

上海市环境科学学会

关于《固定污染源废气 氨的测定 便携式可调谐激光法（征求意见稿）》团体标准公开征求意见的函

各相关单位：

由上海市环境科学学会组织编制的团体标准《固定污染源废气氨的测定 便携式可调谐激光法》已形成征求意见稿。按照《上海市环境科学学会团体标准管理办法》的有关要求，现公开征求意见。请于**2023年12月21日**前将《征求意见回复表》反馈至上海市环境科学学会。

联系人：戚老师

电 话：021-64756391-603

邮 箱：shsseshjc@126.com

附件：1.征求意见稿文本

2.编制说明

3.征求意见回复表



团 体 标 准

T/SSESB XX-2023

固定污染源废气 氨的测定 便携式可调 谐激光法

Stationary source emission—Determination of Ammonia
—Portable Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy Method

(征求意见稿)

2023-X-X 发布

2023-X-X 实施

上海市环境科学学会 发布

目 次

| | |
|-------------------|---|
| 前 言..... | 1 |
| 1 适用范围..... | 2 |
| 2 规范性引用文件..... | 2 |
| 3 术语及定义..... | 2 |
| 4 方法原理..... | 3 |
| 5 干扰及消除..... | 3 |
| 6 试剂和材料..... | 3 |
| 7 仪器和设备..... | 3 |
| 8 样品..... | 4 |
| 9 分析步骤..... | 4 |
| 10 结果计算与表示..... | 5 |
| 11 精密度和正确度..... | 5 |
| 12 质量保证和质量控制..... | 6 |
| 13 注意事项..... | 6 |

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由上海市环境监测中心提出。

本文件由上海市环境科学学会归口。

本文件起草单位：XXX。

本文件主要起草人：XXX

本文件首期承诺执行单位：XXX。

固定污染源废气 氨的测定 便携式可调谐激光法

1 适用范围

本文件规定了测定固定污染源废气中氨的便携式可调谐激光法。

本文件适用于固定污染源废气中氨的测定。

方法检出限为 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $2.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 术语及定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

校准量程 calibration span

仪器的校准上限，为校准所用标准气体浓度（进行多点校准时，为校准所用标准气体的最高浓度），校准量程（以下用C.S.表示）应小于或等于仪器的满量程。

3.2

零点漂移 zero drift

仪器对同一零点气的测定结果的绝对误差或绝对误差与校准量程的百分比。

3.3

量程漂移 span drift

仪器对同一校准量程点标准气体的测定结果的绝对误差或绝对误差与校准量程的百分比。

4 方法原理

氨对近红外光区内 1450nm~1550nm 特征波长光具有选择性吸收，通过电流和温度调谐半导体激光器的输出波长，扫描氨的窄带吸收谱线，在一定条件下，吸收谱线强度变化与氨的浓度遵循朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律，根据吸收谱线强度变化定量测定废气中氨的浓度。

5 干扰及消除

5.1 废气中的水蒸气与氨对近红外光的吸收峰存在交叉重叠，会对氨的测定产生干扰。在定量计算时，通过水的特征吸收，对其浓度进行测量，再通过干扰消除算法等内置分析程序消除或克服干扰，保证测定结果的准确度。

5.2 废气中的颗粒物易堵塞采样管路或沾污仪器光学部件，需在采样单元安装颗粒物过滤器，过滤器滤料的材质应避免与氨发生物理吸附或化学反应。

6 试剂和材料

6.1 氨标准气体

市售有证标准气体，相对扩展不确定度 $U_r \leq 2\%$ ($k=2$)；或用符合 6.3 要求的配气装置以氮气稀释高浓度市售有证标准气体配制所需浓度气体。

6.2 零点气

纯度 $\geq 99.99\%$ 的氮气或清洁空气。

6.3 配气装置

市售稀释配气装置，最大输出流量不低于 5 L/min，所有的输入、输出流量计流量最大允许误差应满足：当流量小于 50%的满量程时，流量最大允许误差不超过满量程的 $\pm 0.5\%$ ；当流量不小于 50%的满量程时，流量最大允许误差不超过设定流量的 $\pm 1.0\%$ 。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。

6.4 标准气体钢瓶

配可调式减压阀、流量控制器及导气管。减压阀、流量控制器及导气管材料应避免与氨发生物理吸附或化学反应。

7 仪器和设备

7.1 便携式可调谐激光法测定仪

7.1.1 仪器组成

便携式可调谐激光法测定仪（以下简称“仪器”）由采样管（含滤尘装置、加热及保温装置）、导气管、分析仪（含气体流量计和控制单元、抽气泵、气室等）等部分组成。其中，采样管、导气管和气室加热温度 $\geq 200^{\circ}\text{C}$ ；导气管应选用不与目标化合物发生反应的材料，宜选用聚四氟乙烯等材质。

7.1.2 性能要求

- a) 示值误差：校准量程 $\leq 40\mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $\pm 2\mu\text{mol/mol}$ ；校准量程 $> 40\mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 5\%$ 。
- b) 零点漂移：不超过 $\pm 3\%$ 。
- c) 量程漂移：不超过 $\pm 3\%$ 。

8 样品

按照GB/T 16157、HJ/T 397等标准的规定，确定采样点位。

9 分析步骤

9.1 气密性检查

按仪器使用说明书，连接分析仪、采样管、导气管等，开启仪器电源，经仪器预热稳定后，按照GB/T 16157的规定进行系统气密性检查。如果检查不合格，应查漏和维护，直至检查合格。

9.2 检查校准

9.2.1 零点检查

待仪器运行稳定后，将零点气导入分析仪，对气室进行充分吹扫，按照仪器使用说明书规定的步骤进行零点检查。

9.2.2 量程校准

将氨标准气体以仪器规定的流量导入仪器进行测定，若示值误差满足7.1.2 a)的要求，分析仪可用；否则应按仪器使用说明书中规定的步骤进行量程校准。

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，堵严采样孔，使之不漏气。

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，按分钟保存测定数据，连续测定（5~15）分钟，取平均值作为1次测值。

9.3.3 同一点位的样品测定结束后，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。

9.3.4 关机前，用零点气清洗仪器，使示值回到零点附近并保持稳定，关闭仪器电源，断开系统各部分连接，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 K，101.325 kPa）下干基废气的质量浓度表示，当仪器示值以体积比浓度（ $\mu\text{mol/mol}$ ）表示时，按下式转换为质量浓度（ mg/m^3 ）：

$$\rho = 0.76 \times \varphi \times \frac{1}{1-X_{\text{sw}}} \quad (1)$$

式中： ρ ——氨的质量浓度， mg/m^3 ；

φ ——氨的体积比浓度， $\mu\text{mol/mol}$ ；

X_{sw} ——水分含量，%。

10.2 结果表示

当氨浓度 $<100 \text{ mg/m}^3$ 时，保留1位小数；当氨浓度 $\geq 100 \text{ mg/m}^3$ 时，保留3位有效数字。

11 精密度和正确度

11.1 精密度

6家验证实验室对浓度为 14 mg/m^3 、 77 mg/m^3 和 160 mg/m^3 的氨标准气体进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0.78%~3.24%、0.15%~1.14%、0.14%~0.74%；

实验室间相对标准偏差分别为：2.28%、2.22%和1.76%；

重复性限分别为： 0.84 mg/m^3 、 1.38 mg/m^3 和 1.71 mg/m^3 ；

再现性限分别为： 1.24 mg/m^3 、 4.99 mg/m^3 和 8.00 mg/m^3 。

6家验证实验室对某半导体企业酸性废气排气筒进行测定。废气中氨浓度为 $1.22 \text{ mg/m}^3 \sim 2.05 \text{ mg/m}^3$ ，平均值为 1.75 mg/m^3 。

实验室内相对标准偏差分别为：6.62%~18.74%；

实验室间相对标准偏差分别为：16.13%；

重复性限分别为： 0.72 mg/m^3 ；

再现性限分别为： 1.03 mg/m^3 。

11.2 正确度

6家验证实验室对浓度为 14 mg/m^3 、 77 mg/m^3 和 160 mg/m^3 的氨气标准气体进行测定。

相对误差分别为： $1.25\% \sim 8.35\%$ 、 $1.23\% \sim 3.54\%$ 、 $0.01\% \sim 3.26\%$ ；

相对误差最终值为： $5.67\% \pm 4.82\%$ 、 $2.39\% \pm 1.95\%$ 和 $1.27\% \pm 2.70\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 样品测定前，先测定零点气和标准气体，计算全系统示值误差，并满足 7.1.2 a) 的要求，否则应查找原因并进行相应的校准、维护或维修，直至满足要求方可开展样品测定。

12.2 全部样品测定后，再次测定零点气和标准气体，计算全系统示值误差，并满足 7.1.2 a) 的要求，可判定样品测定结果有效；否则，判定样品测定结果无效。

12.3 校准和期间核查。每半年至少进行 1 次零点漂移、量程漂移的检查，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，检查结果应满足 7.1.2 b) 和 7.1.2 c) 的要求，否则应及时对分析系统进行维护或修复。每年对分析仪进行至少 1 次的水分检查，并根据检查结果适时进行水分校准。

注：零点漂移、量程漂移检查的测定时间需至少保持 1 小时。

12.4 当仪器重要零部件经过维修或更换后，应重新检定或校准，并在使用前对分析系统进行性能指标检查，满足 7.1.2 的各项性能要求。

13 注意事项

13.1 测定前应清洁仪器过滤装置，确保采样管路畅通，并检查仪器加热功能是否正常。

13.2 应选用抗负压能力大于排气筒负压的采样系统，并注意避开涡流区，保证采样流量不低于仪器规定的流量下限。

13.3 采样分析过程中要保证电源连续稳定供应。

《固定污染源废气 氨的测定 便携式可调谐激光法》
(征求意见稿)
编制说明

《固定污染源废气 氨的测定 便携式可调谐激光法》

标准编制组

二〇二三年十一月

目 录

| | | |
|------|---------------------------|----|
| 1 | 项目背景..... | 1 |
| 1.1 | 任务来源..... | 1 |
| 1.2 | 工作过程..... | 1 |
| 2 | 方法研究的必要性分析..... | 2 |
| 2.1 | 氨的来源和对环境的影响..... | 2 |
| 2.2 | 相关生态环境标准和环境管理工作的需要..... | 4 |
| 2.3 | 现行监测分析方法存在的问题..... | 8 |
| 3 | 国内外相关分析方法研究..... | 8 |
| 3.1 | 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究..... | 8 |
| 3.2 | 国内相关分析方法研究..... | 11 |
| 3.3 | 文献资料研究..... | 17 |
| 4 | 标准制订的基本原则和技术路线..... | 20 |
| 4.1 | 标准制订的基本原则..... | 20 |
| 4.2 | 适用范围和主要技术内容..... | 21 |
| 4.3 | 标准制订的技术路线..... | 21 |
| 5 | 方法研究报告..... | 22 |
| 5.1 | 研究目标..... | 22 |
| 5.2 | 方法原理..... | 22 |
| 5.3 | 干扰及消除..... | 23 |
| 5.4 | 试剂和材料..... | 27 |
| 5.5 | 仪器和设备..... | 29 |
| 5.6 | 样品..... | 32 |
| 5.7 | 分析步骤..... | 32 |
| 5.8 | 结果计算与表示..... | 33 |
| 5.9 | 实验室内方法特性指标确认..... | 33 |
| 5.10 | 质量保证与质量控制..... | 38 |
| 5.11 | 注意事项..... | 38 |
| 6 | 方法比对..... | 39 |

| | |
|---------------------|----|
| 6.1 方法比对方案..... | 39 |
| 6.2 方法比对过程及结论..... | 39 |
| 7 方法验证..... | 42 |
| 7.1 方法验证实验室的选择..... | 42 |
| 7.2 验证方案..... | 43 |
| 7.3 方法验证过程及结论..... | 44 |
| 8 参考文献..... | 45 |
| 附件 1..... | 48 |
| 方法验证报告..... | 48 |

《固定污染源废气 氨的测定 便携式可调谐激光法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2021年8月,上海市环境科学学会环境监测分会会长单位上海市环境监测中心发起《便携式可调谐激光法测定固定污染源废气中氨的方法研究》的项目提案(即《固定污染源废气氨的测定 便携式可调谐激光法》团体标准),经学会审查,于2021年8月31日正式立项。承担单位为上海市环境监测中心、上海市化工环境保护监测站、优胜仪器(南京)有限公司、上海淳禧应用技术股份有限公司、上海金艺检测技术有限公司和上海市闵行区环境监测站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

本项目任务下达后,上海市环境监测中心牵头成立标准编制组,由长期从事固定污染源废气监测和仪器研发制造的技术人员组成,包括上海环境监测中心及协助单位上海市化工环境保护监测站、优胜仪器(南京)有限公司、上海淳禧应用技术股份有限公司、上海金艺检测技术有限公司和上海市闵行区环境监测站,并明确了各承担单位的分工和职责。

1.2.2 查阅国内外相关标准和文献资料

2021年9月~10月,编制组查阅了国内外固定污染源废气中氨气监测分析的相关方法标准、文献资料、氨气排放控制的大气污染物排放标准及氨气分析仪现状。经国内外相关分析方法标准及固定污染源废气排放标准和政策的研究与分析,参考已发布的氨气的相关方法标准、仪器技术要求及检测方法标准,与固定污染源废气现场监测相关的技术规范,找出当前固定污染源氨气监测技术体系中存在的疑点或难点问题,并确认本方法研究与其他标准之间的相互关系。

1.2.3 开展实验研究,完成标准初稿和开题报告

2021年11月~2022年1月,编制组在文献、现场、仪器厂商调研的基础上,选择了2个品牌的仪器,开展实验室内分析方法的初步研究。2022年2月,编制组根据前期已开展的基础性研究试验以及查阅的相关资料,完成标准草案和开题论证报告,初步确定本标准方法条件试验、方法比对和方法验证工作开展方案。2022年2月24日,上海市环境监测中心组织并召开了本标准的开题会议,与会专家听取了标准编制单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容。2022年4月1日,上海市环境监测中心组织召开标准工作研讨会,编制单位充分沟通讨论,明确标准制订工作实施安排、技术内容试验方案、典型氨气排放企业和6家验证单位。

1.2.4 确认方法特性指标及方法比对

2022年6月~9月,编制组使用有证标准物质和固定污染源实际样品等确认实验室内性

能指标，包括方法检出限、测定下限、精密度和正确度。2022年9月~11月、2023年2月~5月，编制组开展了《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009）、便携式傅里叶红外法（参考 HJ 1240-2021）和本方法的比对，验证方法的可靠性。

1.2.5 开展实验室方法验证

2022年11月15日~16日，6家实验室开展了方法验证工作，通过对氨标准气体进行实验室测试验证和固定污染源实际样品现场测试验证，计算方法检出限、测定下限、精密度、正确度等特性指标。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2022年12月~2023年7月，编制组对方法条件试验、方法比对、方法验证的测试数据汇总，进一步完善标准文本，并按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关要求，编写完成标准征求意见稿和编制说明。

2 方法研究的必要性分析

2.1 氨的来源和对环境的影响

2.1.1 氨的理化性质

氨气（ NH_3 ）是一种无机物，分子量为 17.031，无色气体，有强烈刺激气味（尿味），极易溶于水，水溶液有强烈刺鼻气味，具弱碱性。氨气密度 0.7710 g/L，相对密度 0.5971（空气=1.00）。在常温下加压即可使氨气液化（临界温度 132.4℃，临界压力 11.2 兆帕，即 112.2 大气压），沸点-33.5℃，也易被固化成雪状固体，熔点-77.75℃，溶于水、乙醇和乙醚。氨气在高温时会分解成氮气和氢气，有还原作用，在催化剂存在时可被氧化成一氧化氮，可用于制液氮、氨水、硝酸、铵盐和胺类等。

2.1.2 氨的来源

大气中氨的来源可分为自然源和人为源两大类。从全球氨源排放量估计可以看出，人为源所造成的氨排在总排放中占主导地位。

（1）自然源

自然源主要包括土壤、植被及海洋的释放。虽然地球的大气中几乎 80%都是氮气，但是大部分氮气是无法被植物吸收和利用的。大气中的氮气通过两种自然途径进入生态系统，这两种途径被称之为硝化作用。第一个途径是铵盐和硝酸盐的直接沉积，这些微尘在雨水中以可溶物或微尘的形式进入到土壤中。第二个途径是细菌固氮作用。很多细菌都可以固氮，它们将多余的氨气释放到环境中。还有少量氨来源于海洋。通常海洋接受氨，但有时又释放氨。海洋释放氨是由于以铵离子形式存在的氨在碱性雨水存在下转化成气态的氨。

