \text{ mg/m}^3$ 时，保留至整数位；当氨浓度 $\geq 100 \text{ mg/m}^3$ 时，保留3位有效数字。

结果表示方式符合HJ 168的相关规定，和HJ 1330的结果表示方式一致。

5.11 质量保证和质量控制

根据HJ 168—2020的规定，“质量保证和质量控制”是标准的必备要素，是保证数据质量的必要措施。针对激光吸收光谱气体分析仪的特点，本标准参考现行的HJ 57、HJ 692、HJ 693、HJ 870、HJ 973、HJ 1131、HJ 1132、HJ 1240等便携式气体分析方法标准的质控内容，规定了全系统示值误差、零点漂移、量程漂移等可量化的质控手段以及仪器校准和核查等。具体为：

(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 $>100 \text{ mg/m}^3$ 时，相对误差在 $\pm 2\%$ 以内；

b) 校准量程 $\leq 100 \text{ mg/m}^3$ 时, 绝对误差在 $\pm 2 \text{ mg/m}^3$ 以内。

(2) 样品测定结果宜处于分析仪校准量程的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/m^3 , 则不受本条限制。为提升数据监测准确性, 避免校准量程较高, 测试结果低于方法测定下限情况的发生, 增加对低于测定下限数据的质控描述, 既考虑了与测定下限(4 mg/m^3)的衔接, 也与HJ 1330保持了一致, 增加了标准的可操作性。

(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。当仪器使用频次较高, 或者现场监测条件较为恶劣时, 应适当缩短核查周期, 增加核查次数。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 $> 100 \text{ mg/m}^3$ 时, 零点漂移在 $\pm 2\%$ 以内, 量程漂移在 $\pm 2\%$ 以内;

b) 校准量程 $\leq 100 \text{ mg/m}^3$ 时, 零点漂移在 $\pm 2 \text{ mg/m}^3$ 以内, 量程漂移在 $\pm 2 \text{ mg/m}^3$ 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。

5.12 注意事项

本标准根据固定污染源有组织废气现场监测质量保证和质量控制相关技术规范的各项要求, 结合便携式激光吸收光谱气体分析仪的操作规程, 提出以下注意事项:

(1) 仪器使用过程中应保证分析仪的激光器温度、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。

(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。

(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。

6 方法比对

6.1 比对过程

按照 HJ 168—2020 要求, 若方法标准中已存在氨的现行环境监测分析方法标准, 需将新方法 with 现行标准进行比对。编制组选取了1家水泥厂和1家钢铁焦化厂, 同时采用本方法和现行的化学分析方法进行了现场比对测试。

氨化学分析方法依据《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533—2009), 将采样管、干燥管和气体采样泵连接后, 用50 mL吸收管, 以0.5 L/min的流量采集30 min。

便携式激光吸收光谱法按照仪器说明书连接分析仪、采样管、导气管、预处理装置等部分, 开启仪器, 在采样单元、预处理装置和分析仪均达到说明书规定的工作状态后, 开始同步测试, 测定时间与化学分析方法相同, 取化学分析方法相同采样时段内的平均值作为测定结果。便携式激光光谱法同步测定废气中水分含量, 通过最小二乘法或偏最小二乘法等内置程序消除或克服干扰。

水泥厂排口和焦炉排口氨来源主要为 SCR 和 SNCR 脱硝装置，是目前氨排放相对比较典型行业，编制组于 2022 年 8 月份现场验证前对上述排口进行了现场踏勘，确定排口平台及现场电源等相关情况，现场采用便携式监测设备对上述排口进行了现场测试，浓度范围 20~50 mg/m³，满足验证要求，因此编制组选择了上述排口进行了验证工作。

2022 年进行了上述手工方法比对工作，《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）未发布，因此未进行该方法比对工作。2025 年 5 月再次进行比对工作，选用传统手工方法、便携式傅立叶和激光法进行比对，仍然选取焦化和水泥排口进行相关比对工作。2026 年 1 月召集六家实验室再次开展焦化厂现场补充测试，增加便携式激光吸收光谱法同新制定的离子色谱方法比对试验。

为保证采集样品的代表性，相关方法均严格按照现行采样标准及规范进行，保证了数据的代表性和准确性。

6.2 比对结果

采用置信度 95%时的 t 检验法时，判断便携式激光吸收光谱法、便携式傅立叶法和化学分析方法的测定结果是否有显著差异。置信度为 95%时（显著性水平 $\alpha=0.05$ ，双侧）， t 检验法的计算见公式（7）， t 检验结果见表 6-1。

$$t_{(n-1, 0.95)} = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} \quad (7)$$

式中： $\bar{d}$ ——2 种方法单次测定结果的配对差值的算术平均值；

S_d ——配对差值的标准偏差；

n ——样本数。

表 6-1 2022 年水泥厂比对监测结果 单位：mg/m³

监测时间	测定频次	氨监测数据		
		本方法测定值 (A)	手工方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2022.9.28	1	5	2	3
	2	4	2	2
	3	11	8	3
	4	32	24	7
	5	36	27	9
	6	29	26	4
	7	29	29	1
平均值	/	21	17	4
标准偏差	/	/	/	3
t	/	/	/	3.2
$t_{(6,0.95)}$	/	/	/	2.447

当自由度 $n-1=6$ 时， $T=2.447$ （ $\alpha=0.05$ ，双侧），从表 6-1 可以看出，氨比对监测结果 $|t|$ 为 3.2，存在差异显著。

通过水泥厂方法比对测试结果及现场测试情况分析，氨便携式激光吸收光谱法与化学分析方法监测数据差异显著。测试当日发现，编制组前期踏勘后，该水泥厂与焦化厂均已完成精准喷氨改造，致使监测结果普遍偏低。现场协调水泥厂对治污设施工况进行了调整，但因工况调整无法长时间维持，导致监测数据存在一定波动，是本次监测结果可比性较差

的主要原因。焦化厂则无法对治污设施工况进行调整。数据位于方法检出限左右，影响了数据分析，未纳入本次统计范畴，2025 年进行现在再次验证，具体见表 6-2～表 6-3。

表 6-2 2025 年水泥厂比对监测结果 单位：mg/m³

监测时间	测定频次	氨监测数据					
		本方法测定值（A）	傅立叶方法测定值（B）	手工法监测数据（C）	配对差值（d=A-B）	配对差值（d=A-C）	配对差值（d=B-C）
2025.5.16	1	32	30	16	1	16	15
	2	32	33	12	-1	20	20
	3	31	32	11	0	21	21
	4	32	31	10	1	22	21
	5	32	30	9	2	22	20
	6	32	31	3	1	29	28
	7	32	30	3	2	29	27
平均值	/	32	31	9	1	23	22
标准偏差	/	/	/		1	5	5
t	/	/	/		1.7	12.5	12.5
t _(6,0.95)	/	/	/		2.447	2.447	2.447

表 6-3 2025 年焦化厂比对监测结果 单位：mg/m³

监测时间	测定频次	氨监测数据					
		本方法测定值（A）	傅立叶方法测定值（B）	手工法监测数据（C）	配对差值（d=A-B）	配对差值（d=A-C）	配对差值（d=B-C）
2025.5.15	1	69	67	33	2	36	34
	2	66	65	32	1	34	33
	3	67	65	26	2	41	39
	4	67	66	22	1	45	44
	5	65	67	20	-2	44	46
	6	65	65	16	1	49	49
	7	64	64	13	1	51	50
平均值	/	66	65	23	1	43	42
标准偏差	/	/	/		1	6	7
t	/	/	/		1.1	17.9	15.6
t _(6,0.95)	/	/	/		2.447	2.447	2.447

通过 2 家企业方法比对测试结果及现场测试情况分析，在该浓度区间，氨便携式激光吸收光谱法与化学分析方法监测数据可比性较差，氨便携式激光吸收光谱法与便携式傅立叶红外法可比性较好，同时便携式傅立叶红外法与化学分析方法监测数据可比性较差。

表 6-4 本方法和新制定的离子色谱法现场对比结果

单位: mg/m^3

行业	测定频次	氨监测数据		
		本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
水泥厂	1	12	12	0
	2	13	14	-1
	3	9	10	0
	4	8	10	-2
焦化厂	5	17	16	1
	6	17	16	1
	7	16	17	-1
	8	15	16	-1
	9	15	14	1
平均值		14	14	0
标准偏差		/	/	1.1
$ t $		/	/	0
$t_{(8,0.95)}$		/	/	2.306

《固定污染源废气 氨的测定 便携式激光吸收光谱法》与《固定污染源废气 氨和铵的测定 离子色谱法》等 7 项氨测试标准均在同步推进。通过 2 家企业方法比对测试结果及现场测试情况分析,在该浓度区间,氨便携式激光吸收光谱法与新制定的离子色谱法监测数据无显著差异。

6.3 比对结果分析

综合分析便携式激光吸收光谱法和傅立叶红外法与化学分析方法差异性大的原因可能包括:

(1) 采样过程损耗不同。便携式激光吸收光谱法和傅立叶变换红外光谱法在测试中全程控制在 $\geq 180^\circ\text{C}$ 加热,废气中的水分以水蒸气形态经过测试系统,不会因吸收目标化合物而造成损失。化学分析方法虽然将测试气体通过 120°C 加热的采样管抽出,但后续吸收装置各连接部位均由不具备加热功能的导管连接,尽管已将采样管路设置到最短,但长时间采样,尤其是高湿度状态下,仍然存在采样过程发生管路积水,造成目标化合物的吸收损失。

(2) 方法适用性不同。便携式激光吸收光谱法对氨测定下限是 $4 \text{ mg}/\text{m}^3$,测定上限可根据监测需求进行设备设置,其监测适用性更宽,化学分析方法氨的测定上限为 $20 \text{ mg}/\text{m}^3$,当废气浓度接近或超过测定上限时,化学分析方法准确度会受到一定影响。