（2）人为源

人为源主要包括施肥、畜牧业、生物质燃烧、车辆排放、工业生产、废物处理和其他人为活动的排放。

a、畜牧源

畜牧业氨的排放源包括牛猪羊（包括兔）和家禽等。畜禽养殖业中的氨排放主要由动物排泄物释放，包括圈舍饲养、户外放牧、粪便存储处理和后续施肥这4个阶段。据统计，33%的氮存在粪便中，67%的氮存在尿液中。

b、氮肥使用

氮肥使用后，氮以氨的形式释放到大气中，它是大气氨排放的重要来源。在农业方面，大量的铵盐以化肥的形式加入到农田里。当过量的铵盐加入到土壤中时会导致土壤酸化、富养化，改变了植被，并提高了大气层中的氨气含量。研究表明，2001年全球施用的氮肥只有10%~30%最终被农作物利用，大部分通过 NH_3 挥发损失掉。

c、生物质燃烧

我国目前生物质燃烧主要有开放式燃烧与室内燃烧。薪柴的燃烧与秸秆的露天焚烧及其作为燃料燃烧是生物质燃烧中的一部分，同时还包括森林火灾、草原燃烧等。燃烧产生的全部氨每年大约2.1~8.1 t。

d、车辆排放

交通源氨的排放有两个来源，一是来自尾气催化装置消除氮氧化物过程中的二次产物；二是机动车燃料燃烧排放的氨。研究发现未安装尾气催化转化装置与安装尾气催化转化装置的车辆，其氨的排放量差异很大。车辆氨排放还受车辆类型、行驶工况、当地气候等因素影响。

e、工业源

工业源主要包括氮肥生产、合成氨生产、石油加工、炼焦制气等。其中，石油加工中的氨排放主要来自催化裂化过程；炼焦氨排放主要来自装煤时刻和推焦过程。工业生产中的 NH_3 排放主要来源于合成氨和氮肥生产，自生产合成氨的方法发明以来， NH_3 排放快速增加，大约有80%的合成氨用于各种形态的氮肥生产。

f、废物处理

废物处理主要包括废水处理、固废填埋、固废堆肥、固废焚烧和烟气脱硝。城市污水处理厂处理污水、企业对烟气脱硝过程中都会有氨的排放。随着火电、钢铁、水泥、焦化等重点行业全面、大力推进超低排放改造，通过建设脱硝、脱硫工程控制 NO_x 和 SO_2 的排放，采用了大量的氨水和尿素。这些行业烟气排放规模远远大于合成氨和氮肥生产工业。截至2019年底，我国煤电超低排放改造完成 8.9×10^8 kW，超低排放要求 NO_x 排放浓度不高于 50 mg/m^3 ，降低 NO_x 浓度需提高氨氮比，但氨氮比增大氨逃逸量增大，尤其当脱硝率超过90%时，氨逃逸明显加快。此外，在我国超低排放机组SCR脱硝出口氨逃逸超过设计值呈普遍现象。

2.1.3 氨的危害

在工业生产过程中， NH_3 对人类和环境造成的危害主要体现在以下两个方面：

(1) 毒害人体，甚至危及生命。氨可感觉最低浓度为 $5.3 \mu\text{mol/mol}$ ，它对接触的皮肤组织都有腐蚀和刺激作用。 NH_3 经人的呼吸道吸入后或者人的皮肤接触到后，会吸收人体组织中的水分，引起组织蛋白变性，并使组织脂肪皂化，破坏细胞膜结构，引起炎症及相应的呼吸道或皮肤疾病。如果 NH_3 进入人体血液中，会与血红蛋白结合，破坏血液的运氧能力。氨的溶解度极高，所以主要对动物或人体的上呼吸道有刺激和腐蚀作用，减弱人体对疾病的

抵抗力。浓度过高时除腐蚀作用外，还可通过三叉神经末梢的反射作用而引起心脏停搏和呼吸停止。如果较大量的 NH_3 气体与人接触或者被吸收，会麻痹呼吸道纤毛，损害黏膜组织，引起头痛、头晕、咳嗽、呕吐、乏力等，并引起呼吸窘迫，引发肺水肿等症状，发展到后期，甚至会伤害人体的免疫系统，引发心血管疾病直至致人死亡。少量的氨可随汗液、尿或呼吸排出体外。所以碱性物质对组织的损害比酸性物质深而且严重。

(2) 破坏环境，打破生态平衡。氨是大气中唯一的碱性气体，它在大气中的停留时间较短，为小时~天尺度（几小时到 5 天）。 NH_3 也可与酸性气体（ HNO_3 、 H_2SO_4 和硫化氢气体等）发生化学反应形成硝酸铵、硫酸铵等 p-NH_4^+ ， p-NH_4^+ 是大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要成分之一（约占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 10%）。与 NH_3 相比， p-NH_4^+ 在大气中的停留时间会增加到天~周尺度（1~15 天），传输的距离更远、影响的范围也更广，并会引发酸雨、光化学烟雾等危害环境的现象。通常情况下硫酸盐、硝酸盐及铵盐约占 $\text{PM}_{2.5}$ 年均浓度的 30% 左右，但在重污染过程中合计占比超过 50%。 NH_3 在气溶胶成核过程中具有重要作用。氨与二氧化硫、氮氧化物和挥发性有机物 VOCs 反应生成气溶胶颗粒物，是霾污染期间二次粒子的主要成分，从而影响全球辐射平衡，降低空气能见度。此外， NH_3 与铵盐还可以通过干湿沉降的方式从大气进入地表生态系统，是氮沉降的重要前体物。

a、引起水的酸化。酸雨其 pH 值小于 7，大量的酸雨流入江、湖、河流后打破酸碱平衡，引起水质酸化轻则影响鱼、虾类等淡水生物的繁殖，重则导致其大面积的死亡。

b、引起土壤酸化。土壤中微生物的生存条件对环境的酸碱度要求较高，土壤过于酸化，会降低其活性，破坏生态平衡，最后导致土壤贫瘠。

c、腐蚀破坏建筑、植被。由于其 pH 值低，在化学上属于强酸性物质，降落到地面会对建筑物（特别是对钢铁为主要构架的建筑物具有明显的腐蚀性）、植物进行腐蚀，造成严重的后果。

d、降低能见度，影响交通航空业正常运营。光化学烟雾飘散在空气中，如果浓度过高，可使空气的能见度降低，导致交通事故发生，而且严重影响航班起降，甚至造成空难，造成的直接或间接经济损失巨大。

e、氨沉降，过量的氨沉降会造成自然生态系统氮饱和、水体富营养化、土壤酸化和生物多样性下降等一系列环境问题和影响人的身体健康。我国亚热带稻田区域还原性氮的年沉降总量达 $23.1 \text{ kg} (\text{hm}^2 \text{ a})^{-1}$ ，占总氮沉降的 48.7%；而该结果在华北农田区域高达 $61.3 \sim 66.1 \text{ kg} (\text{hm}^2 \text{ a})^{-1}$ ，占总氮沉降的 87% 左右。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

2.2.1 环境管理的需要

氨是一种无色而具有强烈刺激性臭味的气体，但我国 2012 年颁布的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）并没有将氨列入城市区域环境空气的常规监测中。目前，对于环境空气中氨限值的评价标准有国家职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素》（GBZ 2.1-2019），规定时间加权平均容许浓度为 20 mg/m^3 ，短间接接触容许浓度为 30 mg/m^3 。

2018 年《中华人民共和国大气污染防治法》中提出“推行区域大气污染联合防治，对颗

颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、挥发性有机物、氨等大气污染物和温室气体实施协同控制”，对氨的控制提出了要求。《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十四个五年规划和二〇三五年远景目标的建议》中指出要实施 PM_{2.5} 和臭氧污染协同防控，进一步提升空气质量。国家生态环境部于 2021 年 2 月提出“十四五”期间 PM_{2.5} 同比再下降 10% 的要求。2021 年 8 月上海市人民政府发布《上海市生态环境保护“十四五”规划》中明确提出：到 2025 年，PM_{2.5} 年均浓度稳定控制在 35 微克/立方米以下，同时为响应国家绿色低碳发展政策要求，农田化肥施用量和农药使用量分别下降 9% 和 10%。而农田化肥施用量是大气氨排放的重要来源。此外，NH₃ 能与空气中的酸性气体反应生成硫酸铵、硝酸铵等二次无机气溶胶，是 PM_{2.5} 的重要前体物，在轻度污染的天气中，这两种铵盐的浓度总量会占到 PM_{2.5} 的 30%；在重度污染天气中，这两者的浓度含量会超过 60%，对雾霾的形成有重要的影响。

从 2006 年至今，中国每年排放的氨气总量大概为 1000 万吨，超过了欧洲和美国排放量的总和。在过去的二十多年时间内，中国一直是全球最大的氨排放国家，2013 年的排放量比印度、欧洲、美国的排放量总和还多。研究发现在美国东部，当氨气排放量减少 10% 时，PM_{2.5} 在夏季降低 1.4%，在冬季降低 5.7%；减少氨气排放物通常也比控制 SO₂ 和 NO₂ 更经济。因此，在 PM_{2.5} 减排和“碳达峰、碳中和”的压力下，加强氨的排放控制不仅能制约农田化肥的施用量，减少 NH₃ 排放，还是制约铵盐生成的可靠手段，从而抑制酸性气体向 PM_{2.5} 的转化，减少雾霾发生，降低污染程度。

2.2.2 污染物排放标准和排污许可工作要求

(1) 污染物排放标准对氨的控制要求

对于污染源氨排放要求，国家大气污染物综合排放标准、地方大气污染物综合排放标准和行业污染物排放标准均对其排放浓度限值进行规定，所涉及的污染物排放标准和浓度限值见错误!未找到引用源。。

表1 国内污染物排放标准对氨浓度的限值要求

| 序号 | 标准名称 | 标准号 | 排气筒高度 (m) | 排放量 (kg/h) |
|----|-------------------|---------------|----------------------------------|------------|
| 1 | 恶臭污染物排放标准 | GB 14554-93 | 15 | 4.9 |
| | | | 20 | 8.7 |
| | | | 25 | 14 |
| | | | 30 | 20 |
| | | | 35 | 27 |
| | | | 40 | 35 |
| 2 | 恶臭污染物排放标准 (征求意见稿) | GB 14554-201X | 60 | 75 |
| | | | 15 | 0.6 |
| | | | 20 | 1.0 |
| | | | ≥30 | 3.5 |
| 序号 | 标准名称 | 标准号 | 污染物排放浓度极值区间 (mg/m ³) | |

| | | | 特别排放源 | 新建源 | 现有源 |
|----|--------------------------|-----------------|---|-----|-----|
| 1 | 橡胶制品工业污染物排放标准 | GB 27632-2011 | / | 10 | 30 |
| 2 | 炼焦化学工业污染物排放标准 | GB 16171-2012 | 10 | 30 | 60 |
| 3 | 炼焦化学工业污染物排放标准 (征求意见稿) | GB 16171-20XX | 8(焦炉烟囱)/20(脱硫再生装置、硫铵 结晶干燥、生产废水处理设施等) | | |
| 4 | 水泥工业大气污染物排放标准 | GB 4915-2013 | 8 | 10 | |
| 5 | 合成树脂工业污染物排放标准 | GB 31572-2015 | 20 | 30 | |
| 6 | 无机化学工业污染物排放标准 | GB 31573-2015 | 10 | 20 | |
| 7 | 制药工业大气污染物排放标准 | GB 37823-2019 | 20 | 30 | |
| 8 | 农药制造工业大气污染物排放 标准 | GB 39727-2020 | 30 | | |
| 9 | 上海市城镇污水处理厂大气污 染物排放标准 | DB 31/982-2016 | 30 | | |
| 10 | 上海市恶臭(异味)污染物排 放标准 | DB 31/1025-2016 | 30 | | |
| 11 | 江苏省半导体行业污染物排放 标准 | DB 32/3747-2020 | 10 | | |
| 12 | 河南省水泥工业大气污染物排 放标准 | DB 41/1953-2020 | 8 | | |
| 13 | 河南省炼焦化学工业大气污染 物排放标准 | DB 41/1955-2020 | 8(焦炉烟囱)/10(脱硫再生装置、硫铵 结晶干燥、酚氰废水储存处理设施等) | | |
| 14 | 河南省铝工业污染物排放标准 | DB 41/1952-2020 | 8 | | |
| 15 | 河南省工业炉窑大气污染物排 放标准 | DB 41/1066-2020 | 8 | | |

(2) 监督性监测和自行监测的需要

监督性监测和自行监测是进行生态环境管理的主要手段,为生态环境管理提供数据支撑。大气污染物排放标准规定了氨的控制要求、监测和监督管理要求。除**错误!未找到引用源。**中整理的限值要求外,对于有氨排放的企业,要求排放氨的排气筒高度不低于 15 m(因安全考虑或有特殊工艺要求的除外,具体高度以及与周围建筑物的相对高度关系应根据环境影响评价文件确定)。

排污许可证申请与核发技术规范中的自行监测中,对污染源排放氨的监测点位、最低监测频次有明确要求。部分行业的排污许可证申请与核发技术规范对氨的监测要求见**错误!未找到引用源。**。

表2 自行监测中对氨监测点位和监测频次的要求

| 标准名称 | 类型 | 产污环节 | 监测点位 | 最低监测频次 | 监测因子 |
|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------|--------------------------|------|
| 排污许可证申请与核发技术规范 电子工业 HJ 1031-2019 | 半导体分立器件、集成电路、半导体照明器件、光电子器件及其他电子器件 | 酸洗、碱洗、化学气相沉积、干法刻蚀、引脚电镀 | 碱性废气处理系统排放口 | 重点管理排口: 半年 简化管理排口: 每年 | 氨 |
| | 显示器件 | 化学气相沉积、湿法刻蚀 | 碱性废气处理系统排放口 | 重点管理排口: 半年 简化管理排口: 每年 | 氨 |

| 标准名称 | 类型 | 产污环节 | 监测点位 | 最低监测频次 | 监测因子 | |
|--|-------------------------------|----------------|--------------------|------------------------|------------------------|----------|
| | 电子电路 | 镀铜/镀锡、退锡、沉铜、蚀刻 | 碱性废气处理系统排放口 | 重点管理排口：半年 简化管理排口：每年 | 氨 | |
| 排污许可证申请与核发技术规范 水泥工业 HJ 847-2017 | 熟料生产、水泥粉磨、协同处置 | 水泥窑及窑尾余热利用 | 水泥窑及窑尾余热利用排气筒 | 季度 | 氨、氟化物、汞及其化合物 | |
| | 固体废物储存、预处理 | | 固体废物储存、预处理设施排气筒 | 半年 | 臭气浓度、硫化氢、氨、颗粒物 | |
| 排污许可证申请与核发技术规范 炼焦化学工业 HJ 854-2017 | 脱硫再生塔 | | 洗净塔排放口 | 半年 | 氨、硫化氢 | |
| | 硫铵结晶干燥 | | 除尘器排放口 | 半年 | 氨 | |
| 排污许可证申请与核发技术规范 橡胶和塑料制品工业 HJ 1122-2020 | 日用及医用橡胶制品制造 | | 配料废气排放口 | 半年 | 氨、臭气浓度、恶臭特征污染物 | |
| | | | 浸渍废气排放口 | 季度 | | |
| 排污许可证申请与核发技术规范 汽车制造业 HJ 971-2018 | 汽车发动机生产、改装汽车、汽车零部件及配件、挂车、半挂零件 | 热处理 | 热处理工艺废气排放口 | 每年 | 氰化氢、氨、氯化氢、硫酸雾 | |
| 排污许可证申请与核发技术规范 化肥工业-氮肥 HJ 864.1-2017 | 固定床常压煤气化工艺 | 原料气制备 | 造气废水沉淀池废气收集处理设施排气筒 | 季度 | 氨、硫化氢、酚类、氰化氢、非甲烷总烃 | |
| | | | 造气炉放空管 | 放空期间 | 颗粒物、氨、硫化氢、非甲烷总烃、苯并(a)芘 | |
| | | 原料气净化 | 脱碳气提塔排气筒 | 季度 | 硫化氢、氨、非甲烷总烃 | |
| | 以焦炉气为原料，部分转化法 | 原料气制备 | 脱硫再生槽废气排口 | 月 | 硫化氢、氨 | |
| | 尿素 | | | 放空气洗涤塔排气筒 | 季度 | 氨 |
| | | | | 造粒塔或造粒机排气筒 | 季度 | 颗粒物、氨、甲醛 |
| | 硝酸铵 | | | 造粒塔排气筒 | 季度 | 颗粒物、氨 |
| | 公用工程 | | | 污水处理厂废气收集处理设施排气筒 | 半年 | 氨、硫化氢、酚类 |
| 排污许可证申请与核发技术规范 稀有稀土金属冶炼 HJ 1125-2020 | 钨精矿 | 解吸槽、除钼槽 | 生产设施排气筒 | 半年 | 氨、硫化氢 | |
| | | 浓缩结晶器、蒸发结晶槽 | 生产设施排气筒 | 月 | 颗粒物、氨 | |
| | 仲钨酸铵 | 煅烧炉 | 煅烧炉排气筒 | 月 | 氨 | |

| 标准名称 | 类型 | 产污环节 | 监测点位 | 最低监测频次 | 监测因子 |
|---|--------|---------------------|------------------|--------|-------|
| 排污许可证申请与核发技术规范 废弃资源加工工业 HJ 1034-2019 | 废矿物油加工 | 分子蒸馏、薄膜蒸发、减压蒸馏、加氢精制 | 装置排气筒（引入加热炉燃烧除外） | 季度 | 硫化氢、氨 |
| 排污许可证申请与核发技术规范 无机化学工业 HJ 1035-2019 | 纯碱 | 碳化塔、蒸氨塔、过滤机 | 污染物处理设施排放口 | 季度 | 氨 |

2.3 现行监测分析方法存在的问题

目前，国内关于固定污染源废气中的氨的测定方法主要为《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009），通过纳氏试剂与处于游离状态的 NH_4^+ 和 NH_3 相互作用形成浅红棕色络合物，该络合物的光吸收作用与其氨氮含量成正比，以此来确定氨的浓度。此方法由于其显色剂有毒，因此容易对人体产生危害、污染环境。此外，经调研纳氏试剂测定氨时还会遇到以下 4 方面的问题：

（1）试剂的影响。影响实验的试剂主要是 $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 HgCl_2 ，不合格酒石酸钾钠会导致实验空白值高和引起实际水样浑浊，影响测定。

（2）反应条件，如温度、时间、pH、水体中溶解态无机物或有机物、试剂空白高、实验用水氨含量高以及滤纸含有一定铵盐以及不溶态悬浮物对纳氏试剂光度法测定氨氮均有干扰。

（3）测试周期长，从取样到进行测试分析，一般为 3 小时左右，不适用于现场比对监测，及现场监控执法。

（4）监测数据普遍偏低：采样过程及预处理是制约氨排放手工监测结果准确性的关键因素，因为氨气是碱性气体，低温下容易与烟气中的酸性气体，如二氧化硫、氮氧化物发生中和反应生成铵盐，铵盐在烟气中往往以可凝结颗粒物（CPM）形态存在，既难以被过滤装置捕集，也容易穿透稀硫酸吸收液。另外，铵盐容易结晶吸附在采样探杆及伴热管内表面，导致氨测试结果偏低。

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

3.1.1 国外相关环境监测分析方法的特点、应用情况

项目组对国际标准化组织、美国、韩国、法国和日本等主要国家地区已经颁布实施的固定污染源废气中氨的测定方法进行了收集和研究，经梳理共有以下 5 项，其中 4 项为采样分析方法，1 项为在线分析方法，详见**错误!未找到引用源。**

（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》。

表3 国外固定污染源废气氨监测的方法标准汇总

| 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的相关性能特点与要求、测试步骤、质量保证与质量控制、测试报告等 | 抽取式: 化学发光法、非分散紫外吸收法、傅里叶变换红外光谱法、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 1~2 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 。 |

目前，国外对于固定污染源氨测定普遍采用的是吸收液吸收 NH_3 的手工采集，实验室内分析的方法包括分光光度法、离子选择电极法和离子色谱法。

ISO 21877-2019 适用于工业废气中氨的测定手工采集，通常条件下，测量范围为 $8 \text{ mg/m}^3 \sim 65 \text{ mg/m}^3$ 。如果废气管道内存在液滴，则需要等速取样，否则非等速取样。等速取样，装有采样嘴，采样管需加热并在其后端装一个可加热的滤膜夹，整体需加热，避免分离的气体样品冷凝沉积在滤膜夹上，滤膜夹后有两路气，一路气直接进入泵，另一路气串联两级吸收装置。非等速取样，无需接入采样嘴，采样管和滤膜夹需加热，滤膜夹后只需一路气串联两级吸收装置。对于采集的样品，实验室分析方法可选择分光光度法、连续流动分析法（CFA）、离子色谱法进行样品中氨浓度分析。

ISO 17179-2016 规定了固定污染源排放废气中氨浓度的在线监测方法，包括两种在线监测系统，一种是抽取式监测系统，方法为化学发光法、非分散紫外吸收法、傅里叶变换红外光谱法、非分散红外吸收法，一种是原位式在线监测系统，方法为可调谐激光光谱法。抽取式监测系统由取样管、加热系统、分析系统、抽气泵等部分组成，其中化学发光法是基于氮氧化物差分的技术，在烟气中的氨进入 NO/NO_x 分析器之前，氨转化为 NO 或者 N_2 ，在总的 NO_x 的分析中，氨的浓度通过差值计算出来。非分散紫外吸收法是将烟气中的氨转换成 NO ，在通过非分散紫外光谱分析器定量分析得到氨的浓度。傅里叶变换红外光谱法和非分散红外吸收法，是选用大概 1000cm^{-1} 的光谱，利用红外光谱分析器对气体成分中氨进行定量分析。原位式监测系统分为管道对穿测量和单点测量两种测模式，管道对穿测量是由按照在管道同一平面的一个发射器和一个接收器组成；单点测量是由一个探管和收发器组成；分析方法都为可调谐激光光谱法，管道内气体通过可调谐激光分析器定量分析氨浓度。

US EPA CTM-027 是针对固定源烟气中氨的测定标准方法：烟气等速采样经过烟道内过滤的滤膜，经采样枪和管路进入装有二级或三级稀硫酸溶液的吸收瓶，其中的 NH_3 被吸收液所捕集，将吸收瓶中的吸收液及过滤器至吸收瓶之间管路内壁冲洗液合并定容，使用离子色谱法分析吸收液中 NH_4^+ 浓度，从而根据采气体积得到烟气中 NH_3 的浓度。但该方法不适用于烟气中含有液滴或水汽饱和的情况，对于目前我国各行业实施的超低排放而言，只适用于除尘器之前未饱和和烟气中 NH_3 的测定，对于湿法/半干法脱硫后，高含湿量且存在液滴的烟气无法适用。

NF X43-303-2011 是一种用于测量固定污染源废气中存在的氨浓度的手动方法。提出了两种分析技术：离子色谱法和分光光度法。本方法适用于在正常压力和温度条件下或存在颗粒物且其 NH_3 浓度可在 0.1 mg/m^3 和 200 mg/m^3 之间排放废气。对于采集 0.1 m^3 体积的样品，该方法的检测限为 0.1 mg/m^3 。

JIS K 2009 中规定，烟气恒流采样（ $1 \text{ L/min} \sim 2 \text{ L/min}$ ）经过滤介质，通过加热（ 120°C ）采样枪（防止水汽凝结），进入两级装有硼酸溶液的吸收液，将吸收液和吸收瓶洗液定容后，使用靛酚蓝分光光度法或离子色谱法分析 NH_4^+ 浓度。该标准中说明了当烟气中存在超过 NH_3 含量 100 倍的 NO_x 、数十倍的有机胺、10 倍的 SO_2 、等量的 H_2S 时，靛酚蓝分光光度法的测定结果会受到影响。另外，该标准在附录中介绍了烟气中 NH_3 测定的离子选择电极法和消除硫氧化物干扰（ H_2O_2 吸收液吸收烟气后加入 NaOH ，与 NH_4^+ 反应，再吹脱出生成的 NH_3 用硼酸溶液吸收）的采样分析方法，这两种方法均能降低烟气中硫氧化物对测试结

果的干扰。该标准只适用于未饱和烟气中 NH_3 的测定，由于不同行业烟气的特性（ NO_x 、 SO_2 等干扰），对烟气中 NH_3 的测定存在诸多限制，而在超低排放下湿法/半干法脱硫后，烟气过饱和且含有液滴则不适用。

3.1.2 国外相关环境监测分析方法的发展趋势

国外关于固定污染源废气氨的测定大部分都是手工采集分析，包括美国、法国、日本、等地区都还延续着传统的手工方法，仪器法标准比较少，便携式激光法国外更是鲜有涉及，目前，国际上有ISO 17179-2016标准涉及仪器法在线连续监测固定污染源废气中的 NH_3 浓度。ISO 17179-2016标准是各种仪器法的汇总标准，包括化学发光法、非分散紫外吸收法、傅里叶变换红外光谱法、非分散红外吸收法、可调谐激光光谱法，主要关注于固定式的氨逃逸监测，没有考虑便携性。

3.1.3 与本方法标准的关系

编制组未查询到国外关于便携式可调谐激光法测定固定污染源废气中氨的方法标准，涉及到国际化标准组织的 ISO 17179-2016 标准附录 C 原位式激光法连续测定氨的浓度，包括管道对穿测量和单点测量，其中单点测量的测量系统结构、零点校准、量程校准，可供本方法研究参考。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内固定污染源氨分析方法的特点及应用情况

国内关于固定污染源废气中的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）、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，详见**错误!未找到引用源。**。

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 $10 \mu\text{g}/10\text{mL}$ ，当吸收液的体积为 50 mL ，采气为 10 L 时，氨的检出限为 $0.25 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，测定上限为 $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

相比于手工监测方法，暂无仪器法方法标准。其中 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，采样方式有吸入式和扩散式两种，使用方式分为固定式和便携式。DL/T 1916-2018 标准适用于火电厂烟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。

2021 年 4 月，河南省生态环境局发布的《固定污染源废气 氨排放连续监测技术规范（征求意见稿）》，规定了固定污染源废气排放连续监测系统中的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；适用于固定污染源废气中氨排放连续监测系统的建设、运行和管理。就 NH_3 -CEMS（连续烟气监测系统）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,河南省安装的固定式 NH₃-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。

表4 国内固定污染源废气氨监测的方法标准汇总

| 标准号 | 标准名称 | 适用范围 | 分析方法 | 采样方法 | 测定范围 |
|----------------|--|--|---|---|---|
| HJ 533-2009 | 环境空气和废气氨的测定 纳氏试剂分光光度法 (代替 GB/T 14668-93) | 适用于环境空气中氨的测定,也适用于制药、化工、炼焦等工业废气中氨的测定 | 纳氏试剂分光光度法 | 加热采样探杆或直接采样,采样流量 0.5~1L/min,玻板或大气冲击式吸收管 (50mL) 一级吸收,采样时常视具体情况而定 | 采气量 10 L 时,检出限 0.25 mg/m ³ 测定下限为 1 mg/m ³ ,测定上限为 20 mg/m ³ |
| GB/T 14669-93 | 空气质量 氨的测定 离子选择电极法 | 适用于测定空气和工业废气中的氨。 | 离子选择电极法 | 直接采样,采样流量 1 L/min,一级吸收,采样时长 60 min。 | 最低检测浓度 0.014 mg/m ³ |
| DL/T 260-2012 | 燃煤电厂烟气脱硝装置性能验收试验规范 | 适用于燃煤电厂烟气脱硝装置性能验收试验 | 靛酚蓝分光光度法 | 加热采样探杆,采样流量 5~8 L/min,两级吸收,采样时长 40 min | / |
| DL/T 1916-2018 | 便携式烟气逃逸氨测量系统技术要求 | 适用于燃煤电厂烟气脱硝装置性能验收试验 | TDLAS 激光光谱法 | 加热采样探杆和伴热管不低于 220 °C,伴热管长度不低于 3.5 m,采样流量 2~5 L/min | / |
| JJG 1105-2015 | 氨气检测仪 | 本规程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(以下简称分析仪和报警器,统称仪器)的首次检定、后续检定和使用中的检查 | 仪器的检测原理有电化学、红外声光、非色散红外、化学发光、紫外等。仪器一般由传感器气室、采样元件、电子电路、显示器等组成 | 采样方式有吸入式和扩散式两种,使用方式分为固定式和便携式 | 0~50 μmol/mol; 50~1000 μmol/mol |
| DB41/T | 固定污染源废气氨排放连续监测技术规范 (征求意见稿) | 适用于固定污染源废气中氨排放连续监测系统的建设、运行和管理 | 近红外 TDLAS 法 | 直接采样 | / |

3.2.2 固定污染源废气相关采样和分析设备现状

目前可适用于手工比对分析的便携式氨分析技术包括:1、傅里叶红外 (FTIR);2、定电位点解法 (电化学法);3、光离子化检测器 (PID);4、紫外差分 (DOAS);5、激光诱导荧光法;6、光声光谱法;7、中红外 TDLAS;8、近红外 TDLAS。**错误!未找到引用源。**是对现有技术的简单描述和评价。

表5 适用于氨手工比对分析的便携式氨分析技术比较

| 方法 | 取样方式 | 监测机理 | 数据稳定性 | 校准 | 实时性 | 气室加热温度 °C | 优点 | 缺点 | 代表公司及型号 | 成本 | 便携性 |
|---------------|------------|--|-------|-------------------|-----|-----------|-----------------------------------|---|----------------|----|----------|
| 傅里叶红外 (FTIR) | 高温抽取 180°C | 结合了红外光谱原理、迈克尔逊干涉技术与傅里叶变换数学方法,光源发出的光经过分束与复合,形成干涉图,干涉图包含了光源的频谱和强度信息,干涉光穿过样品池后携带有样品吸收信息,到达探测器,通过傅里叶变换的方法对信号进行处理,得到吸收光谱图,从而获得样品信息 | 较稳定 | 出厂设定,无需校准,需定期水分标定 | 较好 | 180 | 具有高通光量、低噪声、高精度。全光谱数据,可实现多种物质的同时监测 | 扫描速度慢,测量易受水和 CO ₂ 干扰,设备庞大,价格昂贵,可移动设备,不方便携带 | Gasmet DX-4000 | 高 | 约 2*15kg |
| 定电位点解法(电化学) | 常温抽取测量 | 氨气传感器采用的是三电极电化学的测量方式,是在二电极传感器的基础上,通过接入外部稳压电路,并加入参考电极以稳定感应电极电动势。如此,即使负电极持续极化也不会对感应电极产生任何影响 | 一般 | 需定期校准 | 较好 | 常温 | 技术成熟,携带方便,操作方便,响应时间快 | 测试精度低,易受湿度和其它气体干扰,不适用于污染源的氨逃逸监测 | 众多 | 低 | 好 |
| 光离子化检测器 (PID) | 常温抽取测量 | PID(Photoionization Detector)使用一个紫外光源将有机物分子电离成可被检测器检测到的正负离子(离子化),检测器捕捉到离子化了的气体的正负电荷并将其转化为电流信号,从而实现气体浓度的测量。PID 可以检测 30 多种挥发性有机物(VOCs)以及少数几种无机气,包括氨和胺类 | 一般 | 无需校准 | 较好 | 常温 | 技术成熟,携带方便,操作方便,响应时间快 | 测试精度低,易受湿度干扰,不适用于污染源的氨逃逸监测 | 众多 | 低 | 好 |
| 紫外差分 (DOAS) | 高温抽取 180°C | 利用气体分子在紫外波段的窄带吸收特性反演气体浓度信息 | 一般 | 定期校准 | 好 | 180 | 技术成熟,能够实现包含氮氧化物、二氧化硫和氨气在内的多组分同时测定 | 对光源的稳定性要求高,温度对测试结果影响较大,存在气体的相互干扰 | 众多 | 较低 | 好 |

| | | | | | | | | | | | |
|--------------|---------------|---|-----|-----------|----|-----|-----------------------|-------------------------------|---|----|----|
| 激光诱导 荧光法 | 不详 | 利用待测物质的原子以及分子在被激发后会发射光子来进行探测的光谱方法,根据测量激光光束的荧光光子数随激光频率的变化来直接测量被吸收的光子数,进而定量分析 | 稳定 | 无需校准 | 好 | 不详 | 测量速度快,检测灵敏度极高 | 技术成熟度较低,市场没有成熟应用 | 不详 | 不详 | 不详 |
| 光声光谱 法 | 不详 | 一种基于光声效应的光谱技术,通过检测气体吸收光能后产生的声音来测量气体的浓度 | 较稳定 | 定期校准 | 较好 | 不详 | 检测灵敏度高、检测波长范围宽、抗干扰能力强 | 价格昂贵,体积庞大,结构复杂,市场上没有成熟应用 | 芬兰干涉 GASERA ONE | 较高 | 不详 |
| 中红外 TDLAS | 高温抽取 | 采用 QCL 中红外激光器,利用激光器的超窄线宽,选择氨分子在中红外波段的吸收谱线,获得吸收强度,反演氨气的浓度信息 | 稳定 | 出厂设定,无需校准 | 好 | 180 | 测量精度高、响应速度快、抗干扰性强 | 价格昂贵,对激光器的温度控制要求较高,市场上没有成熟应用 | 海尔欣光电 LGM-1600 | 高 | 较好 |
| 近红外 TDLAS | 高温 220°C抽取 | 光源采用近红外波段波长调谐的半导体激光器,通过改变注入电流扫描氨气的吸收谱线,获得吸收强度,反演氨气的浓度信息 | 稳定 | 出厂设定,无需校准 | 好 | 220 | 测量精度高、响应速度快、抗干扰性强 | 对激光器的温度控制要求较高,市场上有成熟应用,且有电力标准 | 上海淳禧 PreGASS-3500 南京优胜 M-NH ₃ 等 | 中等 | 较好 |

目前，我国环境生态环境监测技术正处于快速发展阶段，固定污染源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便是一种用于固定污染源废气中氨现场监测分析的新型气体分析仪，可调谐激光法分析氨系统是基于通过对气体的特征吸收光谱来测定气体成分浓度。将气体吸收谱线按波长展开，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，包涵吸收谱线。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、烟气温度和压力波动等因素影响，抗干扰能力强。系统经过定期进行校准后，可消除烟道内烟尘浓度、烟道振动、烟气温度和压力波动等因素影响，有效保证测量精度。

国家质量监督检验检疫总局 2010 年发布了《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）TDLAS 激光光谱法，该标准和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 NH₃ 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，结果见**错误!未找到引用源。**。

表6 氨浓度分析方法适用性对比表

| 对比指标 | 手工化学法 | 激光抽取测量法 |
|----------------|---|---|
| 最佳性能指标 | 1、检出限低； 2、准确度高； 3、无重复性。 | 1、检出限低； 2、准确度高； 3、重复性好。 |
| 预处理 | 手工取样。 | 1、高温抽取+全程伴热； 2、多级过滤，高效除尘，样气纯净度高。 |
| 环境适应性 | 1、不受水分、温度、压力变化影响； 2、不受振动影响； 3、离线测定实时性差； | 1、不受水分、温度、压力变化影响； 2、不受振动影响； 3、在线测定。 |
| 干扰因素 | 1、取样抽取吸附失真； 2、实验室条件。 | 取样抽取吸附失真。 |
| 最佳应用工况 | 1、煤质、负荷稳定； 2、工况变化小。 | 适用复杂工况。 |
| 数据稳定性 | 采取先抽取后测量的方法，数据稳定性高。 | 采取先抽取后测量的方法，数据稳定性高。 |
| 灵敏度 | 灵敏度高，但受氨的催化转化效率影响。 | 采用 TDLAS+多光程反射技术，大大增加灵敏度。 |
| 可靠性及维护量 | 实验室设备复杂。 | 由于系统采用多级过滤，且使用完毕进行吹扫，系统可靠性高，维护量小。 |
| 超低排放监测中主要遇到的问题 | 1、实时性差； 2、实验室设备复杂，对人员要求高。 | 取样抽取吸附失真。 |
| 超低排放监测应用适应度 | 比较不适合。 | 比较适合。 |