(3) 化学分析方法发布于 2009 年,对采样设备管线性能等未做相应要求,其采样探头和管线可能会对氨有一定的物理吸附作用,影响监测结果。

综上,便携式激光吸收光谱法和化学分析方法测定原理不同,适用范围存在一定差异,传统的化学分析方法测定过程中干扰因素较多,两种方法监测结果可比性较差。

便携式激光吸收光谱法和化学分析方法对比情况详见表 6-5。

表 6-5 便携式激光吸收光谱法和化学分析监测方法标准差异对比表

项目	方法	方法检出限	测定下限	测定上限	污染物形态	适用范围	方法原理	测试条件
氨	HJ 533—2009	0.25 mg/m ³	1.0 mg/m ³	20 mg/m ³	气态	固定污染源有组织废气	用稀硫酸溶液吸收空气中的氨，生成的铵离子与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物，该络合物的吸光度与氨的含量成正比，在 420 nm 波长处测量吸光度，根据吸光度计算氨的含量。	采样系统由采样管、干燥管和气体采样泵组成；如工业废气温度明显高于环境温度时，应对采样管线加热，防止废气在采样管线中结露。
	傅立叶变换红外光谱法	1 mg/m ³	4 mg/m ³	114*	气态	固定污染源有组织废气	氨在 900 nm~1350 nm 红外光谱区内有特征吸收，通过比对气体样品的红外吸收光谱与标准谱图库中标准物质的红外吸收光谱进行定性分析，根据吸收峰强度可对目标化合物进行定量分析。	在采样单元、预处理装置和分析仪均达到仪器使用说明书规定的工作状态后，先进行系统气密性检查、校准、零点检查、量程校准后，全程高温加热进行样品测定。
	激光吸收光谱法	1 mg/m ³	4 mg/m ³	152*	气态及离子态	环境空气和固定污染源有组织废气	氨在 1512 nm 红外光谱区内有特征吸收，通过比对气体样品的红外吸收光谱与标准谱图库中标准物质的红外吸收光谱进行定性分析，根据吸收峰强度可对氨进行定量分析。	在采样单元、预处理装置和分析单元均达到仪器使用说明书规定的工作状态后，先进行系统气密性检查、校准、零点检查、量程校准后，全程高温加热进行样品测定。
备注：*指一般情况下配置的仪器量程测定上限，实际中可根据测试需求，调整和提高测定上限。								

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证实验室和验证人员

2022 年 9 月，编制组按照 HJ 168—2020 要求组织 6 家实验室开展了实验室静态试验和现场验证。参与验证的实验室选择尽可能覆盖不同地理区域，代表不同经济发展和能力水平区域特点，同时兼顾全国环境监测机构的不同水平，最终选择了江苏、河南、新疆等省（区）监测站及一家第三方监测机构共 6 家实验室。在设备选择方面，覆盖了目前市场上的主要国产及进口仪器类型，包括国产仪器设备 1、设备 2，进口仪器设备 4。

参与验证的 6 家实验室及人员情况见表 7-1，仪器使用情况见表 7-2。

表 7-1 参加方法验证的人员情况

实验室编号	实验室名称	验证人员	职称
1	新疆维吾尔自治区生态环境监测总站	綦振华	高级工程师
		尤斌	高级工程师
2	四川省成都生态环境监测中心站	吴佳伦	高级工程师
		何晋	高级工程师
3	山东省济南生态环境监测中	张福全	工程师

实验室编号	实验室名称	验证人员	职称
	心	张守申	工程师
4	江苏省扬州环境监测中心	梁学法	工程师
		卢崇伟	工程师
5	河南省新乡生态环境监测中心	任浩	工程师
		孙辰龙	助理工程师
6	中国宝武钢铁集团有限公司 环境监测总站	袁超	高级工程师
		陈立	高级工程师

表 7-2 方法验证使用仪器情况

仪器名称	仪器设备	验证实验室
便携式激光吸收光谱法气体分析仪	设备 1	实验室 1
	设备 2	实验室 2
	设备 3	实验室 3
	设备 4	实验室 4
	设备 5	实验室 5
	设备 6	实验室 6

7.1.2 试剂和材料

7.1.2.1 标准物质

编制组对水泥厂和焦炉等典型行业固定污染源排放废气中氨的排放浓度进行了调研，结果显示氨排放浓度基本在 $1 \text{ mg/m}^3 \sim 100 \text{ mg/m}^3$ 范围内，目前已发布的排放标准中，对现有排放源设定的氨最高排放限值为 60 mg/m^3 ，实际上执行现有污染源排放限值的企业已非常少，多数企业执行新建排放源执行标准，氨最高排放限值为 30 mg/m^3 ，并且随着排放标准的修订更新，排放限值较之前更低。结合固定污染源实际排放浓度和生态环境管理要求，编制组以排放标准中目标化合物最高允许排放浓度值的 2~3 倍作为本标准方法验证的标准物质浓度范围的上限，以预估的方法检出限的 5 倍浓度标准物质浓度作为下限，确定氨标准物质最高浓度 144 mg/m^3 。

在标准物质供应商方面，通过市场调研和比选，购买了南京天泽气体有限公司生产的有证标准物质，购置气体浓度定值等信息见表 7-3。对于当时无法直接购买到的低浓度标准物质，使用经检定合格的 HORIBA 质量流量计和 Onimix 7100-213Y 多路气体校准仪配气装置，通过动态稀释高浓度标准物质的方式配制获得。方法验证使用的标准物质清单见表 7-4。

对于方法检出限制定所需的标准物质浓度，编制组第一次验证选取了 1.37 mg/m^3 的标准物质，计算出的方法检出限不满足“方法检出限所使用的标准物质应为方法检出限的 3~5 倍”要求。在补充验证阶段，编制组使用经检定合格的 Onimix 7100-213Y 多路气体校准仪配气装置，对高浓度标准物质实施稀释配气，制备出氨浓度为 0.532 mg/m^3 的标准物质，并以此重新开展了方法检出限的验证工作。

表 7-3 购置气体浓度定值信息表

序号	标准气体	气体浓度定值信息				
		标准值 (mg/m^3)	标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	编号及不确定度	有效期	生产厂家
1	氮气中氨	20.0	26.35	L209505109, 2%	2023.09	南京天泽气体有限公司
2		20.0	26.35	L209716078, 2%		
3		60.0	79.06	L209009022, 2%		
4		60.0	79.06	L208009109, 2%		
5		100	131.76	L209716038, 2%		
6		100	131.76	L209011023, 2%		
7		151	199.0	L209505011, 2%		
8		151	199.0	L209716178, 2%		
10		38.1	50.2	203412039, 2%		
11		113.8	150	203412045, 2%		

测试过程中部分需要使用的低浓度标准物质无法直接购置，采用高浓度的标准物质和氮气进行现场配置。

表 7-4 方法验证标准物质试验浓度表

标气类型	标准物质种类	浓度 (mg/m^3)				
		低浓度		低浓度	中浓度	高浓度
单组分气体	氨	1.37	0.53	2	76	144

7.1.2.2 实际样品

对于氨的实际样品测试，两次验证分别在焦炉和水泥生产企业进行了测定，实际样品测试情况详见下表 7-5。

表 7-5 实际样品现场验证企业情况表

序号	企业名称	类别
1	某水泥厂	水泥制造
2	某钢铁企业焦化工序	钢铁

7.1.3 验证方案

7.1.3.1 方法检出限（MDL）确定

按照 HJ 168—2020 要求，采用附录 A 中“b）空白试验中未检测出目标物”的确定方法来确定本标准检出限，具体为：按照样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行 n ($n \geq 7$) 次平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式 (8) 计算方法检出限（MDL），计算所得的方法检出限需及时判断其合理性。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S \tag{8}$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考下表取值。

表 7-6 置信度为 99% 时的 t 值分布表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1, 0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
12	11	2.681

7.1.3.2 方法测定下限（MQDL）确定

以 4 倍方法检出限作为测定下限（MQDL）。

7.1.3.3 方法精密度验证

按照 HJ 168—2020 有关规定，分别对标准物质和实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

标准物质测定：6 家实验室分别对氨浓度为 2 mg/m³、76 mg/m³、144 mg/m³ 进行测试，每个样品均按全程序平行测定 6 次，分别按 HJ 168—2020 “附录 A（方法特性指标确定方法）A.4.2”，计算不同标准物质样品的实验室内平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

实际样品测定：6 家实验室分别对高、低 2 个不同浓度实际样品进行同步测定，按全程序每个样品平行测定 7 次，分别按 HJ 168—2020 “附录 A（方法特性指标确定方法）A.4.2” 计算不同实际样品的实验室内平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

编制组对各验证实验室的数据进行统计，按 HJ 168—2020 “附录 A（方法特性指标确定方法）A.4.3 和 A.4.4” 计算不同样品的实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

7.1.3.4 方法正确度验证

6家验证实验室对编制组提供的3个不同浓度水平的氨标准物质进行测定，按HJ 168—2020“附录A（方法特性指标确定方法）A.5.2”计算各实验室测定结果与标准物质给定值之间的相对误差、相对误差均值、相对误差的标准偏差，确定相对误差最终值。

7.2 验证过程及结果

7.2.1 编制组前期研究

在对方法和仪器开展调研后，编制组使用设备1，开展了氨的实验室方法摸索和测试。

对于方法检出限和测定下限的试验，由于空白试验中未检出目标物，采用HJ 168—2020附录A.1.1方法检出限第二种方式“b）空白试验中未检测出目标物”的方法，根据经验预估两种目标化合物检出限均在 1 mg/m^3 左右，采用动态配气仪装置配置了浓度为 1.37 mg/m^3 的气体开展实验，连续测试7次，计算得出氨的检出限为 0.3 mg/m^3 。

本标准方法检出限的制定以满足生态环境管理要求为目的，根据已发布的排放标准，氨的控制要求为 $2.28\text{ mg/m}^3\sim 60\text{ mg/m}^3$ ，在 1 mg/m^3 以上，鉴于氨化学活性较强，废气成分复杂，浓度过低时易受干扰，监测准确性难以保证，编制组按“只进不舍”及方便实际工作的规则，将氨的检出限保留至整数位，最终设定为 1 mg/m^3 。

编制组对氨标准物质进行了方法精密度的测定，氨的标准物质浓度分别为 76 mg/m^3 、 144 mg/m^3 ，每天测定6次。结果显示，较低浓度的氨标准物质测试结果相对误差在 $-0.15\%\sim 0.78\%$ 之间，较高浓度的氨标准物质测试结果相对误差在 $0.14\%\sim 0.44\%$ 。

7.2.2 方法检出限（MDL）与测定下限（MQDL）验证

2022年9月，6家验证实验室采用标准编制组配制的 0.532 mg/m^3 和 1.37 mg/m^3 的标准物质，开展了方法检出限验证试验。各实验室按照方法操作步骤及流程进行7次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等参数。

各验证实验室按照HJ 168—2020附录A.1.1“b）空白试验中未检测出目标化合物”的方法计算得到的检出限，并与仪器检出限进行比较，取较大值作为该实验室的方法检出限数值，以6家实验室所得检出限的最高值作为目标化合物的方法检出限，并将其4倍确定为方法测定下限。