从**错误!未找到引用源。**和**错误!未找到引用源。**可以看出，在各个行业超低排放大规模采用后，手工化学法便携式监测仪器由于实时性差已越来越不适应于超低排放实时监测的需要，而基于TDLAS技术的激光直接测量便携式氨表由于对光复杂、工况适应能力差、测量结果的准确性无法溯源、系统长时间工作的稳定性和可靠性差、维护量大等突出问题，已逐渐退出市场，在向激光抽取测量法方向靠拢。

激光抽取法测量仪器工况适应能力强、稳定性好，但对预处理要求高，在取样过程中如果温度未控制好可能产生吸附失真。因此，现阶段我国超低排放便携式氨浓度监测仪器存在的主要问题为：




1) 测量结果受环境变化影响：便携式仪器测量极易环境变化的影响，影响因素较多，如环境温度、大气压力变化等。

2) 取样抽取吸附失真，对预处理要求高：激光抽取法的便携式微量氨测量仪器将烟气抽出过滤预处理后再进行测量，具有抽取过滤稳定性好的优点，但取样过程中如果温度未控制好，极易产生吸附失真，需要真正做到全程高温伴热，对预处理要求很高。

目前国内便携式激光抽取仪的仪器制造技术已趋于成熟，仪器设备已具有一定规模，主要品牌有南京优胜、大方科技、杜克泰克、上海淳禧、海尔欣等，详见**错误!未找到引用源。**。

表7 便携式激光抽取仪产品简介

| 序号 | 品牌和型号 | 产品特点 | 图示 |
|----|---|--|---|
| 1 | 南京优胜 RCP-1-NH ₃ -H ₂ O | <ul style="list-style-type: none"> a、烟气采样、检测一体式设计； b、整根探杆插入烟道，探杆温度和烟气温度一致，氨气检测没有 ABS（硫酸氢铵）结晶问题； c、探杆密封，前端可安装不同长度延长杆，检测烟道不同深度的氨； d、无需用户定期标定检测氨的同时检测烟气中水含量，小巧、坚固、便携式设计，移动电源供电。 e、专利技术的多次反射高温检测池，真正实现 0.1 μmol/mol 检测精度。 |  |
| 2 | 大方科技 | <ul style="list-style-type: none"> a、采用可调谐半导体激光光谱技术，不受背景气体、粉尘等因素干扰，实现快速、准确测量； b、国内首先实现多次反射技术，光程可达 30 米，地提高测量精度和检测下限； c、系统无漂移，避免了定期校正需要； d、全程高温伴热，避免氨气吸附损失； e、用多次反射样气室，极大地提高测量精度系统采用多次反射测量池技术，光程可达 20 米，极大地提高了测量精度。 |  |
| 3 | 上海淳禧 PreGASS-3500 | <ul style="list-style-type: none"> a、采用可调谐半导体激光吸收光谱技术（TDLAS），不受其他气体的干扰，检测精度高； b、全程 220 °C 高温伴热，气路无冷点，避免样气损失； c、集成压力传感器，可实现便捷、快速的气路检漏功能； d、可根据现场工况及需求，手动调节采样流 |  |

| 序号 | 品牌和型号 | 产品特点 | 图示 |
|----|-------------------------------------|---|--|
| | | 量。 | |
| 4 | 杜克泰克 EDK 6900 | a、超高灵敏度、功能安全、持续状态报告； b、低功耗、低成本方案（无耗材、备品备件、无需再标定）； c、友好的人机界面、数据存储与日志； d、可扩展的多点采样系统\零点&量程程校正； e、传感器状态自检。 |  |
| 5 | 青岛明华 MH3012 | a、适用于固定污染源废气中浓度低于100mg/m ³ 的氨气的测定； b、采样过程全程加热，可以适应高湿等工况； c、仪器结构紧凑、造型美观、便于携带，具有测量精度高； d、分辨率 0.01mg/m ³ 、伴热温度 220℃。 |  |
| 6 | 海尔欣 HPLGM1600-NH ₃ -P | a、抗干扰、精度高、响应时间小于 10 s； b、NH ₃ : 0~20/50/100/200 μmol/mol、线性误差小于±1%F.S.、零点漂移小于±1%F.S./6 个月； c、跨度漂移小于±2%F.S./6 个月； d、预热时间小于 30 min。 |  |

3.2.3 与本方法研究的关系

目前国内外关于固定污染源 NH₃ 的测定方法，没有一个能够完全适用于中国各行业超低排放工况下烟气中 NH₃ 的测试，各标准均存在比较多的限制和不适用性。在电力、钢铁、焦化、水泥等行业全面推进超低排放下，NH₃ 排放的危害性逐渐凸显出来。在各个行业超低排放大规模采用后，手工化学法便携式监测仪器由于实时性差已越来越不适应于超低排放实时监测的需要，而基于 TDLAS 技术的激光直接测量氨表由于对光复杂、工况适应能力差等突出问题，已逐渐退出市场，随着国内仪器生产便携式激光抽取测量仪器技术的发展逐渐成熟，固定污染源氨的监测正在向便携式激光抽取测量法测量的方向靠拢。

综上所述，国内亟需制订针对超低排放烟气合适的 NH₃ 便携式手工比对测试仪器方法标准。为了满足固定污染源超低排放烟气中 NH₃ 手工比对仪器测定的现实需求，满足环境监督、监管部门对 NH₃ 依法管控的管理需求，本方法的研究也是《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）的进一步补充。

3.3 文献资料研究

（1）国内文献资料中关于固定污染源废气中氨分析进展

通过对文献资料的收集分析，国内各高校、科研院所和生态环境监测机构等也广泛开展了有关固定污染源废气氨的分析方法的研究，分析方法技术种类较多，且包含了便携式、传感器和实验室方法 3 方面的检测分析。这些分析技术中研究最多的是可调谐半导体激光吸收光谱技术，但该技术研究应用的对象主要还是针对 SCR/SNCR 脱硝烟气氨逃逸检测及其在线实时监测，对便携式 TDLAS 氨表适用于排放口检测用的研究还相对较少。相关研究情况见**错误!未找到引用源。**。

表8 固定污染源氨气测定的相关研究报道

| 作者 | 测定方法 | 性能指标/研究结论 | 应用 |
|-----|------------------------------|--|---------------|
| 王彪 | 可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS) | 系统的检测下限为 8 g/m^3 ，在 NH_3 浓度 $100 \sim 1000 \text{ g/m}^3$ 范围内，系统的检测精度 $0.81\% \sim 5.30\%$ 之间，对浓度为 500 g/m^3 的 NH_3 样品进行了时长 10 h 的稳定度观测实验，检测数据波动小于 $\pm 5.72\%$ ，表征了系统良好的稳定度 | 在线监测系统 |
| 李龙 | 可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS) | $50 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ 的 NH_3 在不同温度下的最大检测相对误差为 -5.5% | 在线监测系统 |
| 张增福 | 抽取式可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS) | 氨浓度最高误差为 5.1% ，极大地提高了测量的精度 | 逃逸氨的抽取式在线监测 |
| 温强 | 直插式可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS) | 测量系统精度可达化 $0.1 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ | 逃逸氨污染源在线监测 |
| 宜清正 | 可调谐半导体激光吸收光谱技术 | 对比手工法，进行了实验室和现场测试。结果表明，便携式氨表在高温、低温的脱硝工况下运行稳 | 便携式脱硝氨逃逸监测 |
| 鹿洪飞 | 近红外 VCSEL 型 TDLAS 技术 | 方法检测下限为 $8 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ ， NH_3 检测系统最大绝对误差为 $8.3 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ ，最大相对误差为 6.80% 。在 $100 \sim 1000 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ 范围内，系统的检测准确度为 $0.83\% \sim 6.80\%$ 之间 | 在线监测系统 |
| 任姣 | 可调谐红外激光吸收光谱法 | 二次谐波信号与氨气浓度之间的数值关系较线性，其线性拟合系数为 $R=0.9993$ | 电厂脱硝过程中的氨逃逸测量 |
| 成俊娜 | STM32-可调谐二极管激光光谱吸收技术 (TDLAS) | 这种基于 STM32 的氨气检测系统，响应时间最大为 32 s，线性误差在 $\pm 3\%$ 以内，可以实现对微量氨气进行快速精确的检测 | / |
| 郭珉 | 光纤麦克风增强型光声光谱技术 | PAS 气体检测系统对 $0 \text{ }\mu\text{mol/mol} \sim 20 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ 浓度范围的氨气具有良好的线性响应，响应度为 $660.5 \text{ }\mu\text{V}/\mu\text{mol/mol}$ ，当积分时间为 30 s 时，该系统对氨气的极限检测灵敏度为 3.2 ppb | 痕量氨气检测 |
| 陈贞 | PbSe 量子点近红外光源技术 | 量子点光源与驱动电路、气室和后端检测电路构成 NH_3 气体检测系统，系统的检测下限可以达到 5×10^{-5} ，系统的检测误差为 2% | / |

| 作者 | 测定方法 | 性能指标/研究结论 | 应用 |
|-----|--------------------------------------|--|----------------------------|
| 彭勇 | 近红外痕量气体光声光谱技术 | 系统性能评定结果表明, 常温常压下, 对 NH ₃ 的检测极限灵敏度为 3 ppb, Teflon 谐振腔在 200SCCM 的流量下对低浓度 NH ₃ 表现出较快的响应速度, 检测响应时间约为 60 s | 大气环境监测、医院临床呼吸气体监测 |
| 曲哲超 | 红外脉冲量子级联激光器的高灵敏光腔衰荡光谱技术 | 氨气的检测灵敏度达到 10 ppb. 模拟分析了激光器光谱线宽对测量结果和系统检测灵敏度的影响, 随着激光器光谱线宽的增加, 测量结果偏低, 系统检测灵敏度下降. 为了减小光源线宽对测量结果的影响, 通过修正曲线对测量数据进行修正, 得到了较好的结果 | 室内 NH ₃ 监测、呼吸诊断 |
| 杨旭 | 中红外激光气体传感器 (DFB-ICL) | 苯方法线性度高达 0.99917, 不确定度高达 0.9%, Allan 方差评价结果显示气稳定性非常出色, 在最佳积分时间 167s 时, 本传感器的检测限低至 9.7ppb | 在线监测系统 |
| 张嘉琪 | 纳米 TiO ₂ 敏感膜修饰的 QCM 气体传感器 | 检测氨气的体积分数为 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$, 响应时间均在 10s 以内, 响应最大频差值与氨气浓度呈现良好的线性关系, 相关系数为 0.9994. 室温条件下, 纳米 TiO ₂ 敏感膜可以完全实现吸附解吸过程, 具有可逆性. 该传感器性能稳定, 响应灵敏, 具有重复性 | SCR/SNCR 脱销烟气氨逃逸 |
| 周飞梅 | 离子色谱法 | 通过对影响飞灰中氨含量的主要因素如溶液 pH 值、搅拌时间、水灰比进行的优化和调整试验, 得出测试结果相对标准偏差均小于 5%, 回收率在 97.5%~106.2%, 使离子色谱法测定飞灰中氨含量的方法达到了较高的精密度和准确度 | 实验室 |
| 金典 | 傅立叶变换红外法 | 傅立叶变换红外法测得的氨浓度与手工监测的结果有很好的相关性和可比性. 但是, 傅立叶变换红外的结果高于 HJ 533 的结果 | 实验室 |

(2) 国外对 TDLAS 技术的研究现状

国外对 TDLAS 技术的研究起步较早, 70 年代, Hinkley 和 Reid 等人正式提出了 TDLAS 技术, 之后随着半导体材料的不断发展, 分布式反馈 (Distributed Feedback, DFB) 激光器, 由于可调谐、窄线宽、价格低等优点被广泛应用于 TDLAS 系统, 随着可调谐二极管激光器技术日趋成熟, 也推动着 TDLAS 技术不断进步. 通过将波长调制谐波探测技术运用到 TDLAS 中, 成功地提高了测量精度和灵敏度. 20 世纪 90 年代, 德国弗朗和费研究所又将长光程气体反射池技术融入 TDLAS, 再次提高了系统的灵敏度, 降低了检测限, 使系统检测限达到了 ppb 量级. 90 年代以后, TDLAS 技术已经逐渐成熟, 2010 年, 加拿大阿尔伯塔大学的 A. Lytkine 等人采用 1693nm 的 VCSEL 器件, 成功地观察到了环氧乙烷的吸收峰, 首次报告了有关 VCSEL 用于 TDLAS 的一项国际研究结果. 但是受限于该器件线宽性能, 无法获得精确的气体吸收光谱. 2013 年, 德国 PTB 研究所采用 1369 nm VCSEL 激光器, 成功搭建了检测系统并完成了对水蒸气的测量, 但是 VCSEL 器件的功率只有 0.25 mW, 这意味着探测器的性能需要达到很高. TDLAS 技术具有极高的检测灵敏度, 优秀的单一

选择性，快速的气体检测响应等优点，研发前景十分广阔。

目前国外已经实现了对 CH_4 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 等气体的高灵敏检测，并且该技术在环境及工业过程检测领域表现出了广泛的应用前景。可调谐吸收光谱技术发展初期由于相对昂贵的价格，对于氨气的检测研究多集中在采用 SCR 工艺的电厂脱硝中氨逃逸检测、钢铁行业的 CO 、 CO_2 、 O_2 、 H_2S 的检测、电铝厂的 HF 排放检测、痕迹气体测量等方面。可以预测，在工厂烟道管控、汽车尾气监测、矿井燃爆预警等这些功耗敏感的应用场所的 TDLAS 气体检测设备中，将逐渐采用低功耗的 VCSEL 型激光器作为检测光源。此外，由于采用 VCSEL 作为光源的 TDLAS 设备的体积较小，因此可以将其安装在某些中小型移动设备上，结合当下的物联网+、云存储技术手段，它可以传输和存储检测到的数据，从而实现自动巡航遥测和大数据分析。

(2) 与本方法研究的关系

上述文献资料中涉及污染源废气中氨的分析，固定污染源废气中氨的现场监测主要有在线监测和便携式监测方法，监测原理均为 TDLAS 技术，文献中关于 TDLAS 技术原理与本标准内容基本一致。与文献资料中已开展的 TDLAS 技术方法相比，本重点对便携式激光抽取法检测氨进行研究，并在适用范围、便携式激光抽取法氨分析仪的仪器性能要求、质量保证与质量控制和注意事项等方面进行了补充和优化，使便携式激光抽取法的应用更为规范。

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

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）、《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）、《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），以及《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的要求，参照国内外文献资料而编制。制订的标准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、可行性和可操作性。标准制订遵循的基本原则如下：

4.1.1 方法检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境工作的要求。

标准编制组本着科学性、先进性和可操作性的原则，在符合我国有关法律和法规的基础上，参考中国、美国、欧盟的相关标准，结合我国实际情况和各监测站的需求，不断深入研究和完善，制定本标准，兼具先进性、可操作性及前瞻性，以满足污染源废气中氨测定的需求。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

采用标准样品、实际样品分别对本标准方法进行分析验证；选取6个通过检验检测机构资质认定或实验室认可的实验室对本标准进行验证。确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项指标准确可靠。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

经调研，便携式可调谐激光法目前在 SCR/SNCR 脱硝烟气氨逃逸检测及其在线实时监测方面已经得到广泛应用。本标准制订的便携式可调谐激光法测定氨方法具有非常强的普适性。

4.2 适用范围和主要技术内容

4.2.1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中氨的便携式可调谐激光法。

本标准适用于固定污染源废气中氨的测定。

方法检出限为 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $2.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。

4.2.2 主要技术内容

本标准主要技术内容包括适用范围、规范性引用文件、术语及定义、方法原理、干扰及消除、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和正确度、质量保证和质量控制和注意事项等。

4.3 标准制订的技术路线

(1) 查阅国内外关于便携式可调谐激光法测定固定污染源废气中氨的文献资料，确定本项目的研究内容、技术路线及关键环节，编写“项目研究可行性方案”；

(2) 对国内便携式可调谐激光法氨分析仪的市场供应情况和生态环境监测系统仪器配置状况等进行调研，确定仪器品牌型号和验证实验室等内容；

(3) 选择在我国有广泛应用的、有代表性的仪器，进行实验室内特性指标测试、干扰和消除分析，编写开题论证报告及编制方法标准草案；

(4) 组织专家论证，确定技术路线，拟定方法特性指标的试验方案；召开课题开题论证会；

(5) 根据开题论证会的专家意见，修改完善研究技术路线，开展实验室内和固定污染源现场的方法验证和方法比对；

(6) 根据研究资料和验证试验结果，按照《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ565-2010)，同时参照《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》(GB/T1.1-2020)，起草标准和编制说明的征求意见稿，召开标准技术审查会；

(7) 对征求意见稿进行汇总分析，修改完善形成标准和编制说明的送审稿；

(8) 送审稿经审查合格后，提交标准和编制说明的报批稿；

(9) 标准发布。

本标准的制订技术路线见**错误!未找到引用源。**

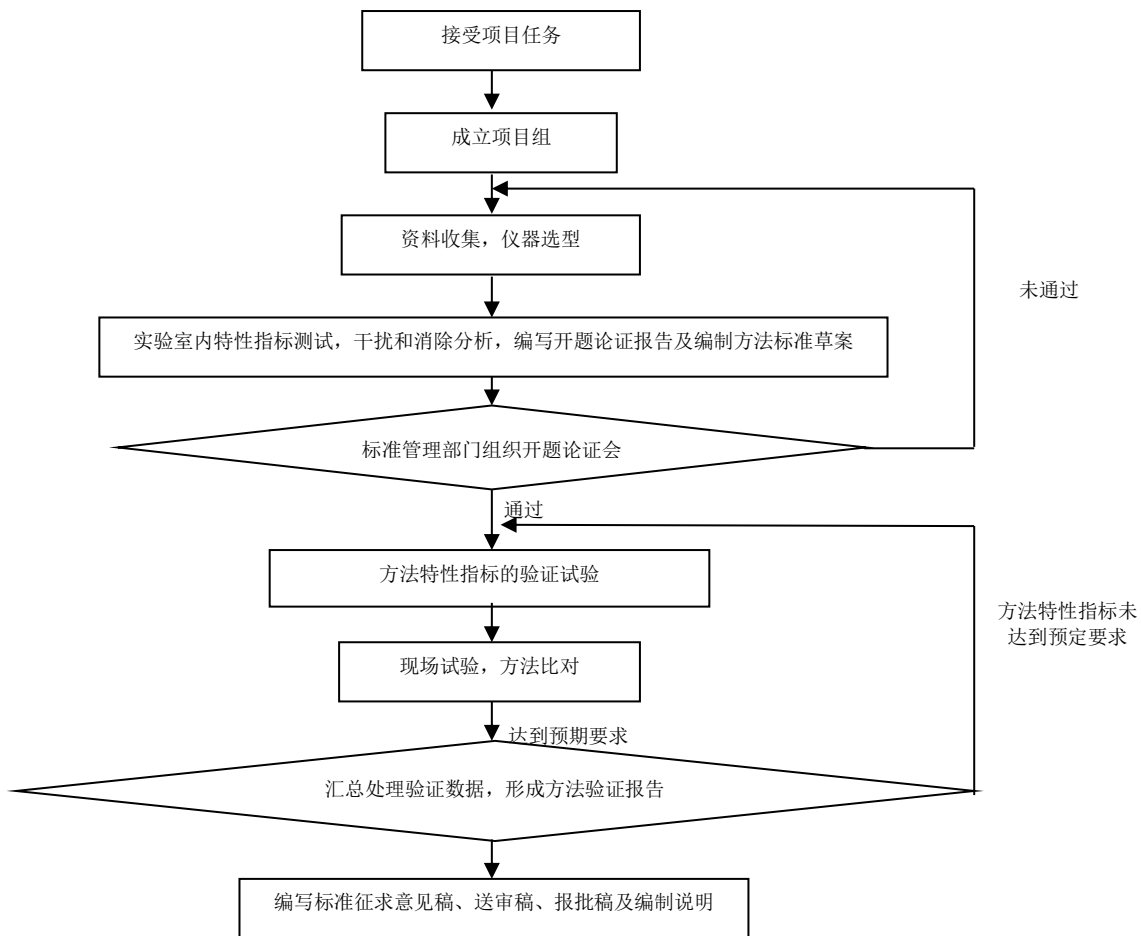


图1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 研究目标

(1) 本标准研究目标为制定固定污染源废气中氨的便携式可调谐激光法。

(2) 本标准规定的适用范围、操作步骤和注意事项、方法检出限、测定下限、精密度和准确度满足相关环保标准的要求。

5.2 方法原理

氨对近红外光区内 1450nm~1550nm 特征波长光具有选择性吸收, 通过电流和温度调谐半导体激光器的输出波长, 扫描氨的窄带吸收谱线, 在一定条件下, 吸收谱线强度变化与氨的浓度遵循朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律, 根据吸收谱线强度变化定量测定废气中氨的浓度。

说明:

参考 HJ 1131-2020 标准对于光学方法测试原理的描述。研究结果显示, 方法原理描述中的近红外光区内的特征波长段能够覆盖目前可调谐激光法仪器应用范围。可调谐激光法对于测量的浓度范

围没有限制，当确定了待检气体的浓度范围，仪器设计时可以设计合适的光程使待测气体的吸光度落在理想的范围内，同时，由于测量的是连续波长的光谱，可以通过选择吸收大小合适的波长来计算浓度，最终使得浓度的反演精准度最高。

5.3 干扰及消除

(1) 废气中的水蒸气与氨对近红外光的吸收峰存在交叉重叠，会对氨的测定产生干扰。在定量计算时，通过水的特征吸收，对其浓度进行测量，再通过干扰消除算法等内置分析程序消除或克服干扰，保证测定结果的准确度。

(2) 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，需在采样单元安装颗粒物过滤器，过滤器滤料的材质应避免与氨发生物理吸附或化学反应。可参考 HJ 1131-2020 等其它标准，通过高效过滤器除尘等方法消除或减少废气中颗粒物对仪器的污染。

(3) 在对NH₃浓度测量谱线选择时，如果不同气体两条线状谱距离过近时，由于存在谱线展宽，会造成谱峰重叠，对测试产生干扰。表9为常用的气体吸收谱线波长。由于可调谐激光吸收光谱技术（TDLAS）的技术核心是通过对单一气体吸收峰做窄带的高频扫描，激光光源的光谱宽度可精细至0.0001nm，所以通过电流和温度调节，可以在极小范围内对单一吸收峰进行扫描，从而避开了邻近其他气体（SO₂、NO₂、NO、CO₂等）吸收峰的干扰，如图2和图3。针对近红外激光吸收光谱法，查询ITRAN吸收光谱数据库，表明在1512nm附近，主要干扰物质为水，其次为乙炔（C₂H₂，吸收强度约为氨的1/10）。编制组为明确水分和乙炔对氨检测的干扰影响，开展了试验研究。

表9 常用吸收谱线波长

| 气体种类 | 波长（ μm ） | 气体种类 | 波长（ μm ） |
|------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| NO ₂ | 0.8, 6.14 | NO | 1.79, 2.65, 5.25 |
| CO | 1.58, 2.23, 4.7 | SO ₂ | 7.28 |
| CO ₂ | 2.0, 4.23 | NH ₃ | 1.54, 10.3 |
| H ₂ O | 1.31, 1.39, 5.59 | C ₂ H ₂ | 1.53 |

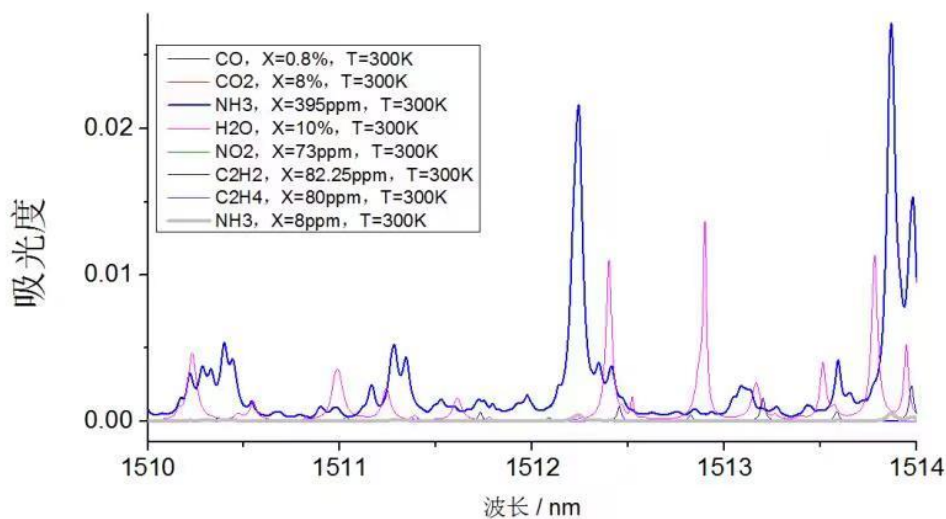


图2 NH₃与废气中其他污染因子的吸收光谱

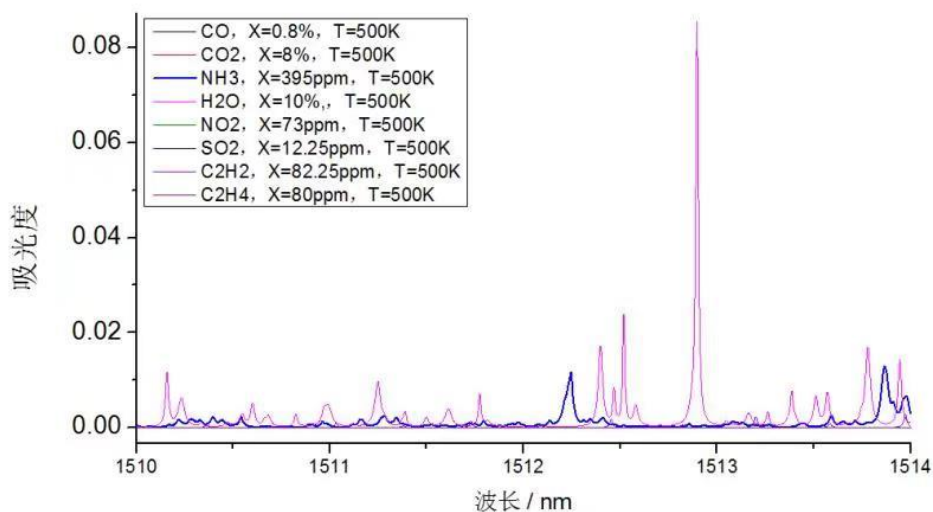


图3 NH₃、H₂O的吸收光谱

① 水分对氨检测影响研究

编制组选取了三个常见品牌的便携式可调谐激光法氨分析仪，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，通入氨标准气体，通过调节高温标准湿度发生校准装置控制在某一梯度的水分含量水平，待示值稳定后读取，连续重复测定3次，取平均值作为测得结果。调节湿度发生校准装置形成不同梯度的水分含量（5%、10%、20%、25%），对不同梯度浓度氨标准气体（20 μmol/mol、100 μmol/mol 和 200 μmol/mol）进行干扰实验，按照相同的步骤完成测试，分析氨气实测浓度与理论浓度之间的相对误差，判断水分对氨检测的干扰，试验结果见表 10。

表10 水分对氨检测干扰试验结果

| 氨标气浓度 ($\mu\text{mol/mol}$) | 湿度 (%) | 仪器 A | | | | 仪器 B | | | |
|----------------------------------|-----------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------|
| | | 氨实测浓度 ($\mu\text{mol/mol}$) | 均值 ($\mu\text{mol/mol}$) | 绝对误差 ($\mu\text{mol/mol}$) | 相对误差 (%) | 氨实测浓度 ($\mu\text{mol/mol}$) | 均值 ($\mu\text{mol/mol}$) | 绝对误差 ($\mu\text{mol/mol}$) | 相对误差 (%) |
| 20 | 5 | 20.13 | 20.13 | 0.13 | 0.67% | 20.32 | 20.40 | 0.40 | 1.98% |
| | | 20.11 | | | | 20.45 | | | |
| | | 20.16 | | | | 20.42 | | | |
| | 10 | 20.19 | 20.22 | 0.22 | 1.10% | 20.32 | 20.42 | 0.42 | 2.12% |
| | | 20.26 | | | | 20.54 | | | |
| | | 20.21 | | | | 20.41 | | | |
| | 20 | 20.29 | 20.30 | 0.30 | 1.48% | 20.32 | 20.29 | 0.29 | 1.45% |
| | | 20.28 | | | | 20.29 | | | |
| | | 20.32 | | | | 20.26 | | | |
| | 25 | 20.43 | 20.45 | 0.45 | 2.25% | 20.25 | 20.16 | 0.16 | 0.82% |
| | | 20.45 | | | | 20.14 | | | |
| | | 20.47 | | | | 20.10 | | | |
| 100 | 5 | 100.43 | 100.34 | 0.34 | 0.34% | 100.13 | 100.15 | 0.15 | 0.15% |
| | | 100.21 | | | | 100.15 | | | |
| | | 100.38 | | | | 100.16 | | | |
| | 10 | 100.82 | 100.77 | 0.77 | 0.77% | 100.12 | 100.07 | 0.07 | 0.07% |
| | | 100.74 | | | | 100.03 | | | |
| | | 100.76 | | | | 100.07 | | | |
| | 20 | 101.41 | 101.50 | 1.50 | 1.50% | 99.79 | 99.89 | -0.11 | -0.11% |
| | | 101.53 | | | | 99.89 | | | |
| | | 101.57 | | | | 99.98 | | | |
| | 25 | 102.13 | 102.18 | 2.18 | 2.18% | 99.92 | 99.84 | -0.16 | -0.16% |
| | | 102.19 | | | | 99.84 | | | |
| | | 102.21 | | | | 99.76 | | | |
| 200 | 5 | 200.45 | 200.49 | 0.49 | 0.24% | 200.53 | 200.49 | 0.49 | 0.25% |
| | | 200.52 | | | | 200.43 | | | |
| | | 200.49 | | | | 200.52 | | | |
| | 10 | 201.46 | 201.49 | 1.49 | 0.75% | 200.14 | 200.21 | 0.21 | 0.11% |
| | | 201.43 | | | | 200.21 | | | |
| | | 201.58 | | | | 200.28 | | | |
| | 20 | 202.13 | 202.16 | 2.16 | 1.08% | 199.51 | 199.40 | -0.60 | -0.30% |
| | | 202.19 | | | | 199.32 | | | |
| | | 202.16 | | | | 199.36 | | | |
| | 25 | 202.84 | 202.78 | 2.78 | 1.39% | 198.54 | 198.60 | -1.40 | -0.70% |
| | | 202.67 | | | | 198.62 | | | |
| | | 202.82 | | | | 198.63 | | | |

由以上试验数据可知，仪器 A 的相对误差范围为 0.24%~2.25%，仪器 B 的相对误差范围为 -0.70%~2.12%，水分对氨样品的测定结果相对误差均小于 3%，干扰基本可忽略不计。

②乙炔对氨检测影响研究

编制组将气体分割装置与分析仪连接，确保气路连接不漏气，待仪器开机稳定后，通入目标氨标准气体，通过调节气体分割装置控制在某一梯度的 C₂H₂ 浓度水平，待示值稳定后读取，连续重复测定 3 次，取平均值作为测得结果。调节气体分割装置形成浓度为 0 μmol/mol、50 μmol/mol、200 μmol/mol 的 C₂H₂ 气体，对不同浓度氨标准气体（20 μmol/mol、100 μmol/mol 和 200 μmol/mol）进行干扰实验，通过 NH₃ 与 C₂H₂ 之间的干扰试验，确定当被测气体存在 C₂H₂ 时，对 NH₃ 定量结果的影响，试验结果见表 11。

表11 C₂H₂对氨检测干扰试验结果

| 理论氨标气浓度 (μmol/mol) | C ₂ H ₂ 浓度 (μmol/mol) | 实测氨标气浓度 (μmol/mol) | 仪器 A | | | | 实测氨标气浓度 (μmol/mol) | 仪器 B | | | | 实测氨标气浓度 (μmol/mol) | 仪器 C | | | |
|--------------------|---|--------------------|------------------|---------------|-----------------|----------|--------------------|------------------|---------------|-----------------|----------|--------------------|------------------|---------------|-----------------|----------|
| | | | 氨实测浓度 (μmol/mol) | 均值 (μmol/mol) | 绝对误差 (μmol/mol) | 相对误差 (%) | | 氨实测浓度 (μmol/mol) | 均值 (μmol/mol) | 绝对误差 (μmol/mol) | 相对误差 (%) | | 氨实测浓度 (μmol/mol) | 均值 (μmol/mol) | 绝对误差 (μmol/mol) | 相对误差 (%) |
| 20 | 10 | 20.14 | 20.22 | 20.3 | 0.12 | 0.58% | 20.74 | 20.72 | 20.71 | -0.03 | -0.14% | 19.2 | 19.6 | 19.6 | 0.40 | 2.08 |
| | | | 20.23 | | | | | 20.78 | | | | | 19.8 | | | |
| | | | 20.32 | | | | | 20.63 | | | | | 19.4 | | | |
| | 50 | | 20.76 | 20.8 | 0.65 | 3.23% | | 20.66 | 20.70 | -0.04 | -0.18% | | 20.1 | 20.0 | 0.77 | 3.99 |
| | | | 20.78 | | | | | 20.71 | | | | | 20.0 | | | |
| | | | 20.83 | | | | | 20.74 | | | | | 19.8 | | | |
| | 200 | | 21.86 | 21.9 | 1.76 | 8.72% | | 21.02 | 21.09 | 0.35 | 1.67% | | 20.8 | 20.6 | 1.40 | 7.29 |
| | | | 21.91 | | | | | 21.03 | | | | | 20.6 | | | |
| | | | 21.92 | | | | | 21.21 | | | | | 20.4 | | | |
| 100 | 10 | 98.71 | 98.83 | 99.0 | 0.33 | 0.33% | 100.02 | 100.39 | 100.31 | 0.29 | 0.29% | 98.8 | 98.6 | 98.6 | -0.20 | -0.20 |
| | | | 99.06 | | | | | 100.29 | | | | | 98.4 | | | |
| | | | 99.23 | | | | | 100.25 | | | | | 98.8 | | | |
| | 50 | | 98.76 | 99.1 | 0.36 | 0.36% | | 100.49 | 100.60 | 0.58 | 0.58% | | 99.0 | 99.2 | 0.43 | 0.44 |
| | | | 99.12 | | | | | 100.62 | | | | | 99.3 | | | |
| | | | 99.33 | | | | | 100.70 | | | | | 99.4 | | | |
| | 200 | | 99.80 | 100.0 | 1.29 | 1.31% | | 102.38 | 102.56 | 2.54 | 2.54% | | 99.8 | 100.2 | 1.43 | 1.45 |
| | | | 100.01 | | | | | 102.67 | | | | | 100.3 | | | |
| | | | 100.20 | | | | | 102.64 | | | | | 100.6 | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|--|--------|--------|-------|------|-------|--------|--------|--------|------|-------|---|--|--|--|
| 200 | 10 | 199.24 | 199.20 | 199.9 | 0.69 | 0.35% | 200.02 | 202.49 | 202.80 | 2.78 | 1.39% | / | | | |
| | | | 200.48 | | | | | 202.83 | | | | | | | |
| | | | 200.12 | | | | | 203.07 | | | | | | | |
| | 50 | | 199.64 | 200.4 | 1.13 | 0.57% | | 203.52 | 203.77 | 3.75 | 1.87% | | | | |
| | | | 200.53 | | | | | 203.78 | | | | | | | |
| | | | 200.93 | | | | | 204.00 | | | | | | | |
| | 200 | | 201.82 | 202.1 | 2.86 | 1.44% | | 204.92 | 205.26 | 5.24 | 2.62% | | | | |
| | | | 202.15 | | | | | 205.49 | | | | | | | |
| | | | 202.34 | | | | | 205.37 | | | | | | | |
| | 备注：实际计算以配气后未通入干扰气测量浓度作为参比基准，计算绝对误差与相对误差。 | | | | | | | | | | | | | | |