6家实验室计算出的方法检出限、仪器检出限、测定下限结果见表7-7，验证数据所得氨检出限最高值为 0.7 mg/m^3 ，标准物质浓度符合方法检出限的3~5倍范围要求。按照HJ 168—2020“只入不舍”的原则，最终将氨检出限定为 1 mg/m^3 。

表 7-7 各实验室方法检出限验证数据汇总表

测定次数		试样 0.532 mg/m ³ /1.37 mg/m ³					
		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
氨测定值 mg/m ³	1	0.3	0.9	1.4	0.5	1.4	1.1
	2	0.5	0.7	1.6	0.5	1.4	0.9
	3	0.4	0.7	0.9	0.5	1.5	0.8
	4	0.4	0.7	1.4	0.5	1.4	1.0
	5	0.4	0.8	1.4	0.4	1.3	1.1
	6	0.4	0.9	1.4	0.4	1.4	1.0
	7	0.5	0.8	1.4	0.4	1.2	0.9
平均值 $\bar{X}$ (mg/m ³)		0.41	0.79	1.36	0.46	1.37	0.97
标准偏差 S (mg/m ³)		0.07	0.09	0.21	0.05	0.10	0.11
检出限 (mg/m ³)		0.2	0.3	0.7	0.2	0.3	0.3
测定下限 (mg/m ³)		0.8	1.2	2.8	0.8	1.2	1.2
备注：首次测试所有仪器设备均采用 1.37 mg/m ³ 标准物质进行测试，测试结果显示实验室 1、2 和 4 检出限过低，不满足位于标准物质 3~5 倍要求，因此实验室 1、2 和 4 使用 0.532 mg/m ³ 标气进行再次测试。							

7.2.3 精密度验证

6 家验证实验室的实验室内和实验室间标准物质精密度测试相对标准偏差见汇总表 7-8~表 7-10。实际样品测试精密度汇总表见表 7-11~表 7-12。

表 7-8 实验室内和实验室间标准物质测试相对标准偏差汇总表 (2 mg/m³)

实验室号	平行号						N	标准偏差 S mg/m ³	平均值 $\bar{X}$ mg/m ³	相对标准偏差 RSD %
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	2	2	2	2	2	2	6	0.1	2	5.6
实验室 2	2	2	2	2	2	2	6	0.1	2	4.7
实验室 3	2	1	2	2	2	1	6	0.1	2	7.7
实验室 4	2	2	2	2	2	2	6	0.1	2	4.7
实验室 5	1	2	2	2	2	2	6	0.1	2	7.2
实验室 6	1	2	2	2	1	2	6	0.1	2	8.9
实验室间平均值/ (mg/m ³)	2									
实验室间标准偏差/ (mg/m ³)	0.1									
实验室间相对标准偏差/%	5.6									
重复性限/ (mg/m ³)	0									
再现性限/ (mg/m ³)	0									

表 7-9 实验室内和实验室间标准物质测试相对标准偏差汇总表 (76 mg/m³)

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
实验室 1	77	76	77	77	77	77	6	0.3	77	0.39
实验室 2	76	76	76	76	76	76	6	0.1	76	0.13
实验室 3	76	75	76	76	76	76	6	0.2	76	0.26
实验室 4	77	76	77	77	77	77	6	0.4	77	0.52
实验室 5	77	76	76	76	76	76	6	0.2	76	0.26
实验室 6	73	74	74	74	75	74	6	0.6	74	0.81
实验室间平均值/ (mg/m ³)	76									
实验室间标准偏差/ (mg/m ³)	1.1									
实验室间相对标准偏差 /%	1									
重复性限/ (mg/m ³)	1									
再现性限/ (mg/m ³)	1									

表 7-10 实验室内和实验室间标准物质测试相对标准偏差汇总表 (144 mg/m³)

实验室号	平行号						N	标准偏 差 S	平均值 $\bar{x}$	相对 标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
实验室 1	145	144	144	145	145	145	6	0.5	145	0.34
实验室 2	145	145	145	145	145	144	6	0.3	145	0.22
实验室 3	144	144	144	144	144	145	6	0.2	144	0.14
实验室 4	145	144	144	145	145	145	6	0.4	145	0.28
实验室 5	144	144	143	144	144	144	6	0.4	144	0.25
实验室 6	144	145	144	145	145	145	6	0.6	145	0.44
实验室间平 均值/ (mg/m ³)	145									
实验室间标 准偏差/ (mg/m ³)	0.37									
实验室间相 对标准偏差 /%	0.26									
重复性限/ (mg/m ³)	1									
再现性限/ (mg/m ³)	2									

表 7-11 某水泥厂氨排放口测试实验室内及实验室间精密度汇总表

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{\chi}$	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
实验室 1	12	16	32	30	20	25	6	7.9	23	35
实验室 2	10	14	26	29	21	24	6	7.2	21	35
实验室 3	13	16	22	30	24	20	6	6.0	21	29
实验室 4	10	15	30	31	20	24	6	8.3	22	38.
实验室 5	8	12	16	18	16	17	6	3.6	15	25
实验室 6	12	13	23	30	30	26	6	8.0	22	36
实验室间平均值/ (mg/m ³)	20									
实验室间标准偏差/ (mg/m ³)	3.0									
实验室间相对标准偏差/%	15									
重复性限/（mg/m ³ ）	20									
再现性限/（mg/m ³ ）	20									
备注：被测气体在 6 组同步测试过程中浓度波动较大。										

表 7-12 某焦化厂氨排放口测试实验室内及实验室间精密度汇总表

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
实验室 1	1.2	0.7	0.9	0.6	1.0	0.8	6	0.20	0.9	23
实验室 2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.5	6	0.08	0.4	20
实验室 3	1.1	1.0	0.8	0.7	0.6	0.5	6	0.21	0.8	27
实验室 4	2.0	2.2	1.8	1.4	1.3	1.4	6	0.40	1.7	23
实验室 5	0.9	0.7	0.6	0.9	1.1	0.8	6	0.20	0.8	24
实验室 6	0.7	0.8	0.7	0.9	0.8	0.9	6	0.10	0.8	13
实验室间平均值/ (mg/m ³)	0.90									
实验室间标准偏差/ (mg/m ³)	0.43									
实验室间相对标准偏差 /%	47									
重复性限/ (mg/m ³)	0.62									
再现性限/ (mg/m ³)	1.3									

由于该焦化厂氨排放口装配有精准喷氨装置，所测氨气浓度偏低，不具有代表性，编制组再次选取另一家焦化厂开展实际样品的方法精密度试验，每个实验室按本标准操作步骤全程序平行测定 6 次。编制组按照 HJ 168—2020 有关统计方法，对实际样品的方法精密度验证数据进行统计。

表 7-13 某焦化厂氨排放口测试实验室内及实验室间精密度汇总表

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
实验室 1	6	5	6	5	6	7	6	0.8	6	12.9
实验室 2	6	6	6	6	6	6	6	0.0	6	0.0
实验室 3	6	6	6	6	6	6	6	0.0	6	0.0
实验室 4	6	6	6	6	6	6	6	0.0	6	0.0
实验室 5	6	6	6	5	5	6	6	0.5	6	9.1
实验室 6	4	4	4	4	4	4	6	0.0	4	0.0
实验室间平均值/ (mg/m ³)	6									
实验室间标准偏差/ (mg/m ³)	0.8									
实验室间相对标准偏 差/%	14									
重复性限/ (mg/m ³)	1.0									
再现性限/ (mg/m ³)	2.4									

7.2.4 正确度验证

6家验证实验室对编制组提供的3个不同浓度水平的氨标准物质，按全程序平行测定6次，分别计算不同浓度水平标准物质各实验室测定值的相对误差，计算实验室间相对误差均值及相对误差的标准偏差，确定相对误差终值。标准物质正确度测试结果及相对误差计算结果见表7-14～表7-16。

表7-14 标准物质正确度测试数据汇总表（2 mg/m³）

实验室号	平行号						平均值 $\bar{x}$	相对 误差 RE _i	相对误 差均值 $\overline{RE}$	相对误差 的标准偏 差 $S_{\overline{RE}}$	相对误差 终值
	1	2	3	4	5	6	mg/m ³	%	%	%	%
实验室 1	2	2	2	2	2	2	2	0.0	6.94	8.19	6.94±16.4
实验室 2	2	2	2	2	2	2	2	0.0			
实验室 3	2	1	2	2	2	1	2	16.7			
实验室 4	2	2	2	2	2	2	2	0.0			
实验室 5	1	2	2	2	2	2	2	8.3			
实验室 6	1	2	2	2	1	2	2	16.7			

表7-15 标准物质正确度测试数据汇总表（76 mg/m³）

实验室号	平行号						平均值 $\bar{x}$	相对误差 RE _i	相对误差 均值 $\overline{RE}$	相对误差 的标准 偏差 $S_{\overline{RE}}$	相对误差 终值
	1	2	3	4	5	6	mg/m ³	%	%	%	%
实验室 1	77	76	77	77	77	77	77	1.32	0.88	0.98	0.88±1.96
实验室 2	76	76	76	76	76	76	76	0.00			
实验室 3	76	75	76	76	76	76	76	0.00			
实验室 4	77	76	77	77	77	77	77	1.32			
实验室 5	77	76	76	76	76	76	76	0.00			
实验室 6	73	74	74	74	75	74	74	2.63			

表7-16 标准物质正确度测试数据汇总表（144 mg/m³）

实验室号	平行号						平均值 $\bar{x}$	相对误差 RE _i	相对误差 均值 $\overline{RE}$	相对误差 的标准 偏差 $S_{\overline{RE}}$	相对误差 终值
	1	2	3	4	5	6	mg/m ³	%	%	%	%
实验室 1	145	144	144	145	145	145	145	0.69	0.41	0.24	0.41±0.48
实验室 2	145	145	145	145	145	144	145	0.58			
实验室 3	144	144	144	144	144	145	144	0.12			
实验室 4	145	144	144	145	145	145	145	0.46			
实验室 5	144	144	143	144	144	144	144	0.12			
实验室 6	144	145	144	145	145	145	145	0.46			

7.3 验证结论

7.3.1 方法检出限与测定下限

验证试验确定，本方法氨的检出限为 1 mg/m³，测定下限为 4 mg/m³。

本标准按照 HJ 168—2020 附录 A 计算出的氨的方法检出限为 0.7 mg/m³，所使用的标准物质浓度分别为 0.532 mg/m³ 和 1.37 mg/m³，标准物质浓度在方法检出限 3~5 倍范围内，方法检出限确定合理，满足 HJ 168—2020 要求。