由以上试验数据可知，仪器 A、仪器 B 和仪器 C 在乙炔的干扰下，氨气实测浓度与标准浓度之间的相对误差基本不超过 3%。仪器 A 和仪器 C 在氨气低浓度下，乙炔高浓度干扰时，相对误差较大，可通过仪器厂家对仪器进行调整改进，减少乙炔的干扰。综上，乙炔对污染源便携式可调谐激光法氨分析仪检测氨的干扰基本可忽略不计。

5.4 试剂和材料

(1) 氨标准气体

市售有证标准气体，相对扩展不确定度 $U_r \leq 2\%$ ($k=2$)；或用符合 6.3 要求的配气装置以氮气稀释高浓度市售有证标准气体配制所需浓度气体。

(2) 零点气

纯度 $\geq 99.99\%$ 的高纯氮气或清洁空气。

(3) 配气装置

市售稀释配气装置，最大输出流量不低于 5 L/min，所有的输入、输出流量计流量最大允许误差应满足：当流量小于 50% 的满量程时，流量最大允许误差不超过满量程的 $\pm 0.5\%$ ；当流量不小于 50% 的满量程时，流量最大允许误差不超过设定流量的 $\pm 1.0\%$ 。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。

(4) 标准气体钢瓶

配可调式减压阀、流量控制器及导气管。减压阀、流量控制器及导气管材料应避免与氨发生物理吸附或化学反应。

说明：

1) 目前, 市场上有较多的标准气体生产厂家, 但产品质量有高有低。标准气体主要用于校准或检查仪器, 为了保证结果可靠, 有必要对其提出质量要求。扩展不确定度不大于 2% 也是 EPA Method 6C 的要求。因此, 将氨标准气体要求市售有证标准气体, 相对扩展不确定度 $U_r \leq 2\%$ ($k=2$); 或用符合标准要求的配气装置以氮气稀释高浓度市售有证标准气体获得适宜浓度的气体。

2) 为保证结果可靠, 本标准中规定了零点校准等要求, 需要用到纯度 $\geq 99.99\%$ 的高纯氮气或清洁空气作为零点气。

3) 随着技术进步, 已有市售便携式稀释配气装置, 能够实现对高浓度标气的准确稀释定量, 便于现场质控工作。

4) 为便于标准气体使用, 规定了钢瓶的配件及材质要求。

5.5 仪器和设备

5.5.1 仪器组成

便携式可调谐激光法测定仪一般由采样管、导气管、分析仪等部分组成。

采样管是分析仪抽取气体样品的前端部分，应装有滤尘装置和加热装置。滤尘装置可防止气体样品中的颗粒物进入分析仪，保护主机的光路不被污染；加热装置是对采样管、导气管和气室进行加热，加热温度应不低于 200°C，防止气体样品中的水分在采样管路中冷凝。

导气管是连接采样管、抽气泵和分析仪主机的管路。导气管应选用不与目标化合物发生反应的材料，宜选用聚四氟乙烯等材质。

目前市场上供应的便携式可调谐激光法氨分析仪均采用加热温度不低于 200°C 的全程加热装置。即采用热湿法原理，不需要进行冷凝除湿。

分析仪由激光光源、检测池、数据处理单元等关键部件组成，并配置由厂家开发的数据处理单元（见图 4）。

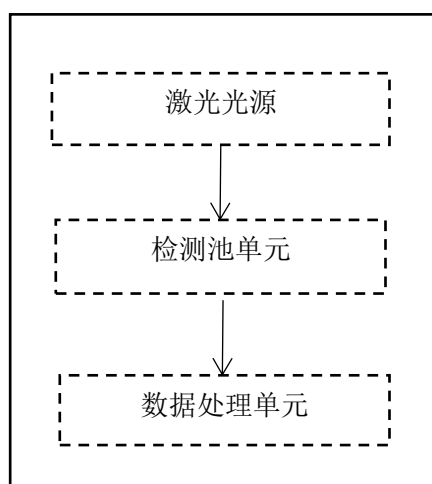


图4 便携式可调谐激光法氨分析仪示意图

激光光源是能发出特定波长的激光并穿过被测气体分子的激光器。

不同品牌的仪器，其内部组成不同，但主要组成应有流量控制装置、抽气泵、气室等。分析仪必须保证标气校准时的进气流量和实际样品测试时的进气流量一致，流量控制装置保证了进气流量的一致性，同时该装置的材料应选用不对被测成分产生影响的惰性材料。抽气泵为主机抽气提供动力，并尽量减少系统的响应时间。为保证测量的精度，对气室的洁净度有要求。在使用过程中务必保持加热管线、取样探杆接头的洁净。在非测量或者拆解时，使用堵头将加热管线、取样探杆接头处堵住，防止灰尘进入内壁，避免在下次使用时灰尘进入检测池污染光学元件，影响测量精度。

数据处理单元包括电脑和实施仪器控制、数据处理的系统软件，是便携式可调谐激光法氨分析仪的重要组成部分，对仪器实施控制、采集数据和数据处理。

5.5.2 性能要求

(1) 示值误差

示值误差是判断仪器在量程范围内测量准与否的重要指标。

检测方法：

a. 仪器通入零气，调节仪器零点。

b. 仪器 A、B 通入高浓度 214 $\mu\text{mol/mol}$ 氨标准气体，仪器 C 通入浓度为 101 $\mu\text{mol/mol}$ 氨标准气体调，整仪器显示浓度值与标准气体浓度值一致。

c. 仪器经上述校准后，仪器 A、B 按照零气、高浓度标准气体（214 $\mu\text{mol/mol}$ ）、仪器 C 按照零气、高浓度标准气体（101 $\mu\text{mol/mol}$ ）、零气、中浓度标准气体（40.5 $\mu\text{mol/mol}$ 和 78.7 $\mu\text{mol/mol}$ ）、零气、低浓度标准气体（11.1 $\mu\text{mol/mol}$ ）的顺序通入标准气体。重复测定 3 次，计算实测平均值与标准气体浓度的绝对误差及相对误差，试验结果见表 12。

$$\Delta T = \bar{T} - \bar{T}' \quad (1)$$

$$T_d = \frac{\Delta T}{R} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

ΔT ——示值误差的绝对误差， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{T} ——标气读数初始值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{T}' ——标气浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

T_d ——相对误差，%

R ——校准量程值； $\mu\text{mol/mol}$ 。

表12 示值误差试验结果

| 仪器编号 | 氨标气浓度 $\bar{T}'(\mu\text{mol/mol})$ | 实测浓度($\mu\text{mol/mol}$) | | | 平均值 $\bar{T}(\mu\text{mol/mol})$ | 绝对误差 $\Delta T(\mu\text{mol/mol})$ | 相对误差 $T_d(\%)$ |
|------|--|-----------------------------|--------|--------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | | | |
| 仪器 A | 11.1 | 10.31 | 10.42 | 10.38 | 10.37 | -0.73 | -0.07 |
| | 40.5 | 40.84 | 40.83 | 40.91 | 40.86 | 0.36 | 0.01 |
| | 78.7 | 83.64 | 83.99 | 84.26 | 84.00 | 5.3 | -6.73 |
| | 214 | 230.56 | 229.93 | 233.14 | 231.21 | 17.21 | 8.04 |
| 仪器 B | 11.1 | 10.05 | 10.02 | 10.07 | 10.05 | -1.05 | -9.46 |
| | 40.5 | 40.54 | 40.75 | 41.04 | 40.78 | 0.28 | 0.69 |
| | 78.7 | 78.08 | 78.35 | 78.76 | 78.40 | -0.30 | -0.38 |
| | 214 | 219.00 | 219.01 | 219.04 | 219.02 | 5.02 | 2.36 |
| 仪器 C | 11.1 | 10.86 | 11.01 | 10.48 | 10.78 | -0.32 | -2.88 |
| | 40.5 | 41.3 | 41.7 | 42 | 41.7 | 1.2 | 2.96 |
| | 101 | 100.4 | 100.1 | 99.6 | 100 | -1.0 | 1.00 |

由试验数据可知，3 台仪器在 40 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度以下绝对误差均未超过 $\pm 2 \mu\text{mol/mol}$ ，40 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度以上相对误差除仪器 A 外，其他两台均未超过 $\pm 5\%$ ，结合国内固定污染源氨气浓度限值大多 30.0 mg/m^3 左右，本标准规定：校准量程 $\leq 30.0 \text{mg/m}^3$ 时，绝对误差不超过 $\pm 1.5 \text{mg/m}^3$ ；校准量程 $> 30.0 \text{mg/m}^3$ 时，相对误差不超过 $\pm 5\%$ 。

(2) 零点漂移和量程漂移

漂移指标主要是为考察仪器的测量稳定性，由于便携监测仪器在污染源现场使用的时间一般不长（≤6 h），因此对便携现场监测仪器的测量稳定性仅考核其1 h间隔的零点和量程漂移变化。

①零点漂移

待测仪器运行稳定后，通入零点气（纯氮气）校准仪器至零点，测试并记录初始读数，连续记录3个数据，取平均值；待测分析仪器连续运行1 h（期间不允许任何维护和校准）后重复上述操作。按**错误!未找到引用源。**2) 计算1 h零点漂移 Z_d 。试验结果见表13。

$$\Delta Z = \bar{Z} - \bar{Z}' \quad (1)$$

$$Z_d = \frac{\Delta Z}{R} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

ΔZ ——零点测试值的绝对误差， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{Z} ——零点读数初始值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{Z}' ——1 h后零点读数值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

Z_d ——零点漂移，%；

R ——校准量程值； $\mu\text{mol/mol}$ 。

表13 零点漂移试验结果

| 序号 | 仪器 A 零点读数($\mu\text{mol/mol}$) | | 仪器 B 零点读数($\mu\text{mol/mol}$) | | 仪器 C 零点读数($\mu\text{mol/mol}$) | |
|----------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------|
| | 初始读数 \bar{Z} | 最终读数 \bar{Z}' | 初始读数 \bar{Z} | 最终读数 \bar{Z}' | 初始读数 \bar{Z} | 最终读数 \bar{Z}' |
| 1 | 0.12 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 0.32 | 0.36 |
| 2 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.29 | 0.32 |
| 3 | 0.09 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.38 | 0.38 |
| 平均值 | 0.11 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.33 | 0.35 |
| 零点漂移 Z_d (%) | 0.005 | | 0.00 | | 0.02 | |

由试验数据可知，3 台仪器 1 h 零点漂移均未超过 $\pm 3\%$ ，参考 HJ 1131-2020 和 HJ1132-2020 标准对仪器零点漂移的性能要求，规定零点漂移不超过 $\pm 3\%$ 。

②量程漂移

向待测仪器通入高浓度（215 $\mu\text{mol/mol}$ ）标准气体，校准仪器至该标准气体的浓度值，测试并记录初始读数，连续记录 3 个读数，取平均值，待测分析仪器连续运行 1 h（期间不允许任何维护和校准）后重复上述操作。按**错误!未找到引用源。**4) 计算 1 h 量程漂移 S_d 。试验结果见表 14。

$$\Delta S = \bar{S} - \bar{S}' \quad (3)$$

$$S_d = \frac{\Delta S}{R} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

ΔS ——量程测试值的绝对误差， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{S} ——量程读数初始值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{S}' ——1 h后量程读数数值, $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

S_d ——量程漂移, %

R ——校准量程值; $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

表14 量程漂移试验结果

| 序号 | 仪器 A 量程读数($\mu\text{mol}/\text{mol}$) | | 仪器 B 量程读数($\mu\text{mol}/\text{mol}$) | | 仪器 C 零点读数($\mu\text{mol}/\text{mol}$) | |
|-------------------|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|
| | 初始读数 \bar{S} | 最终读数 \bar{S}' | 初始读数 \bar{S} | 最终读数 \bar{S}' | 初始读数 \bar{S} | 最终读数 \bar{S}' |
| 1 | 214.64 | 216.66 | 212.82 | 213.53 | 101.8 | 102.3 |
| 2 | 215.22 | 217.10 | 214.54 | 214.36 | 102.0 | 102.5 |
| 3 | 215.73 | 217.60 | 213.72 | 215.00 | 101.6 | 102.1 |
| 平均值 | 215.20 | 217.12 | 213.69 | 214.30 | 101.8 | 102.3 |
| 量程漂移 S_d (%) | 0.89 | | 0.29 | | 0.50 | |

由试验数据可知,3台仪器1h零点漂移均未超过 $\pm 3\%$,本标准参考HJ 1131-2020和HJ1132-2020标准对仪器量程漂移的性能要求,规定量程漂移不超过 $\pm 3\%$ 。

(3) 具有采样流量显示功能

分析仪采样流量应符合使用说明书中的规定值,并保持稳定。无论是校准,还是实际样品测量,分析仪均应保持采样流量稳定一致。这是保证准确度的重要性能要求。因而观察采样流量是分析步骤中重要环节。

5.6 样品

本标准测定对象为固定污染源排放废气,在现场监测时,需按照GB/T 16157、HJ/T 397及有关规定,确定采样点位,采集氨样品进行分析。

5.7 分析步骤

5.7.1 气密性检查

正式开展现场测试前,需按仪器使用说明书,连接分析仪、采样管、导气管等,开启仪器电源,经预热稳定后,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,按照GB/T 16157的规定进行系统气密性检查。如果检查不合格,应查漏和维护,直至检查合格。

5.7.2 检查校准

(1) 零点检查

待仪器运行稳定后,将零点气导入分析仪,对样品室进行充分吹扫,待仪器示值稳定后,按照仪器使用说明书规定的步骤进行零点检查。

(2) 量程校准

将氨气标准气体以仪器规定的流量导入仪器进行测定,若示值误差满足7.1.2 a)的要求,分析

仪可用；否则需按仪器使用说明书中规定的步骤进行量程校准。校准方法如下：将标准气体以仪器规定的流量导入分析仪，按仪器使用说明书中规定的步骤进行校准。

5.7.3 样品测定

将采样管前端置于排气筒中并尽量靠近中心位置，堵严采样孔，使之不漏气。

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，按分钟保存测定数据，连续测定（5~15）分钟，取平均值作为1次测定值。

同一点位的样品测定结束后，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。

关机前，用零点气清洗仪器，使示值回到零点附近并保持稳定，关闭仪器电源，断开系统各部分连接，结束测定。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

氨的测定结果以标准状态（273 K，101.325 kPa）下干基废气的质量浓度表示，当仪器示值以体积比浓度（ $\mu\text{mol/mol}$ ）表示时，按下式转换为质量浓度（ mg/m^3 ）：

$$\rho = \varphi \times \frac{M}{22.4} \times \frac{1}{1-X_{\text{sw}}} \quad (5)$$

式中： ρ ——氨的质量浓度， mg/m^3 ；

φ ——氨的体积比浓度， $\mu\text{mol/mol}$ ；

M ——氨的摩尔质量取 17， g/mol ；

22.4——标准状态（273.15K，101.325kPa）下，气态分子的摩尔体积， L/mol 。

X_{sw} ——水分含量，%。

5.8.2 结果表示

为保证监测结果的准确表示，本标准规定当氨浓度 $<100 \text{ mg/m}^3$ 时，保留1位小数；当氨浓度 $\geq 100 \text{ mg/m}^3$ 时，保留3位有效数字。

5.9 实验室内方法特性指标确认

标准气体选择原则：一是已发布的排放标准中关于氨的限值浓度，氨最高排放限值为 60 mg/m^3 （ $79 \mu\text{mol/mol}$ ，现有企业排放标准，已失效），结合激光吸收光谱仪器的分析能力，以排放标准中目标化合物最高允许排放浓度限值的 2~3 倍作为本方法所需研究的标准气体浓度范围的上限，确定氨标准气体最高浓度 $200 \mu\text{mol/mol}$ 。二是通过分析前期山西、河北及江苏固定污染源排放废气中氨的实际排放浓度，基本不超过 $200 \mu\text{mol/mol}$ ，因此确定目标化合物方法特性指标试验的标准气体浓度范围为：0~ $200 \mu\text{mol/mol}$ 。

（1）方法检出限、测定下限

检出限是衡量一个分析方法及测试仪器灵敏度的重要指标。通常定义为某特定方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度。实验室内根据HJ 168-2020附录A中的规定，按样品采

样和分析的全部步骤，对1.8 μmol/mol的氨标准样品进行11次平行测定。计算11次平行测定的标准偏差，按公错误!未找到引用源。6) 计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (6)$$

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 分布值（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

方法测定下限为 4 倍方法检出限，应能满足目前污染物排放标准中对氨浓度限值的 1/10 的测定要求。实验室内方法检出限、测定下限见表 15。

表15 方法检出限、测定下限

| 平行号 | | NH ₃ 稀释标准气浓度 (1.8 μmol/mol) | | |
|--------------------|----|--|-------|-------|
| | | 仪器 A | 仪器 B | 仪器 C |
| 测定结果 (μmol/mol) | 1 | 1.83 | 1.43 | 2.03 |
| | 2 | 1.95 | 1.74 | 2.14 |
| | 3 | 1.64 | 1.32 | 1.82 |
| | 4 | 1.73 | 1.43 | 1.66 |
| | 5 | 1.52 | 1.65 | 2.00 |
| | 6 | 1.62 | 1.33 | 1.67 |
| | 7 | 1.87 | 1.43 | 1.88 |
| | 8 | 1.57 | 1.33 | 2.05 |
| | 9 | 1.85 | 1.62 | 1.93 |
| | 10 | 1.72 | 1.41 | 1.68 |
| | 11 | 1.60 | 1.64 | 1.74 |
| 平均值 (μmol/mol) | | 1.72 | 1.48 | 1.87 |
| 标准偏差 (μmol/mol) | | 0.14 | 0.15 | 0.17 |
| t 值 | | 2.746 | 2.746 | 2.746 |
| 检出限 (μmol/mol) | | 0.39 | 0.41 | 0.47 |
| 测定下限 (μmol/mol) | | 1.56 | 1.64 | 1.88 |

(2) 精密度

①氨标准气体：采用不同浓度（1 μmol/mol（渗透管）、1.0 μmol/mol（配气装置稀释获得）、5.0 μmol/mol（配气装置稀释获得）、19.2 μmol/mol、101 μmol/mol、102 μmol/mol、202 μmol/mol）

的统一样品，按照方法要求进行分析，每个浓度样品至少平行测定 6 次，根据公式（7）、（8）、（9）分别计算不同含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数，及结果详见表 16。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (7)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (8)$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (9)$$

式中： x_k ——对某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果；

\bar{x} ——对某一浓度水平样品测试的平均值；

S ——对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD ——对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

表16 实验室内精密度测试结果

| 仪器 A | | | | | | | |
|--------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|--------|--------|
| 平行号 | | 渗透管 (NH ₃) (μmol/mol) | 标准气 (NH ₃) (μmol/mol) | | | | |
| | | 1.0 | 1.0 | 5.0 | 19.2 | 102 | 202 |
| 测定结果 (μmol/mol) | 1 | 0.97 | 1.05 | 5.14 | 19.39 | 100.33 | 196.56 |
| | 2 | 0.95 | 1.03 | 5.15 | 19.40 | 100.46 | 196.79 |
| | 3 | 0.98 | 1.07 | 5.28 | 19.57 | 100.58 | 197.00 |
| | 4 | 0.99 | 1.11 | 5.13 | 19.59 | 100.71 | 197.29 |
| | 5 | 0.96 | 1.13 | 5.06 | 19.51 | 100.84 | 197.55 |
| | 6 | 0.94 | 1.10 | 5.09 | 19.50 | 100.97 | 197.80 |
| 平均值 \bar{x} (μmol/mol) | | 0.97 | 1.08 | 5.14 | 19.49 | 100.65 | 197.17 |
| 标准偏差 (μmol/mol) | | 0.019 | 0.038 | 0.076 | 0.084 | 0.239 | 0.469 |
| 相对标准偏差 S (%) | | 1.96 | 3.53 | 1.47 | 0.429 | 0.237 | 0.238 |
| 仪器 B | | | | | | | |
| 平行号 | | 渗透管 (NH ₃) (μmol/mol) | 标准气 (NH ₃) (μmol/mol) | | | | |
| | | 1.0 | 1.0 | 5.0 | 19.2 | 102 | 202 |
| 测定结果 (μmol/mol) | 1 | 0.94 | 0.94 | 0.88 | 5.18 | 20.17 | 102.27 |
| | 2 | 0.91 | 0.91 | 0.81 | 5.26 | 20.19 | 102.34 |
| | 3 | 0.97 | 0.97 | 0.87 | 5.19 | 20.22 | 102.57 |
| | 4 | 0.88 | 0.88 | 0.82 | 5.24 | 20.22 | 102.68 |
| | 5 | 0.91 | 0.91 | 0.87 | 5.33 | 20.31 | 102.73 |
| | 6 | 0.90 | 0.90 | 0.86 | 5.32 | 20.29 | 102.79 |
| 平均值 \bar{x} (μmol/mol) | | 0.92 | 0.92 | 0.85 | 5.25 | 20.23 | 102.56 |
| 标准偏差 (μmol/mol) | | 0.032 | 0.032 | 0.029 | 0.058 | 0.055 | 0.214 |

| | | | | | | | |
|---------------------------------------|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 相对标准偏差 S (%) | | 3.478 | 3.478 | 3.412 | 1.105 | 0.274 | 0.208 |
| 仪器 C | | | | | | | |
| 平行号 | | 标准气 (NH_3) ($\mu\text{mol/mol}$) | | | | | |
| | | 1.0 | 5.0 | 19.2 | 101 | | |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 0.83 | 4.71 | 20.3 | 101.8 | | |
| | 2 | 0.76 | 4.64 | 20.4 | 102.4 | | |
| | 3 | 0.68 | 4.58 | 20.7 | 101.6 | | |
| | 4 | 0.72 | 4.42 | 19.9 | 102.1 | | |
| | 5 | 0.86 | 4.66 | 20.1 | 102.3 | | |
| | 6 | 0.77 | 4.73 | 20.3 | 102.5 | | |
| 平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.77 | 4.62 | 20.3 | 102.1 | | |
| 标准偏差 ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.067 | 0.113 | 0.271 | 0.354 | | |
| 相对标准偏差 S (%) | | 8.69 | 2.44 | 1.337 | 0.347 | | |

②实际样品：选择 4 组实际固定污染源样品，包括某钢铁企业炭业工艺进口（中浓度 17~30 $\mu\text{mol/mol}$ ）、某半导体企业酸性粉尘排气筒（低浓度 0~4 $\mu\text{mol/mol}$ ）、某印刷企业废气排气筒（低浓度 0~3 $\mu\text{mol/mol}$ ），按照仪器分析过程，每个浓度平行测定 6 次，根据公式（7）、（8）、（9）分别计算不同浓度（含量）样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。具体见表 17。

表17 实际样品精密度测试结果

| 平行号 | | 仪器 A | | | 仪器 B | | | 仪器 C |
|---------------------------------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | 实际样品 -1 | 实际样品 -2 | 实际样品 -3 | 实际样品 -1 | 实际样品 -2 | 实际样品 -3 | 实际样品 -1 |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 21.9 | 2.35 | 1.34 | 20.8 | 3.48 | 1.89 | 19.5 |
| | 2 | 21.2 | 2.28 | 0.99 | 20.4 | 3.41 | 1.91 | 19.0 |
| | 3 | 19.8 | 2.97 | 1.38 | 20.3 | 3.82 | 2.35 | 18.5 |
| | 4 | 18.1 | 3.35 | 1.14 | 19.3 | 4.11 | 2.46 | 16.3 |
| | 5 | 17.1 | 3.3 | 1.28 | 17.3 | 4.37 | 2.27 | 15.0 |
| | 6 | 16.8 | 3.35 | 0.87 | 16.2 | 4.54 | 2.27 | 14.5 |
| 平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$) | | 19.15 | 2.93 | 1.17 | 19.0 | 3.96 | 2.19 | 17.1 |
| 标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$) | | 2.15 | 0.50 | 0.20 | 1.88 | 0.46 | 0.24 | 2.15 |
| 相对标准偏差 (%) | | 11.2 | 17.1 | 17.1 | 9.89 | 11.6 | 0.11 | 12.6 |

(3) 正确度

①氨标准气体：采用不同浓度（1 $\mu\text{mol/mol}$ （渗透管）、1.0 $\mu\text{mol/mol}$ （配气装置稀释获得）、5.0 $\mu\text{mol/mol}$ （配气装置稀释获得）、19.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、101 $\mu\text{mol/mol}$ 、102 $\mu\text{mol/mol}$ 、202 $\mu\text{mol/mol}$ ）

的统一样品，按照方法要求进行样品采集和分析，每个浓度样品至少平行测定 6 次，按公式（7）、（10）计算不同含量样品的相对误差。具体试验结果见表 18。

$$RE = \frac{|\bar{x}_i - \mu|}{\mu} \times 100\% \quad (10)$$

式中： \bar{x} ——对某一浓度或含量水平标准气体测试的平均值；

μ ——标准气体的浓度或含量；

RE ——对某一浓度或含量水平标准气体测试的相对误差。

表18 实验室内正确度测试结果

| 仪器 A | | | | | | | |
|--------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------------|------|-------|--------|--------|
| 平行号 | | 渗透管 (NH ₃) (μmol/mol) | 标准气 (NH ₃) (μmol/mol) | | | | |
| | | 1.0 | 1.0 | 5.0 | 19.2 | 102 | 202 |
| 测定结果 (μmol/mol) | 1 | 0.97 | 1.05 | 5.14 | 19.39 | 100.33 | 196.56 |
| | 2 | 0.95 | 1.03 | 5.15 | 19.40 | 100.46 | 196.79 |
| | 3 | 0.98 | 1.07 | 5.28 | 19.57 | 100.58 | 197.00 |
| | 4 | 0.99 | 1.11 | 5.13 | 19.59 | 100.71 | 197.29 |
| | 5 | 0.96 | 1.13 | 5.06 | 19.51 | 100.84 | 197.55 |
| | 6 | 0.94 | 1.10 | 5.09 | 19.50 | 100.97 | 197.80 |
| 平均值 \bar{x} (μmol/mol) | | 0.97 | 1.08 | 5.14 | 19.49 | 100.65 | 197.17 |
| 标准物质浓度 μ (μmol/mol) | | 1.0 | 1.0 | 5.0 | 19.2 | 102 | 202 |
| 相对误差 RE (%) | | -3.00 | 8.00 | 2.80 | 1.51 | -1.32 | -2.39 |
| 仪器 B | | | | | | | |
| 平行号 | | 渗透管 (NH ₃) (μmol/mol) | 标准气 (NH ₃) (μmol/mol) | | | | |
| | | 1.0 | 1.0 | 5.0 | 19.2 | 102 | 202 |
| 测定结果 (μmol/mol) | 1 | 0.94 | 0.88 | 5.18 | 20.17 | 102.27 | 204.33 |
| | 2 | 0.91 | 0.81 | 5.26 | 20.19 | 102.34 | 204.38 |
| | 3 | 0.97 | 0.87 | 5.19 | 20.22 | 102.57 | 204.33 |
| | 4 | 0.88 | 0.82 | 5.24 | 20.22 | 102.68 | 204.41 |
| | 5 | 0.91 | 0.87 | 5.33 | 20.31 | 102.73 | 204.47 |
| | 6 | 0.90 | 0.86 | 5.32 | 20.29 | 102.79 | 204.52 |
| 平均值 \bar{x} (μmol/mol) | | 0.92 | 0.85 | 5.25 | 20.23 | 102.56 | 204.40 |
| 标准物质浓度 μ (μmol/mol) | | 1.0 | 1.0 | 5.0 | 19.2 | 102 | 202 |

| | | | | | | | |
|---------------------------------------|---|---|--------|-------|--------|------|------|
| 相对误差 RE (%) | | -8.00 | -15.00 | 5.00 | 5.37 | 0.55 | 1.19 |
| 仪器 C | | | | | | | |
| 平行号 | | 标准气 (NH_3) ($\mu\text{mol/mol}$) | | | | | |
| | | 1.0 | 5.0 | 19.2 | 101 | | |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 0.83 | 4.71 | 20.30 | 101.8 | | |
| | 2 | 0.76 | 4.64 | 20.40 | 102.4 | | |
| | 3 | 0.68 | 4.58 | 20.70 | 101.6 | | |
| | 4 | 0.72 | 4.42 | 19.90 | 102.1 | | |
| | 5 | 0.86 | 4.66 | 20.10 | 102.3 | | |
| | 6 | 0.77 | 4.73 | 20.30 | 102.5 | | |
| 平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.77 | 4.62 | 20.30 | 102.10 | | |
| 标准偏差 ($\mu\text{mol/mol}$) | | 1.0 | 5.0 | 19.2 | 102 | | |
| 相对标准偏差 S (%) | | -23.0 | -7.60 | 5.73 | 0.10 | | |
| 相对误差 RE (%) | | 0.83 | 4.71 | 20.30 | 101.8 | | |

5.10 质量保证与质量控制

(1) 样品测定前，先测定零点气和标准气体，计算示值误差，并满足 7.1.2 a) 的要求，否则应查找原因并进行相应的校准、维护或维修，直至满足要求方可开展样品测定。

(2) 全部样品测定后，再次测定零点气和标准气体，计算示值误差，并满足 7.1.2 a) 的要求，可判定样品测定结果有效；否则，判定样品测定结果无效。

注：可采取包括采样管、导气管、预处理装置和分析仪在内的全系统示值误差检查，结果应满足 7.1.2 a) 的要求。

(3) 校准和期间核查。每半年至少进行 1 次零点漂移、量程漂移的检查，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，检查结果应满足 7.1.2 b) 和 7.1.2 c) 的要求，否则应及时对分析系统进行维护或修复。每年对分析仪进行至少 1 次的水分检查，并根据检查结果适时进行水分校准。注：零点漂移、量程漂移检查的测定时间需至少保持 1 小时。

(4) 当仪器重要零部件经过维修或更换后，应重新检定或校准，并在使用前对分析系统进行性能指标检查，满足 7.1.2 的各项性能要求。

5.11 注意事项

测定前应清洁仪器过滤装置，确保采样管路畅通，并检查仪器加热功能是否正常。

应选用抗负压能力大于排气筒负压的采样系统，并注意避开涡流区，保证采样流量不低于仪器规定的流量下限。

采样分析过程中要保证电源连续稳定供应。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 比对方法选择

目前现行有效的固定污染源氨浓度的监测方法有《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009），选定为参比方法。傅里叶红外法具有精度较高、测量便捷等优点，但尚未发布相关方法标准，本次比对结果仅作参考。

6.1.2 比对样品来源

选择3家不同典型行业氨排放企业，包括某钢铁企业炭业工艺进口（中浓度17~30 $\mu\text{mol/mol}$ ）、某半导体企业酸性粉尘排气筒（低浓度0~4 $\mu\text{mol/mol}$ ）、某印刷企业废气排气筒（低浓度0~3 $\mu\text{mol/mol}$ ）。使用参比方法和仪器法对固定污染源氨浓度开展监测，其中某半导体企业排气筒采用激光法和傅里叶红外法进行比对，每组比对试验需采集7个实际样品。

6.1.3 比对结果评价

按照HJ 168-2020关于方法比对结果评价规定，即：当新制订的方法标准中涉及的目标化合物已有现行方法标准的，应将新方法标准与现行方法标准进行测定结果的显著性差异检验。本标准采用配对样品 t 检验法，判定本标准方法和参比方法测定结果是否具有显著差异。置信度为95%时（ $\alpha=0.05$ ，双侧）， t 检验法的计算见公式（11）。

$$t_{(n-1,0.95)} = \frac{\bar{d}}{s_d/\sqrt{n}} \quad (11)$$

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 ——配对差值的标准差；

n ——样本数。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 试验数据汇总统计

（1）污染源A：某钢铁企业炭业工艺进口，管道参数：烟温46.1 $^{\circ}\text{C}$ ，湿度2.0%，流速17.1 m/s，面积0.049 m^2 ，气压101.20kpa，热态流量3016 m^3/h ，标况流量2508 m^3/h 。

① 本标准方法：采用3个品牌的氨气激光法分析仪，同时在现场同步测定实际样品，按样品采集和仪器分析全程序开展，重复测定7次。

②参比方法 HJ 533-2009：与本标准方法同步进行，采集7组样品并进行分析。

本标准方法和HJ 533-2009配对测定结果见表19。

表19 污染源 A 配对测定记录表 (单位: $\mu\text{mol/mol}$)

| 样品数量 (7) | 仪器 A | | | 仪器 B | | | 仪器 C | | |
|---------------|---------------|---------------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------------|
| | 新方法测定值 (A) | 比对方 法测定 值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) | 新方法测定值 (A) | 比对方 法测定 值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) | 新方法测定值 (A) | 比对方 法测定 值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) |
| 1 | 21.9 | 25.7 | -3.8 | 20.8 | 25.7 | -4.9 | 20.5 | 25.7 | 21.9 |
| 2 | 21.2 | 23.9 | -2.7 | 20.4 | 23.9 | -3.5 | 20.3 | 23.9 | 21.2 |
| 3 | 24.3 | 21.0 | 3.3 | 23.8 | 21.0 | 2.8 | 23.6 | 21.0 | 24.3 |
| 4 | 25.4 | 29.6 | -4.2 | 26.4 | 29.6 | -3.2 | 25.2 | 29.6 | 25.4 |
| 5 | 21.2 | 23.2 | -2.0 | 22.3 | 23.2 | -0.9 | 22.6 | 23.2 | 21.2 |
| 6 | 18.8 | 20.3 | -1.5 | 18.4 | 20.3 | -1.9 | 17.8 | 20.3 | 18.8 |
| 7 | 19.3 | 22.9 | -3.6 | 19.1 | 22.9 | -3.8 | 20.4 | 22.9 | 19.3 |
| 平均值 \bar{d} | -2.1 | | | -2.2 | | | -2.3 | | |
| 标准偏差 S_d | 2.56 | | | 2.56 | | | 2.63 | | |
| P | 0.076 | | | 0.063 | | | 0.059 | | |