7.3.2 方法精密度

(1) 标准样品测定

6 家实验室对浓度水平为 2 mg/m³、76 mg/m³、144 mg/m³ 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/m³、1 mg/m³、1 mg/m³；再现性限分别为：0 mg/m³、1 mg/m³、2 mg/m³。

(2) 实际样品测定

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 mg/m³~32 mg/m³，平均值 20 mg/m³；某钢铁企业排放废气氨浓度为 4 mg/m³~7 mg/m³，平均值 6 mg/m³；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/m³ 和 1.0 mg/m³；再现性限分别为 20 mg/m³ 和 2.4 mg/m³。

7.3.3 方法正确度

6 家实验室分别对浓度水平为 2 mg/m³、76 mg/m³、144 mg/m³ 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%。

8 其他研究内容及结果

8.1 仪器性能试验

8.1.1 全系统示值误差

为保证测定结果的准确性，为了确认并减少采样管、导气管、抽气泵等采样系统对测定结果的影响，本标准提出了仪器性能指标要求，包括全系统示值误差、零点漂移、量程漂移。

编制组采用六种不同设备仪器，在样品测定前和测定后，将标准物质由采样管端导入分析单元（系统测定模式），分别连续重复测定至少 6 次，按公式（9）计算全系统示值误差。

$$C_e = \frac{\bar{A} - C.S.}{C.S.} \times 100\% \quad (9)$$

式中： C_e ——全系统示值误差，%；

$\bar{A}$ ——标准物质由采样管端导入分析单元测定结果的平均值， mg/m^3 ；

C.S.——标准物质浓度值， mg/m^3 。

当校准量程（C.S.） $\leq 100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，示值误差以绝对误差表示，即： $C_e = \bar{A} - \text{C.S.}$ 。

不同品牌仪器性能试验示值误差测试结果见表8-1～表8-6。

表 8-1 全系统示值误差试验结果（实验室 1）

标准物质	标准物质浓度 mg/m^3	仪器显示值 mg/m^3	标准物质	标准物质浓度 mg/m^3	仪器显示值 mg/m^3
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
低浓度 1	2	2	低浓度 4	2	2
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
中浓度 1	76	77	中浓度 4	76	77
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
高浓度 1	144	145	高浓度 4	144	145
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
低浓度 2	2	2	低浓度 5	2	1
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
中浓度 2	76	76	中浓度 5	76	77
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
高浓度 2	144	144	高浓度 5	144	145
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
低浓度 3	2	2	低浓度 6	2	2
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
中浓度 3	76	77	中浓度 6	76	77
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
高浓度 3	144	144	高浓度 6	144	145
低浓度	显示值	2	绝对误差/ mg/m^3		0
中浓度	平均值	77			1
高浓度		145	相对误差/%		0.7

表 8-2 全系统示值误差试验结果（实验室 2）

标准物质	标准物质浓度 mg/m^3	仪器显示值 mg/m^3	标准物质	标准物质浓度 mg/m^3	仪器显示值 mg/m^3
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
低浓度 1	2	2	低浓度 4	2	2
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
中浓度 1	76	76	中浓度 4	76	76
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
高浓度 1	144	145	高浓度 4	144	145
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0

标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³	标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³
低浓度 2	2	2	低浓度 5	2	2
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
中浓度 2	76	76	中浓度 5	76	76
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
高浓度 2	144	145	高浓度 5	144	145
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
低浓度 3	2	2	低浓度 6	2	2
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
中浓度 3	76	76	中浓度 6	76	76
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
高浓度 3	144	145	高浓度 6	144	144
低浓度	显示值	2	绝对误差/mg/m ³		0
中浓度	平均值	76			0
高浓度		145	相对误差/%		0.7

表 8-3 全系统示值误差试验结果（实验室 3）

标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³	标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
低浓度 1	2	2	低浓度 4	2	2
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
中浓度 1	76	76	中浓度 4	76	76
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
高浓度 1	144	144	高浓度 4	144	144
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
低浓度 2	2	1	低浓度 5	2	2
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
中浓度 2	76	75	中浓度 5	76	76
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
高浓度 2	144	144	高浓度 5	144	144
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
低浓度 3	2	2	低浓度 6	2	1
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
中浓度 3	76	76	中浓度 6	76	76
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
高浓度 3	144	144	高浓度 6	144	145
低浓度	显示值	2	绝对误差/mg/m ³		0
中浓度	平均值	76			0
高浓度		144	相对误差/%		0

表 8-4 全系统示值误差试验结果（实验室 4）

标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³	标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
低浓度 1	2	2	低浓度 4	2	2
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
中浓度 1	76	77	中浓度 4	76	77
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
高浓度 1	144	145	高浓度 4	144	145
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
低浓度 2	2	2	低浓度 5	2	2
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
中浓度 2	76	76	中浓度 5	76	77
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
高浓度 2	144	144	高浓度 5	144	145
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
低浓度 3	2	2	低浓度 6	2	2
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
中浓度 3	76	77	中浓度 6	76	77
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
高浓度 3	144	144	高浓度 6	144	145
低浓度	显示值	2	绝对误差/mg/m ³		0
中浓度	平均值	77			1
高浓度		145	相对误差/%		0.7

表 8-5 全系统示值误差试验结果（实验室 5）

标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³	标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
低浓度 1	2	1	低浓度 4	2	2
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
中浓度 1	76	77	中浓度 4	76	76
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
高浓度 1	144	144	高浓度 4	144	144
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
低浓度 2	2	2	低浓度 5	2	2
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
中浓度 2	76	76	中浓度 5	76	76
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
高浓度 2	144	144	高浓度 5	144	144
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0

标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³	标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³
低浓度 3	2	2	低浓度 6	2	2
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
中浓度 3	76	76	中浓度 6	76	76
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
高浓度 3	144	143	高浓度 6	144	144
低浓度	显示值	2	绝对误差/mg/m ³		0
中浓度	平均值	76			0
高浓度		144	相对误差/%		0

表 8-6 全系统示值误差试验结果（实验室 6）

标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³	标准物质	标准物质浓度 mg/m ³	仪器显示值 mg/m ³
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
低浓度 1	2	1	低浓度 4	2	2
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
中浓度 1	76	73	中浓度 4	76	74
零点气 1	0	0	零点气 4	0	0
高浓度 1	144	144	高浓度 4	144	145
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
低浓度 2	2	3	低浓度 5	2	1
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
中浓度 2	76	74	中浓度 5	76	75
零点气 2	0	0	零点气 5	0	0
高浓度 2	144	145	高浓度 5	144	145
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
低浓度 3	2	2	低浓度 6	2	2
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
中浓度 3	76	74	中浓度 6	76	74
零点气 3	0	0	零点气 6	0	0
高浓度 3	144	144	高浓度 6	144	145
低浓度	显示值	2	绝对误差/mg/m ³		0
中浓度	平均值	74			-2
高浓度		145	相对误差/%		0.7

全系统示值误差测试结果表明：高浓度标准物质（>100 mg/m³）全系统示值误差范围为0%~0.7%，均在±2%以内，中、低浓度标准物质（≤100 mg/m³）在测定前、后的示值误差范围为-2 mg/m³~1 mg/m³。据此标准提出当校准量程>100 mg/m³时，相对误差应在±2%以内，当校准量程≤100 mg/m³时，绝对误差应在±2 mg/m³以内。

8.1.2 零点漂移和量程漂移

零点漂移和量程漂移作为仪器性能指标，也是测试质量控制的一种手段，编制组依据不同型号仪器的现场测试结果，提出了零点漂移和量程漂移所应达到的要求，同时提出应每半年至少进行一次零点漂移、量程漂移检查，对于长期未使用的仪器（超过半年），应当在下次使用前进行零点漂移、量程漂移检查，检查结果需满足相应指标要求，否则应及时对分析系统进行维护或校准。

具体测试步骤为：在测定前和测定后（测定时间至少保持 1 小时），依次将零点气和标准物质通入便携式氨激光吸收光谱仪中，按公式（10）和（11）分别计算零点漂移和量程漂移。

$$Z_d = \frac{Z_i - Z_0}{C.S.} \times 100\% \quad (10)$$

式中： Z_d ——零点漂移，%；

Z_0 ——测定前零点气直接导入便携式氨激光吸收光谱仪的测定结果， mg/m^3 ；

Z_i ——测定后零点气直接导入便携式氨激光吸收光谱仪的测定结果， mg/m^3 ；

$C.S.$ ——便携式氨激光吸收光谱仪量程， mg/m^3 。

$$S_d = \frac{S_i - S_0}{C.S.} \times 100\% \quad (11)$$

式中： S_d ——量程漂移，%；

S_0 ——测定前标准物质直接导入便携式氨激光吸收光谱仪的测定结果， mg/m^3 ；

S_i ——测定后标准物质直接导入便携式氨激光吸收光谱仪的测定结果， mg/m^3 ；

$C.S.$ ——便携式氨激光吸收光谱仪量程， mg/m^3 。

不同品牌仪器性能试验零点漂移和量程漂移测试结果见表 8-7～表 8-12。试验结果表明：零点漂移、量程漂移均在 $\pm 2\%$ 以内。

表 8-7 零点漂移和量程漂移试验结果（实验室 1）

序号	日期	时间	零点读数 mg/m^3		零点漂移 %	量程点读数 mg/m^3		量程漂移 %
			起始(Z_0)	最终(Z_i)	$(Z_i - Z_0) / C.S.$	起始(S_0)	最终(S_i)	$(S_i - S_0) / C.S.$
1	2022.9.26	11:27	0.1	0.3	0.16	144	145	0.32
2		12:49	0.3	0.3	0	145	144	-0.32
3		13:51	0.3	0.5	0.16	144	145	0.58

表 8-8 零点漂移和量程漂移试验结果（实验室 2）

序号	日期	时间	零点读数 mg/m^3		零点漂移 %	量程点读数 mg/m^3		量程漂移 %
			起始(Z_0)	最终(Z_i)	$(Z_i - Z_0) / C.S.$	起始(S_0)	最终(S_i)	$(S_i - S_0) / C.S.$
1	2022.9.26	9:21	0	0	0	145	145	0.10
2		10:26	0	-0.1	-0.08	145	145	-0.21
3		11:26	-0.1	-0.1	0.01	145	145	0.06

表 8-9 零点漂移和量程漂移试验结果（实验室 3）

序号	日期	时间	零点读数 mg/m ³		零点漂移 %	量程点读数 mg/m ³		量程漂移 %
			起始(Z ₀)	最终(Z _i)	(Z _i -Z ₀)/C.S.	起始(S ₀)	最终(S _i)	(S _i -S ₀)/C.S.
1	2022. 9.26	11:00	0	0	0	145	145	-0.11
2		12:00	0	0.1	0.06	145	145	0.11
3		13:00	0.1	0.1	0.00	145	145	-0.42

表 8-10 零点漂移和量程漂移试验结果（实验室 4）

序号	日期	时间	零点读数 mg/m ³		零点漂移 %	量程点读数 mg/m ³		量程漂移 %
			起始(Z ₀)	最终(Z _i)	(Z _i -Z ₀)/C.S.	起始(S ₀)	最终(S _i)	(S _i -S ₀)/C.S.
1	2022. 9.26	10:38	0	0	0.02	145	145	0.26
2		11:38	0	0.1	0.04	145	144	-0.95
3		13:20	0.1	0.3	0.02	144	143	-0.26

表 8-11 零点漂移和量程漂移试验结果（实验室 5）

序号	日期	时间	零点读数 mg/m ³		零点漂移 %	量程点读数 mg/m ³		量程漂移 %
			起始(Z ₀)	最终(Z _i)	(Z _i -Z ₀)/C.S.	起始(S ₀)	最终(S _i)	(S _i -S ₀)/C.S.
1	2022. 9.26	10:27	0	0.1	0.05	145	144	-0.53
2		13:10	0.1	0.2	0.05	144	145	0.26
3		14:09	0.2	0	-0.11	145	145	0.16

表 8-12 零点漂移和量程漂移试验结果（实验室 6）

序号	日期	时间	零点读数 mg/m ³		零点漂移 %	量程点读数 mg/m ³		量程漂移 %
			起始(Z ₀)	最终(Z _i)	(Z _i -Z ₀)/C.S.	起始(S ₀)	最终(S _i)	(S _i -S ₀)/C.S.
1	2022. 9.26	10:02	0	0.2	0.11	145	145	0
2		11:02	0.2	0	-0.11	145	144	-0.60
3		12:03	0	-0.3	-0.21	144	143	-0.89

8.2 水分干扰研究试验

水蒸气与氨存在吸收光谱交叉重叠，为确定水分对目标化合物的干扰影响，编制组开展了水分干扰试验。试验方案为：将高温标准湿度发生校准装置与分析仪连接，确保气路连接不漏气，待仪器开机稳定后，通入目标物标准物质，通过调节湿度发生校准装置控制水分含量，待示值稳定后读取标准物质示值，连续重复测定 15 次，取平均值作为测得结果，按公式（12）计算示值误差，调节湿度发生校准装置形成不同梯度的水分含量，按照相同的步骤完成测试。

$$C_e = \frac{\bar{A} - C.S.}{C.S.} \times 100\% \quad (12)$$

式中：C_e——示值误差，%；

$\bar{A}$ ——标准物质测定结果的平均值，mg/m³；

C.S.——标准物质浓度值，mg/m³。

编制组使用实验室 1、实验室 2、实验室 3 中的设备开展水分干扰试验。对于氨的测试，首先尝试了水分含量在 10%~20%范围内对 76 mg/m³ 氨的干扰情况，结果显示水分含量在此范围时对测试结果基本无影响。后续使用设备 1，进一步开展了水分含量分别为 15%、20%、25%和 30%对低浓度氨的干扰实验。结果见表 8-13~表 8-15。

试验结果表明：在 30%以内的水分含量条件下，不同浓度氨标准物质的示值误差均控制在±2 mg/m³ 以内，符合标准规定的±2 mg/m³限值要求，表明仪器具有良好的抗水分干扰性能。因此，水分含量对便携式激光吸收光谱法测试氨气不会产生显著干扰。

表 8-13 水分含量对中浓度氨标准物质的干扰试验结果（水分浓度 10%，氨 76 mg/m³）

序号	实验室 1 干扰结果		实验室 2 干扰结果		实验室 3 干扰结果	
	绝对误差 (mg/m ³)	相对误差 (%)	绝对误差 (mg/m ³)	相对误差 (%)	绝对误差 (mg/m ³)	相对误差 (%)
1	0.08	0.10%	0.30	0.40%	0.53	0.70%
2	0.12	0.16%	0.38	0.50%	0.08	0.10%
3	-0.15	-0.20%	0.68	0.90%	0.24	0.31%
4	0.02	0.03%	0.84	1.10%	0.18	0.24%
5	0.09	0.12%	0.68	0.90%	-0.23	-0.30%
6	0.02	0.03%	0.61	0.80%	0.09	0.12%
7	0.05	0.07%	0.53	0.70%	-0.10	-0.13%
8	0.08	0.11%	0.53	0.70%	0.03	0.04%
9	0.12	0.16%	0.53	0.70%	-0.02	-0.03%
10	-0.02	-0.02%	0.46	0.60%	0.18	0.24%
11	0.11	0.14%	0.53	0.70%	0.30	0.40%
12	-0.02	-0.02%	0.46	0.60%	0.05	0.07%
13	0.08	0.11%	0.53	0.70%	0.22	0.29%
14	0.12	0.16%	0.53	0.70%	0.02	0.03%
15	-0.03	-0.04%	0.53	0.70%	0.10	0.13%
均值	0.05	0.06%	0.54	0.71%	0.11	0.15%

表 8-14 水分含量对中浓度氨标准物质的干扰试验结果（水分浓度 20%，氨 76 mg/m³）

序号	实验室 1 干扰结果		实验室 2 干扰结果		实验室 3 干扰结果	
	绝对误差 (mg/m ³)	相对误差 (%)	绝对误差 (mg/m ³)	相对误差 (%)	绝对误差 (mg/m ³)	相对误差 (%)
1	-0.02	-0.02%	1.06	1.40%	1.38	1.81%
2	-0.02	-0.03%	1.14	1.50%	1.11	1.46%
3	-0.16	-0.21%	1.14	1.50%	1.33	1.75%
4	-0.08	-0.11%	1.06	1.40%	0.66	0.87%
5	-0.02	-0.02%	1.14	1.50%	1.09	1.43%
6	0.00	0%	1.14	1.50%	0.88	1.16%

序号	实验室 1 干扰结果		实验室 2 干扰结果		实验室 3 干扰结果	
	绝对误差 (mg/m ³)	相对误差 (%)	绝对误差 (mg/m ³)	相对误差 (%)	绝对误差 (mg/m ³)	相对误差 (%)
7	-0.02	-0.02%	1.22	1.60%	0.89	1.17%
8	-0.25	-0.33%	1.22	1.60%	0.69	0.91%
9	-0.08	-0.11%	1.29	1.70%	0.12	0.16%
10	-0.03	-0.04%	1.29	1.70%	0.76	1.00%
11	-0.16	-0.21%	1.22	1.60%	0.84	1.10%
12	-0.02	-0.02%	1.14	1.50%	0.84	1.10%
13	-0.01	-0.01%	1.14	1.50%	0.71	0.93%
14	-0.17	-0.22%	1.22	1.60%	1.14	1.50%
15	-0.24	-0.31%	1.29	1.70%	1.00	1.31%
均值	-0.08	-0.11%	1.18	1.55%	0.90	1.18%

表 8-15 水分含量对低浓度氨标准物质的干扰试验结果

序号	氨 (mg/m ³)	H ₂ O (%)	实测氨 (mg/m ³)	全系统示值误差 (mg/m ³)
1	11	15	11	0
2			11	0
3	11	20	11	0
4			11	0
5	11	25	11	0
6			11	0
7	11	30	11	0
8			11	0

8.3 吸收光谱定量区间乙炔干扰试验

与氨在吸收光谱的特征振动频率区间有重叠的物质除水外，还存在乙炔，因此编制组使用实验室 1、实验室 2、实验室 3 中的设备开展乙炔干扰试验，分别通入 0 mg/m³、5.8 mg/m³、17.4 mg/m³、34.8 mg/m³、58.0 mg/m³ 和 116 mg/m³ 乙炔气体，测试其对 53 mg/m³、19 mg/m³ 和 4 mg/m³ 氨的影响，每组浓度同步测定 6 次，待示值稳定后记录数据，计算示值误差，试验结果见表 8-16~表 8-18。

试验结果表明：氨的绝对误差范围为-2 mg/m³~0 mg/m³，说明设备仪器通过技术参数设置等手段，激光吸收光谱区间有重叠的乙炔对氨的干扰影响在可接受范围内。此外，根据现行氨排放标准，相关限值中未同步规定非甲烷总烃的控制指标，且当乙炔浓度限值低于 116 mg/m³ 时，乙炔干扰无明显影响。因此，在实际应用中可以忽略乙炔的干扰。

表 8-16 乙炔对高浓度氨干扰测试数据

乙炔 浓度(mg/m ³)	氨气浓度(mg/m ³)	氨气 测量值(mg/m ³)	绝对误差 (mg/m ³)
0	53	53	0
5.8		52	-1
17.4		53	0
34.8		53	0
58.0		53	0
116		53	0

表 8-17 乙炔对中浓度氨干扰测试数据

乙炔 浓度(mg/m ³)	氨气 浓度(mg/m ³)	氨气 测量值(mg/m ³)	绝对误差 (mg/m ³)
0	19	19	0
5.8		18	-1
17.4		18	-1
34.8		18	-1
58.0		17	-2
116		19	0

表 8-18 乙炔对低浓度氨干扰测试数据

乙炔 浓度(mg/m ³)	氨气 浓度(mg/m ³)	氨气 测量值(mg/m ³)	绝对误差 (mg/m ³)
0	4	4	0
5.8		4	0
17.4		4	0
34.8		4	0
58.0		4	0
116		4	0

8.4 温度影响测试

为明确《固定污染源废气 氨的测定 便携式激光吸收光谱法》与《固定污染源废气 氨 便携式测量仪器技术要求及检测方法》等 6 项氨测试标准中采样管与导气管路的测试温度条件, 编制组开展了专项比对试验。前期测试中, 便携式激光吸收光谱法设定温度为 220℃, 而其他方法要求不低于 180℃。为科学确定统一测试条件, 并厘清两种温度设置之间的差异, 编制组通过系统实验获取数据, 为温度条件的最终确定提供实证依据。

编制组采用标准气体和现场测试方法进行不同温度条件下测试，实验室 1 具体测试结果见表 8-19~表 8-21。

表 8-19 不同温度低浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180 °C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 6 mg/m ³	1	4	4	0
	2	4	5	-1
	3	5	5	0
	4	4	5	-1
	5	4	5	-1
	6	5	5	0
	7	5	4	1
	8	5	4	1
	9	5	4	1
平均值	/	5	5	0
标准偏差	/	0.5	0.5	0.9
t	/			0.0
t (8,0.95) 双侧	/			2.306

表 8-20 不同温度中浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 63 mg/m ³	1	61	62	-1
	2	62	62	0
	3	62	62	0
	4	62	62	0
	5	62	62	0
	6	62	63	-1
	7	63	62	1
	8	63	62	1
	9	63	62	1
平均值	/	62	62	0
标准偏差	/	0.7	0.3	0.8
t	/			0.4
t (8,0.95) 双侧	/			2.306

表 8-21 不同温度高浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 103 mg/m ³	1	103	104	-1
	2	105	105	0
	3	105	105	0
	4	104	103	1
	5	104	104	0
	6	105	105	0
	7	105	103	2
	8	106	104	2
	9	106	105	1
平均值	/	105	104	1
标准偏差	/	1.0	0.8	1.0
t	/			1.6
t (8,0.95) 双侧	/			2.306

实验室 1 对低、中、高三种浓度的标准气体进行了测试。采用 t 检验对测试结果进行统计分析后发现，三种浓度标准气体在 180 °C 和 220 °C 两种不同温度条件下的测试结果均无显著差异。

实验室 2 具体测试结果见表 8-22~表 8-24。

表 8-22 不同温度低浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 6 mg/m ³	1	7	6	1
	2	6	5	1
	3	6	5	1
	4	7	7	0
	5	7	6	1
	6	6	7	-1
	7	6	5	1
	8	6	5	1
	9	5	5	0
平均值	/	6	6	0
标准偏差	/	0.7	0.9	0.7
t	/			2.3
t (8,0.95) 双侧	/			2.306

表 8-23 不同温度中浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180℃测定值 (A)	220℃测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 63 mg/m ³	1	63	62	1
	2	63	62	1
	3	63	63	0
	4	64	64	0
	5	64	64	0
	6	62	64	-2
	7	64	62	2
	8	64	62	2
	9	64	62	2
平均值	/	63	63	0
标准偏差	/	0.7	1.0	1.3
t	/			1.5
t (8,0.95) 双侧	/			2.306

表 8-24 不同温度高浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180℃测定值 (A)	220℃测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 103 mg/m ³	1	105	104	1
	2	105	104	1
	3	106	104	2
	4	105	104	1
	5	104	105	-1
	6	104	105	-1
	7	104	104	0
	8	105	103	2
	9	105	103	2
平均值	/	105	104	1
标准偏差	/	0.7	0.7	1.2
t	/			1.9
t (8,0.95) 双侧	/			2.306

实验室 2 对低、中、高三种浓度的标准气体进行了测试。采用 t 检验对测试结果进行统计分析后发现，三种浓度标准气体在 180℃和 220℃两种不同温度条件下的测试结果均无显著差异。

实验室 3 进行实验室测试，连续测定 3 次结果见表 8-25~表 8-33。

表 8-25 不同温度低浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 6 mg/m ³	1	4	5	-1
	2	4	5	-1
	3	4	5	-1
	4	5	4	1
	5	5	5	0
	6	5	5	0
	7	5	4	1
平均值	/	5	5	0
标准偏差	/	0.5	0.5	0.9
t	/			0.4
t (6,0.95)	/			2.447

表 8-26 不同温度中浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 20 mg/m ³	1	20	20	0
	2	20	20	0
	3	20	20	0
	4	20	20	0
	5	20	20	0
	6	20	20	0
	7	20	20	0
平均值	/	20	20	0
标准偏差	/	0.0	0.0	0.0
t	/			
t (6,0.95)	/			2.447

表 8-27 不同温度高浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 63 mg/m ³	1	62	61	1
	2	62	62	0
	3	62	62	0
	4	62	63	-1
	5	62	63	-1
	6	63	63	0

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
	7	63	62	1
平均值	/	62	62	0
标准偏差	/	0.5	0.8	0.8
t	/			0.0
t (6,0.95)	/			2.447

表 8-28 不同温度低浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 6 mg/m ³	1	4	4	0
	2	4	4	0
	3	4	4	0
	4	4	4	0
	5	5	5	0
	6	5	4	1
	7	4	4	0
平均值	/	4	4	0
标准偏差	/	0.5	0.4	0.4
t	/			1.0
t (6,0.95)	/			2.447

表 8-29 不同温度中浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 20 mg/m ³	1	20	20	0
	2	20	20	0
	3	20	20	0
	4	20	20	0
	5	20	20	0
	6	20	20	0
	7	20	20	0
平均值	/	20	20	0
标准偏差	/	0.0	0.0	0.0
t	/			0
t (6,0.95)	/			2.447

表 8-30 不同温度高浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 63 mg/m ³	1	62	61	1
	2	61	61	0
	3	62	62	0
	4	62	62	0

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
	5	62	62	0
	6	62	61	1
	7	62	62	0
平均值	/	62	62	0
标准偏差	/	0.4	0.5	0.5
t	/			1.5
t _(6,0.95)	/			2.447

表 8-31 不同温度低浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 6 mg/m ³	1	4	5	-1
	2	4	4	0
	3	4	4	0
	4	4	5	-1
	5	4	5	-1
	6	4	4	0
	7	4	4	0
平均值	/	4	4	0
标准偏差	/	0.0	0.5	0.5
t	/			2.1
t _(6,0.95)	/			2.447

表 8-32 不同温度中浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 20 mg/m ³	1	20	20	0
	2	20	20	0
	3	20	20	0
	4	20	20	0
	5	20	20	0
	6	20	20	0
	7	20	20	0
平均值	/	20	20	0
标准偏差	/	0.0	0.0	0.0
t	/			
t _(6,0.95)	/			2.447

表 8-33 不同温度高浓度标气实验室测试结果

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m ³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.14 63 mg/m ³	1	62	61	1
	2	61	62	-1
	3	62	61	1
	4	63	62	1

监测时间	测定频次	实验室氨监测数据 (mg/m³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
	5	62	62	0
	6	62	62	0
	7	62	62	0
平均值	/	62	62	0
标准偏差	/	0.6	0.5	0.8
$ t $	/			1.0
$t_{(6,0.95)}$	/			2.447

实验室 3 对低、中、高三种浓度的标准气体进行了连续三次的测试。采用 t 检验对测试结果进行统计分析后发现，三种浓度标准气体在 180 °C 和 220 °C 两种温度条件下的测试结果均无显著差异。

为进一步验证测试温度对测试结果的影响，编制组选取某焦化厂开展温度影响现场试验，结果如表所示。

表 8-34 不同温度某焦化厂现场测试结果

监测时间	测定频次	现场氨监测数据 (mg/m³)		
		180°C测定值 (A)	220°C测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2026.01.13	1	3	3	0
	2	4	3	1
	3	3	3	0
	4	3	3	0
	5	3	3	0
	6	3	3	0
	7	3	3	0
平均值	/	3	3	0
标准偏差	/	0.4	0.0	0.4
$ t $	/			1.0
$t_{(6,0.95)} \text{ 双侧}$	/			2.447

在某焦化厂现场分别设置采样管和导气管路温度为 180 °C 和 220 °C 开展测试，采用 t 检验对测试结果进行统计分析，发现不同温度测试结果无显著差异。

9 标准实施建议

本标准规定的便携式激光吸收光谱法适用于固定污染源有组织废气中氨的现场监测。该方法具有较高的灵敏度和精密度，能够满足我国固定污染源有组织排放及环境管理对氨浓度监测的要求。与化学分析方法相比，本标准在便捷性方面具有明显优势，为固定污染源有组织氨排放的现场监测提供了新的技术手段，将促进我国废气现场监测技术的进一步发展。

10 参考文献

- [1] 生态环境部.环境监测分析方法标准制订导则:HJ 168-2020[S/OL].北京:中国环境科学出版社.2020.
- [2] 生态环境部.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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 环境保护部.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.
- [6] 国家环境保护局.恶臭污染物排放标准:GB 14554-93[S].北京:中国环境科学出版社.1993.
- [7] 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.shtm>.
- [8] 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://bzh.scjgj.beijing.gov.cn/bzh/apifile/file/2021/20210325/eb7e8cbd-836d-45ea-83d9-703f3a714109.PDF>
- [9] 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 37/2373-2013[S/OL].2013.<https://wenku.baidu.com/view/903600b7bb1aa8114431b90d6c85ec3a86c28bce.html>.
- [10] 北京市环境保护局.锅炉大气污染物排放标准:DB 11/139-2015[S/OL].2015.<https://wenku.baidu.com/view/a3b2abb152e79b89680203d8ce2f0066f53364bd.html>.
- [11] 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].北京:中国环境科学出版社.2009.
- [12] 生态环境部.国家环境保护标准编制出版技术指南:HJ 565-2010[S/OL].2010.http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/other/qt/201002/t20100225_186126.shtml.
- [13] 生态环境部.生态环境标准管理办法[Z/OL].2020.http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk02/202012/t20201218_813921.html.

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 氨的测定 便携式激光吸收光谱法

项目承担单位：中国环境监测总站、江苏省南京环境监测中心

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

项目负责人及职称：王军霞（正高级工程师）

通讯地址及电话：北京市朝阳区北苑路 28 号院 电话：13811987953

报告编写人及职称：王军霞（正高级工程师）、马光军（高级工程师）

报告日期：2025 年 11 月 2 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1 至附表 1-3。其中实验室编号 1 为新疆维吾尔自治区生态环境监测总站，编号 2 为四川省成都生态环境监测中心站，编号 3 为山东省济南生态环境监测中心，编号 4 为江苏省扬州环境监测中心，编号 5 为河南省新乡生态环境监测中心，编号 6 为中国宝武钢铁集团有限公司环境监测总站。

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	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
1	新疆维吾尔自治区生态环境监测总站	綦振华	男	42	高级工程师	环境监测	20 年
		尤斌	男	37	高级工程师	环境监测	15 年
2	四川省成都生态环境监测中心站	吴佳伦	男	36	高级工程师	化学	10 年
		何晋	女	41	高级工程师	环境工程	18 年
3	山东省济南生态环境监测中心	张福全	男	37	工程师	化学	12 年
		张守申	男	37	工程师	分析化学	10 年
4	江苏省扬州环境监测中心	梁学法	男	46	工程师	环境工程	11 年
		卢崇伟	男	35	工程师	环境工程	9 年
5	河南省新乡生态环境监测中心	任浩	男	35	工程师	化学工程	8 年
		孙辰龙	男	36	助理工程师	电气工程及其自动化	9 年
6	中国宝武钢铁集团有限公司环境监测总站	袁超	男	36	高级工程师	环境科学	13 年
		陈立	男	36	高级工程师	生物技术	13 年

附表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
设备 1	灵敏度： 氨（0.076 mg/m ³ ） 量程范围： 氨（0 mg/m ³ ~152 mg/m ³ ）	新疆维吾尔自治区生态环境监测总站
设备 2	灵敏度： 氨（0.076 mg/m ³ ） 量程范围： 氨（0 mg/m ³ ~152 mg/m ³ ）	四川省成都生态环境监测中心站
设备 3	灵敏度： 氨（0.076 mg/m ³ ） 量程范围： 氨（0 mg/m ³ ~152 mg/m ³ ）	江苏省扬州环境监测中心
设备 4	灵敏度： 氨（0.076 mg/m ³ ） 量程范围： 氨（0 mg/m ³ ~152 mg/m ³ ）	河南省新乡生态环境监测中心

仪器名称	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
设备 5	灵敏度： 氨（0.076 mg/m ³ ） 量程范围： 氨（0 mg/m ³ ~760 mg/m ³ ）	山东省济南生态环境监测中心
设备 6	灵敏度： 氨（0.076 mg/m ³ ） 量程范围： 氨（0 mg/m ³ ~152 mg/m ³ ）	中国宝武钢铁集团有限公司环境监测总站

附表 1-3 标准物质登记表

名称	生产厂家、规格	标准值（mg/m ³ ）	标准值（μmol/mol）	编号及不确定度
氮气中氨	南京天泽气体有限公司	20.0	26.35	L209505109, 2%
		20.0	26.35	L209716078, 2%
		60.0	79.06	L209009022, 2%
		60.0	79.06	L208009109, 2%
		100	131.76	L209716038, 2%
		100	131.76	L209011023, 2%
		151	199.0	L209505011, 2%
		151	199.0	L209716178, 2%
		38.1	50.2	203412039, 2%
		113.8	150	203412045, 2%

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6 家验证实验室采用标准编制组配制的 0.532 mg/m³ 和 1.37 mg/m³ 的标准物质，开展了方法检出限验证试验。各实验室按本方法操作步骤及流程进行 7 次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。

各验证实验室按照 HJ 168—2020 附录 A.1.1 “b）空白试验中未检测出目标化合物”方法计算得到的检出限数值与仪器检出限进行比较，取较大值作为该实验室的方法检出限数值，以 6 家实验室所得检出限的最高值作为目标化合物的方法检出限，以 4 倍方法检出限确定为方法测定下限。

6 家实验室计算出的方法检出限、仪器检出限、测定下限见附表 1-4，验证数据所得氨检出限最高值为 0.7 mg/m³，标准物质浓度满足方法检出限的 3~5 倍范围要求。按照 HJ 168—2020 “只入不舍”的原则，将氨检出限均定为 1 mg/m³，测定下限为 4 mg/m³。

附表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据汇总表

验证单位：6家实验室

测试日期：2022年9月25日

测定次数		试样 0.532 mg/m ³ /1.37 mg/m ³					
		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
氨测定值 mg/m ³	1	0.3	0.9	1.4	0.5	1.4	1.1
	2	0.5	0.7	1.6	0.5	1.4	0.9
	3	0.4	0.7	0.9	0.5	1.5	0.8
	4	0.4	0.7	1.4	0.5	1.4	1.0
	5	0.4	0.8	1.4	0.4	1.3	1.1
	6	0.4	0.9	1.4	0.4	1.4	1.0
	7	0.5	0.8	1.4	0.4	1.2	0.9
平均值 $\bar{x}$ (mg/m ³)		0.41	0.79	1.36	0.46	1.37	0.97
标准偏差 S (mg/m ³)		0.07	0.09	0.21	0.05	0.10	0.11
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/m ³)		0.2	0.3	0.7	0.2	0.3	0.3
测定下限 (mg/m ³)		0.8	1.2	2.8	0.8	1.2	1.2
注 1：首次测试所有仪器设备均采用 1.37 mg/m ³ 标准物质进行测试，测试结果显示实验室 1、2 和 4 检出限过低，不满足位于标准物质 3~5 倍要求，因此实验室 1、2 和 4 使用 0.532 mg/m ³ 标气进行再次测试。 注 2：实验室 1 为新疆维吾尔自治区生态环境监测总站，实验室 2 为四川省成都生态环境监测中心站，实验室 3 为山东省济南生态环境监测中心，实验室 4 为江苏省扬州环境监测中心，实验室 5 为河南省新乡生态环境监测中心，实验室 6 为中国宝武钢铁集团有限公司环境监测总站。							

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 标准物质测试

分别选择低、中、高3个浓度水平的标准物质样品，由6家验证实验室按本标准操作步骤全程序平行测定6次。编制组对标准物质的精密度验证数据进行统计。

3 个浓度水平标准物质样品 6 家验证实验室的测试数据见附表 1-5~附表 1-7。

附表 1-5 标准物质精密度测试数据（2 mg/m³）

验证单位：6家实验室

测试日期：2022年9月25日

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	2	2	2	2	2	2	6	0.0	2	0.0
实验室 2	2	2	2	2	2	2	6	0.0	2	0.0
实验室 3	2	1	2	2	2	1	6	0.5	2	31.0
实验室 4	2	2	2	2	2	2	6	0.0	2	0.0
实验室 5	1	2	2	2	2	2	6	0.4	2	22.3
实验室 6	1	2	2	2	1	2	6	0.5	2	31.0
实验室间平均值/ (mg/m ³)	2									
实验室间标准偏差/ (mg/m ³)	0.2									
实验室间相对标准偏差 /%	8.8									

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
重复性限/ (mg/m ³)	1									
再现性限/ (mg/m ³)	1									

附表 1-6 标准物质精密度测试数据 (76 mg/m³)

验证单位: 6家实验室

测试日期: 2022 年 9 月 25 日

实验室号	平行号						N	标准偏 差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标 准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
实验室 1	77	76	77	77	77	77	6	0.4	77	0.5
实验室 2	76	76	76	76	76	76	6	0.0	76	0.0
实验室 3	76	75	76	76	76	76	6	0.4	76	0.5
实验室 4	77	76	77	77	77	77	6	0.4	77	0.5
实验室 5	77	76	76	76	76	76	6	0.4	76	0.5
实验室 6	73	74	74	74	75	74	6	0.6	74	0.9
实验室间 平均值/ (mg/m ³)	76									
实验室间 标准偏差/ (mg/m ³)	1.0									
实验室间 相对标准 偏差/%	1.4									
重复性限/ (mg/m ³)	1									
再现性限/ (mg/m ³)	2									

附表 1-7 标准物质精密度测试数据 (144 mg/m³)

验证单位: 6家实验室

测试日期: 2022年9月25日

实验室号	平行号						N	标准偏 差 S	平均值 $\bar{x}$	相对 标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
实验室 1	145	144	144	145	145	145	6	0.49	145	0.3
实验室 2	145	145	145	145	145	144	6	0.32	145	0.2
实验室 3	144	144	144	144	144	145	6	0.21	144	0.1
实验室 4	145	144	144	145	145	145	6	0.40	145	0.3
实验室 5	144	144	143	144	144	144	6	0.36	144	0.2
实验室 6	144	145	144	145	145	145	6	0.63	145	0.4

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
实验室间平均值/ (mg/m ³)	145									
实验室间标准偏差/ (mg/m ³)	0.4									
实验室间相对标准偏差 /%	0.3									
重复性限/ (mg/m ³)	1									
再现性限/ (mg/m ³)	2									

1.3.2 实际样品测试

2022年9月，6家验证实验室在水泥厂和焦化厂选择两种不同浓度（高、低）氨，开展实际样品的方法精密度试验，每个实验室按本标准操作步骤全程序平行测定6次。编制组按照HJ 168—2020有关统计方法，对实际样品的方法精密度验证数据进行统计。2022年9月焦化厂氨气测试时，由于该焦化厂氨排放口装配有精准喷氨装置，所测氨气浓度偏低，不具有代表性，2026年1月，编制组再次选取另一家焦化厂开展实际样品的方法精密度试验，每个实验室按本标准操作步骤全程序平行测定6次。编制组按照HJ 168—2020有关统计方法，对实际样品的方法精密度验证数据进行统计。

6家验证实验室对实际样品测试结果见附表1-8～附表1-9。

附表 1-8 某水泥厂氨排放口测试实验室内及实验室间精密度汇总表

验证单位：6家实验室

测试日期：2022年9月26日

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
实验室 1	12	16	32	30	20	25	6	7.9	23	35.0
实验室 2	10	14	26	29	21	24	6	7.2	21	34.9
实验室 3	13	16	22	30	24	20	6	6.0	21	28.7
实验室 4	10	15	30	31	20	24	6	8.3	22	38.0
实验室 5	8	12	16	18	16	17	6	3.6	15	24.5
实验室 6	12	13	23	30	30	26	6	8.0	22	36.0
实验室间平均值/ (mg/m ³)	20									
实验室间标准偏差/ (mg/m ³)	3									
实验室间相对标准偏差/%	15									
重复性限/ (mg/m ³)	20									
再现性限/ (mg/m ³)	20									

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%

备注：被测气体在 6 组同步测试过程中浓度波动较大。

附表 1-9 某焦化厂氨排放口测试实验室内及实验室间精密度汇总表

验证单位：6家实验室

测试日期：2026年1月12日

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
实验室 1	6	5	6	5	6	7	6	0.8	6	12.9
实验室 2	6	6	6	6	6	6	6	0.0	6	0.0
实验室 3	6	6	6	6	6	6	6	0.0	6	0.0
实验室 4	6	6	6	6	6	6	6	0.0	6	0.0
实验室 5	6	6	6	5	5	6	6	0.5	6	9.1
实验室 6	4	4	4	4	4	4	6	0.0	4	0.0
实验室间平均值/ (mg/m ³)	6									
实验室间标准偏差/ (mg/m ³)	0.8									
实验室间相对标准偏 差/%	14									
重复性限/ (mg/m ³)	1.0									
再现性限/ (mg/m ³)	2.4									

1.4 方法正确度测试数据

分别选择低、中、高3个浓度水平的标准物质样品，由6家验证实验室按本标准操作步骤全程序平行测定6次。编制组按照HJ 168—2020的有关统计方法，对标准物质的精密度验证数据进行统计。

6家验证实验室的测试数据见附表1-10～附表1-12。

附表 1-10 有证标准物质/标准样品正确度测试数据表（2 mg/m³）

验证单位：6家实验室

测试日期：2022年9月25日

实验室号	平行号						平均值 $\bar{x}$	相对 误差 RE _i	相对误 差 均值 $\overline{RE}$	相对误差 的标准偏 差 $S_{\overline{RE}}$	相对误差 终值
	1	2	3	4	5	6	mg/m ³	%	%	%	%
实验室 1	2	2	2	2	2	2	2	0.0	6.94	8.19	6.94±16.4
实验室 2	2	2	2	2	2	2	2	0.0			
实验室 3	2	1	2	2	2	1	2	16.7			

实验室号	平行号						平均值 $\bar{\chi}$	相对误差 REi	相对误差 均值 $\overline{RE}$	相对误差 的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$	相对误差 终值
	1	2	3	4	5	6	mg/m ³	%	%	%	%
实验室 4	2	2	2	2	2	2	2	0.0			
实验室 5	1	2	2	2	2	2	2	8.3			
实验室 6	1	2	2	2	1	2	2	16.7			

附表 1-11 有证标准物质/标准样品正确度测试数据表（76 mg/m³）

验证单位：6家实验室

测试日期：2022年9月25日

实验室号	平行号						平均值 $\bar{\chi}$	相对误差 REi	相对误差 均值 $\overline{RE}$	相对误差 的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$	相对误差 终值
	1	2	3	4	5	6	mg/m ³	%	%	%	%
实验室 1	77	76	77	77	77	77	77	1.32	0.88	0.98	0.88±1.96
实验室 2	76	76	76	76	76	76	76	0.00			
实验室 3	76	75	76	76	76	76	76	0.00			
实验室 4	77	76	77	77	77	77	77	1.32			
实验室 5	77	76	76	76	76	76	76	0.00			
实验室 6	73	74	74	74	75	74	74	2.63			

附表 1-12 有证标准物质/标准样品正确度测试数据表（144 mg/m³）

验证单位：6家实验室

测试日期：2022年9月25日

实验室号	平行号						平均值 $\bar{\chi}$	相对误差 REi	相对误差 均值 $\overline{RE}$	相对误差 的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$	相对误差 终值
	1	2	3	4	5	6	mg/m ³	%	%	%	%
实验室 1	145	144	144	145	145	145	145	0.69	0.41	0.24	0.41±0.48

实验室号	平行号						平均值 $\bar{x}$	相对误差 RE_i	相对误差 均值 $\overline{RE}$	相对误差 的标准 偏差 $S_{\overline{RE}}$	相对误差 终值
	1	2	3	4	5	6	mg/m ³	%	%	%	%
实验室 2	145	145	145	145	145	144	145	0.58			
实验室 3	144	144	144	144	144	145	144	0.12			
实验室 4	145	144	144	145	145	145	145	0.46			
实验室 5	144	144	143	144	144	144	144	0.12			
实验室 6	144	145	144	145	145	145	145	0.46			

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

方法检出限和测定下限汇总统计数据见附表 2-1。

附表2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	氨	
	方法检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
实验室 1	0.2	0.8
实验室 2	0.3	1.2
实验室 3	0.7	2.8
实验室 4	0.2	0.8
实验室 5	0.3	1.2
实验室 6	0.3	1.2

结论：本标准按照 HJ 168—2020 附录 A 计算出的氨的方法检出限为 0.7 mg/m³，所使用的标准物质浓度分别为 0.532 mg/m³ 和 1.37 mg/m³，标准物质浓度在方法检出限 3~5 倍范围内，方法检出限确定合理，满足 HJ 168—2020 要求，确定的方法检出限为 1 mg/m³，测定下限为 4 mg/m³。

2.2 方法精密度汇总

2.2.1 标准物质测试

标准物质测试方法精密度汇总数据见附表 2-2。

附表 2-2 标准物质方法精密度测试数据汇总表

实验室号	2 mg/m ³			76 mg/m ³			144 mg/m ³		
	均值/ (mg/m ³)	标准偏差 / (mg/m ³)	相对标准 偏差/ (%)	均值/ (mg/m ³)	标准偏差 / (mg/m ³)	相对标准 偏差 / (%)	均值/ (mg/m ³)	标准偏差 / (mg/m ³)	相对标准 偏差 / (%)
1	2	0	0	77	0.4	0.5	145	0.5	0.4
2	2	0	0	76	0	0	145	0.4	0.3
3	2	0.5	31.0	76	0.4	0.5	144	0.4	0.3
4	2	0	0	77	0.4	0.5	145	0.5	0.4
5	2	0.4	22.3	76	0.4	0.5	144	0.4	0.3
6	2	0.5	31.0	74	0.6	0.9	145	0.5	0.4
<i>I</i>	6	6	6	6	6	6	6	6	6
实验室间平均值/ (mg/m ³)	2			76			144		
实验室间标准偏 差/(mg/m ³)	0.2			1.0			0.4		
实验室间相对标 准偏差/%	8.8			1.4			0.3		
重复性限/ (mg/m ³)	1			1			1		
再现性限/ (mg/m ³)	1			2			2		

结论：6家实验室对浓度水平为2 mg/m³、76 mg/m³、144 mg/m³的氨标准物质进行测定：实验室内相对标准偏差分别为：0%~0.5%，0%~0.9%，0.3%~0.4%；实验室间相对标准偏差分别为：8.8%、1.4%、0.3%；重复性限分别为：1 mg/m³、1 mg/m³、1 mg/m³；再现性限分别为：1 mg/m³、2 mg/m³、2 mg/m³。

2.2.2 实际样品测试

实际样品测试方法精密度汇总数据见附表 2-3~附表 2-4。

附表 2-3 某水泥厂方法精密度测试数据汇总表

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6		mg/m ³	mg/m ³	%
实验室 1	12	16	32	30	20	25	6	7.9	23	35.1
实验室 2	10	14	26	29	21	24	6	7.2	21	35.4
实验室 3	13	16	22	30	24	20	6	6.0	21	28.9
实验室 4	10	15	30	31	20	24	6	8.3	22	38.4
实验室 5	8	12	16	18	16	17	6	3.6	15	26.1
实验室 6	12	13	23	30	30	26	6	8.0	22	36.1
实验室间平均值/ (mg/m ³)	20									
实验室间标准偏差/	3.0									

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{\chi}$	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m³	mg/m³	%
(mg/m³)										
实验室间相对标准偏差/%	15									
重复性限/（mg/m³）	20									
再现性限/（mg/m³）	20									
备注：被测气体在 6 组同步测试过程中浓度波动较大。										

附表 2-4 某焦化厂方法精密度测试数据汇总表

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准 偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6	6	mg/m ³	mg/m ³	%
实验室 1	6	5	6	5	6	7	6	0.8	6	12.9
实验室 2	6	6	6	6	6	6	6	0.0	6	0.0
实验室 3	6	6	6	6	6	6	6	0.0	6	0.0
实验室 4	6	6	6	6	6	6	6	0.0	6	0.0
实验室 5	6	6	6	5	5	6	6	0.5	6	9.1
实验室 6	4	4	4	4	4	4	6	0.0	4	0.0
实验室间平均值/ (mg/m ³)	6									
实验室间标准偏差/ (mg/m ³)	0.80									
实验室间相对标准偏差/%	14									
重复性限/(mg/m ³)	1.0									
再现性限/(mg/m ³)	2.4									

结论：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 mg/m³~32 mg/m³，平均值20 mg/m³；某钢铁企业排放废气氨浓度为4 mg/m³~6 mg/m³，平均值6 mg/m³；实验室内相对标准偏差分别为：26.1%~38.4%和0%~12.9%；实验室间相对标准偏差分别为15.0%和14.1%。重复性限分别为20 mg/m³和1.0 mg/m³；再现性限分别为20 mg/m³和2.4 mg/m³。

2.3 方法正确度汇总

使用有证标准物质或通过有证标准物质稀释配气测试所得方法正确度汇总统计数据见附表 2-5。

附表 2-5 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	2 mg/m ³		76 mg/m ³		144 mg/m ³	
	平均值/ (mg/m ³)	相对误差 /%	平均值/ (mg/m ³)	相对误差 /%	平均值/ (mg/m ³)	相对误差 /%
实验室 1	2	0.0	77	1.32	145	0.69
实验室 2	2	0.0	76	0.00	145	0.58
实验室 3	2	16.7	76	0.00	144	0.12
实验室 4	2	0.0	77	1.32	145	0.46
实验室 5	2	8.3	76	0.00	144	0.12

实验室号	2 mg/m ³		76 mg/m ³		144 mg/m ³	
	平均值/ (mg/m ³)	相对误差 /%	平均值/ (mg/m ³)	相对误差 /%	平均值/ (mg/m ³)	相对误差 /%
实验室 6	2	16.7	74	2.63	145	0.46
实验室间相对误差均值/%	6.94		0.88		0.41	
实验室间相对误差的标准 偏差/%	8.19		0.98		0.24	
相对误差最终值/%	6.94±16.4		0.88±1.96		0.41±0.48	

结论：6家实验室分别对浓度水平为2 mg/m³、76 mg/m³、144 mg/m³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%。

3 方法验证结论

3.1 方法检出限、测定下限

验证试验确定的方法检出限与编制组前期研究确定的检出限一致。即检出限为 1 mg/m³，测定下限为 4 mg/m³。

本标准按照 HJ 168—2020 附录 A 计算出的氨的方法检出限为 0.7 mg/m³，所使用的标准物质浓度分别为 0.532 mg/m³ 和 1.37 mg/m³，标准物质浓度在方法检出限 3~5 倍范围内，方法检出限确定合理，满足 HJ 168—2020 要求。

3.2 精密度

3.2.1 标准物质

6 家实验室对浓度水平为 2 mg/m³、76 mg/m³、144 mg/m³ 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/m³、1 mg/m³、1 mg/m³；再现性限分别为：0 mg/m³、1 mg/m³、2 mg/m³。

3.2.2 实际样品

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 mg/m³~32 mg/m³，平均值20 mg/m³；某钢铁企业排放废气氨浓度为4 mg/m³~7 mg/m³，平均值6 mg/m³；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/m³和1.0 mg/m³；再现性限分别为20 mg/m³和2.4 mg/m³。

3.3 正确度

6家实验室分别对浓度水平为2 mg/m³、76 mg/m³、144 mg/m³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%。