(2) 污染源B: 某半导体企业酸性粉尘排气筒, 管道参数: 烟温 18.6°C , 湿度3.2%, 流速 5.9m/s , 面积 1.13m^2 , 气压 102.50kpa , 热态流量 $23893\text{m}^3/\text{h}$, 标况流量 $23139\text{m}^3/\text{h}$ 。

① 本标准方法: 采用仪器A和仪器B氨分析仪, 同时在现场同步测定实际样品, 按样品采集和仪器分析全程序开展, 重复测定7次。

② 参比方法1HJ 533-2009: 与本标准方法同步进行, 采集7组样品并进行分析。

③ 参比方法2傅立叶变换红外光谱法: 与本标准方法同步进行, 采集7组样品并进行分析。

本标准方法和HJ 533-2009配对测定结果见表20、本标准方法和傅立叶变换红外光谱法配对测定结果见表21。

表20 污染源 B 配对测定记录表 (单位: $\mu\text{mol/mol}$)

| 样品数量 (7) | 仪器 A | | | 仪器 B | | |
|----------|---------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|---------------------|
| | 新方法测定值 (A) | 比对方 法测定 值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) | 新方法测定 值 (A) | 比对方 法测 定值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) |
| 1 | 2.35 | 2.06 | 0.29 | 2.83 | 2.06 | 0.77 |
| 2 | 2.28 | 2.6 | -0.32 | 2.43 | 2.6 | -0.17 |
| 3 | 2.97 | 2.89 | 0.08 | 2.65 | 2.89 | -0.24 |
| 4 | 3.35 | 3.27 | 0.08 | 3.54 | 3.27 | 0.27 |
| 5 | 3.3 | 2.5 | 0.8 | 2.88 | 2.5 | 0.38 |
| 6 | 3.35 | 2.27 | 1.08 | 3.02 | 2.27 | 0.75 |

| 样品数量 (7) | 仪器 A | | | 仪器 B | | |
|---------------|------------|-------------|------------------|------------|-------------|------------------|
| | 新方法测定值 (A) | 比对方法测定值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) | 新方法测定值 (A) | 比对方法测定值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) |
| 7 | 2.69 | 1.82 | 0.87 | 2.15 | 1.82 | 0.33 |
| 平均值 \bar{d} | 0.41 | | | 0.30 | | |
| 标准偏差 S_d | 0.513 | | | 0.397 | | |
| P | 0.078 | | | 0.094 | | |

表21 污染源 B 配对测定记录表 (单位: $\mu\text{mol/mol}$)

| 样品数量 (7) | 仪器 A | | | 仪器 B | | |
|---------------|------------|-------------|------------------|------------|-------------|------------------|
| | 新方法测定值 (A) | 比对方法测定值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) | 新方法测定值 (A) | 比对方法测定值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) |
| 1 | 2.35 | 0.67 | 1.68 | 2.83 | 0.67 | 2.16 |
| 2 | 2.28 | 6.42 | -4.14 | 2.43 | 6.42 | -3.99 |
| 3 | 2.97 | 4.97 | -2.00 | 2.65 | 4.97 | -2.32 |
| 4 | 3.35 | 3.99 | -0.64 | 3.54 | 3.99 | -0.45 |
| 5 | 3.3 | 3.75 | -0.45 | 2.88 | 3.75 | -0.87 |
| 6 | 3.35 | 3.86 | -0.51 | 3.02 | 3.86 | -0.84 |
| 7 | 2.69 | 3.32 | -0.63 | 2.15 | 3.32 | -1.17 |
| 平均值 \bar{d} | -0.96 | | | -1.07 | | |
| 标准偏差 S_d | 1.77 | | | 1.87 | | |
| P | 0.20 | | | 0.18 | | |

(3) 污染源C: 某印刷企业废气排气筒, 烟温 22.0°C , 湿度4.2%, 流速 6.7 m/s , 面积 0.283 m^2 , 气压 102.10 kpa , 热态流量 $6853\text{ m}^3/\text{h}$, 标况流量 $6127\text{ m}^3/\text{h}$ 。

① 本标准方法: 采用仪器A和仪器B分析仪, 同时在现场同步测定实际样品, 按样品采集和仪器分析全程序开展, 重复测定7次。

② HJ 533-2009: 与本标准方法同步进行, 采集7组样品并进行分析。

本标准方法和HJ 533-2009配对测定结果见表22。

表22 污染源 C 配对测定记录表 (单位: $\mu\text{mol/mol}$)

| 样品数量 (7) | 仪器 A | | | 仪器 B | | |
|----------|------------|-------------|------------------|------------|-------------|------------------|
| | 新方法测定值 (A) | 比对方法测定值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) | 新方法测定值 (A) | 比对方法测定值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) |
| 1 | 1.34 | 0.87 | 0.47 | 1.89 | 0.87 | 1.02 |

| 样品数量 (7) | 仪器 A | | | 仪器 B | | |
|---------------|------------|-------------|------------------|------------|-------------|------------------|
| | 新方法测定值 (A) | 比对方法测定值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) | 新方法测定值 (A) | 比对方法测定值 (B) | 配对差值 ($d=A-B$) |
| 2 | 0.99 | 0.94 | 0.05 | 1.91 | 0.94 | 0.97 |
| 3 | 1.38 | 1.08 | 0.3 | 2.35 | 1.08 | 1.27 |
| 4 | 1.14 | 0.04 | 1.1 | 2.46 | 0.04 | 2.42 |
| 5 | 1.28 | 1.41 | -0.13 | 2.27 | 1.41 | 0.86 |
| 6 | 0.87 | 1.25 | -0.38 | 2.27 | 1.25 | 1.02 |
| 7 | 0.51 | 1.11 | -0.6 | 2.25 | 1.11 | 1.14 |
| 平均值 \bar{d} | 0.12 | | | 1.23 | | |
| 标准偏差 S_d | 0.57 | | | 0.54 | | |
| P | 0.61 | | | 0.0008 | | |

6.2.2 方法比对结论

当自由度 $n-1=6$ 时, $T=2.447$ ($\alpha=0.05$, 双侧), 对于固定污染源 A, 3 台分析仪的氨浓度比对结果均有 $P>\alpha=0.05$, 代表本标准方法和 HJ 533-2009 的测定结果无显著差异, 不同方法之间具有可比性; 对于固定污染源 B, 仪器 A 和仪器 B 的氨浓度分别与 HJ 533-2009、傅立叶变换红外光谱法测定结果比对, 均有 $P>\alpha=0.05$, 代表本标准方法和 HJ 533-2009、傅立叶变换红外光谱法的测定结果无显著差异, 不同方法之间具有可比性; 对于固定污染源 C, 仪器 A 的氨浓度比对结果均有 $P>\alpha=0.05$, 具有可比性; 但仪器 B 氨浓度比对结果均有 $P<\alpha=0.05$ 不具有可比性。仪器 B 在低浓度时数据偏高, 通过调整仪器低浓度线性可实现该仪器的可比性。

比对结果表明: 对于不同典型行业污染源, 本标准方法和其他方法无显著性差异, 具有可比性。

6.2.3 方法比对结论分析

方法比对试验的结论表明, 只要按照本标准规定的分析步骤, 在测试过程中严格执行相关质量保证和质量控制措施, 本方法与其他固定污染源废气监测方法所得结果具有可比性。

7 方法验证

7.1 方法验证实验室的选择

编制组邀请上海市奉贤区环境监测站、上海市金山区环境监测站、上海市松江区环境监测站、上海市嘉定区环境监测站、上海市浦东区环境监测站和上海市宝山区环境监测站 6 家上海市区级环境监测站参与本方法验证工作。6 家验证实验室使用的便携式激光抽取法氨分析仪信息见表 23。参

与验证的技术人员均符合 HJ373 规定。

表23 方法验证使用仪器情况汇总表

| 验证单位 | 规格型号 | 仪器编号 | 生产厂家 |
|-------------|------------------|--------------|----------------|
| 上海市奉贤区环境监测站 | LasIR RB120T-NH3 | LAS22029 | 优胜仪器（南京）有限公司 |
| 上海市金山区环境监测站 | PreGASS®-3500 | YDDG01307006 | 上海淳禧应用技术股份有限公司 |
| 上海市松江区环境监测站 | PreGASS®-3500 | YDDG02110004 | 上海淳禧应用技术股份有限公司 |
| 上海市嘉定区环境监测站 | LasIR RB120T-NH3 | LAS21113C | 优胜仪器（南京）有限公司 |
| 上海市浦东区环境监测站 | PreGASS®-3500 | YDDG01307005 | 上海淳禧应用技术股份有限公司 |
| 上海市宝山区环境监测站 | LasIR RB120T-NH3 | LAS21114C | 优胜仪器（南京）有限公司 |

7.2 验证方案

7.2.1 方法验证拟采用的验证样品

实验室内精密度和正确度验证采用统一标准气体样品，标准气体不确定度 $\pm 2\%$ 以内，氨标准气体浓度分别为 $19 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $101 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $211 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 。实际样品测定选择某半导体企业酸性粉尘排气筒，该排口污染物排放浓度较稳定，平台具有较好的采样条件。实际样品的测定由各验证单位按样品采集和仪器分析全程序开展。

7.2.2 检出限和测定下限

按照 HJ 168-2020 的有关规定，采用配气装置配置约 $2 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 的氨气标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 11 次平行测定，计算检出限和测定下限等参数。

7.2.3 精密度

①氨标准气体：采用高、中、低 3 个不同含量（ $19 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $101 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 $211 \mu\text{mol}/\text{mol}$ ）的统一样品，按照方法要求进行分析，每个浓度样品至少平行测定 6 次，分别计算不同含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

②实际样品：选择某半导体企业酸性粉尘排气筒排放口进行实际样品的方法精密度实验，各验证单位分别对实际样品进行现场分析测试，按照仪器分析过程，同时进行现场分析，连续测定 6 次，分别计算样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

7.2.4 正确度

①氨标准气体：采用高、中、低 3 个不同含量（ $19 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $101 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 $211 \mu\text{mol}/\text{mol}$ ）的统一样品，按照方法要求进行分析，每个浓度样品至少平行测定 6 次，分别计算不同含量样品的相对误差。

编制组对验证数据进行统计分析，按照 HJ 168-2020 附录 A4.2~A4.6 确定方法精密度，按照 HJ 168-2020 附录 A.5 确定方法正确度，各验证单位确定的方法检出限的最高值为最终方法检出限。

另外，编制组汇总验证情况，结合国内外相关标准等文献资料，提出质量保证和质量控制要求。

7.3 方法验证过程及结论

7.3.1 方法验证过程

按照方法验证方案准备试验用品，与验证单位确定验证时间。参加验证的操作人员均熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。6家验证实验室依据7.2验证方案进行检出限、精密度、准确度验证实验。

7.3.1 方法验证结论

(1) 方法检出限和测定下限

6家验证实验室对方法检出限进行了验证，氨检出限为 0.5 mg/m^3 ，测定下限为 2.0 mg/m^3 。

(2) 精密度

6家验证实验室分别对浓度水平为 $19\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 、 $101\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 和 $211\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 氨气标准气体的统一样品进行测定，每个浓度样品平行测定6次。

实验室内相对标准偏差分别为： $0.78\%\sim 3.24\%$ 、 $0.15\%\sim 1.14\%$ 、 $0.14\%\sim 0.74\%$ ；

实验室间相对标准偏差为 2.28% 、 2.22% 、 1.76% ；

重复性限分别为 $1.11\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 、 $1.81\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 和 $2.25\text{ }\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限为 $1.63\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 、 $6.57\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 和 $10.53\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 。

6家验证实验室分别对某半导体企业酸性粉尘排气筒废气中的氨平行测定6次。

实验室内相对标准偏差为 $6.62\%\sim 18.74\%$ ；

实验室间相对标准偏差为 16.13% ；

重复性限为 $0.95\text{ }\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限为 $1.36\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 。

(3) 正确度

6家验证实验室分别对浓度水平为 $9\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 、 $101\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 和 $211\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 氨气标准气体的统一样品进行测定，每个浓度样品平行测定6次。

实验室内相对误差范围分别为 $1.25\%\sim 8.35\%$ 、 $1.23\%\sim 3.54\%$ 、 $0.01\%\sim 3.26\%$ ；

相对误差最终值分别为 $5.67\%\pm 4.82\%$ 、 $2.39\%\pm 1.95\%$ 和 $1.27\%\pm 2.70\%$ 。

方法验证数据具体见附件一《方法验证报告》。

8 参考文献

- [1] 氨对人体健康的危害. 卫生部卫生应急办公室, 中国 CDC 职业卫生与中毒控制所. 2012-11.
- [2] 吕雪梅. 典型排放源大气活性氮浓度和氨同位素特征及城市大气氨来源解析[D]. 山东大学, 2020.
- [3] 顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 等. 稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性[J]. 环境科学, 2020, 41(07): 3095-3101.
- [4] 赵国梁, 常景云, 成杰民, 魏敏, 许鹏举. 2008—2018 年山东省人为源氨排放清单研究[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(02): 259-265.
- [5] 董艳强, 陈长虹, 黄成, 等. 长江三角洲地区人为源氨排放清单及分布特征[J]. 环境科学学报, 2009, 29(08): 1611-1617.
- [6] 尤翔宇, 刘湛, 张青梅, 等. 长株潭地区人为源氨排放清单及分布特征[J]. 环境科学, 2016, 37(01): 94-101.
- [7] 钟洪玲, 陈鸥, 王洪亮, 曹莉莉, 梁超, 刘国栋, 罗志刚. 超低排放下燃煤电厂氨排放特征[J]. 环境科学研究, 2021, 34(01): 124-131.
- [8] 李富春. 川渝地区农业生态系统 NH₃ 排放[D]. 昆明理工大学, 2009.
- [9] Frank Uekoetter, *Enriching the Earth. Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production.* By Vaclav Smil. Cambridge, Massachusetts, London, England: The MIT Press, 2001. xvii + 338 pp. Illustrations, appendixes, notes, index. \$34.95, *Environmental History*, Volume 7, Issue 3, July 2002, Pages 532–533, <https://doi.org/10.2307/3985938>.
- [10] 沈兴玲, 尹沙沙, 郑君瑜, 等. 广东省人为源氨排放清单及减排潜力研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(01): 43-53.
- [11] 李静, 曾伟斌, 周翼飞, 等. 我国农业氨排放估算方法研究进展[J]. 生态学报, 2018, 38(22): 8256-8265.
- [12] 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[A]. 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) [C]. 中国环境科学学会: 中国环境科学学会, 2020: 8.
- [13] 杨旭, 刘霖, 李金义, 杜振辉, 张哲远. 基于中红外 DFB-ICL 的氨气传感器设计[J]. 大气与环境光学学报, 2017, 12(06): 411-418.
- [14] 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(01): 139-141.
- [15] 姚善卓, 张玲玲, 李友杰. 氨气来源及氨气传感器应用[J]. 广州化工, 2011, 39(02): 44-46.
- [16] 王艳, 段学军. 氨污染: 被忽视的雾霾元凶[J]. 生态经济, 2017, 33(06): 6-9.
- [17] Wang Jian, Maiorov M, Jeffries J B. *Measurement Science & Technology*, 2000, 11: 1576.
- [18] Xia H, Dong F.Z, Wu B, et al. Sensitive absorption measurements of hydrogen sulfide at 1.578 μm using wavelength modulation spectroscopy, *Chin. Phys. B* 24 (2015) 034204.
- [19] Ye W.L, Zheng C.T, Yu X, et al. Design and performances of a mid-infrared CH₄ detection device with novel three channel-based LS-FTF self-adaptive denoising structure, *Sensors Actuators B: Chem.* 155 (2011) 37–45.
- [20] Lackner M. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) in the process industries—A REVIEW[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2007, 23(2): 65-147.

- [21] Hancock G, Van Helden J H, Peverall R, et al. Direct and wavelength modulation spectroscopy using a cw external cavity quantum cascade laser[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(20).
- [22] Sur R, Sun K, Jeffries J B, et al. Scanned-wavelength-modulation-spectroscopy sensor for CO, CO₂, CH₄ and H₂O in a high-pressure engineering-scale transport-reactor coal gasifier[J]. Fuel, 2015: 102-111.
- [23] 吴世民. PIMS 多点式激光光谱氨逃逸监测系统介绍及实际应用[A]. 中国节能协会热电产业联盟.2016 燃煤电厂超低排放形势下 SCR 脱硝系统运行管理及氨逃逸监测、空预器堵塞与低温省煤器改造技术交流研讨会论文集[C].中国节能协会热电产业联盟:北京中能联创信息咨询有限公司,2016:9.
- [24] 王彪,鹿洪飞,李奥奇,黄硕,戴童欣,连厚泉.VCSEL 激光光源的单光路 TDLAS 氨气检测系统的研制[J].激光杂质, 2020,41(5):57-61.
- [25] 李龙,杨燕昱,陈文亮,杜振辉,徐可欣.基于 HWG 气体池的 TDLAS 氨气测量中影响条件的修正[J].光电工程,2015,42(12):35-40.
- [26] 张立芳,王飞,俞李斌,严建华,岑可法.基于可调谐激光吸收光谱技术的脱硝过程中微量逃逸氨气检测实验研究[J].光谱学与光谱分析,2015,35(06):1639-1642.
- [27] 彭勇. 基于可调谐光纤激光器的痕量气体光声光谱检测技术研究[D].大连理工大学,2011.
- [28] 张增福,邹得宝,陈文亮,赵会娟,徐可欣.TDLAS 逃逸氨检测中温度影响的研究[J].光电工程,2014,41(06):32-37.
- [29] 陈贞,邢笑雪.基于 PbSe 量子点近红外光源的氨气检测[J].云南大学学报(自然科学版),2018,40(05):955-960.
- [30] 郭珉. 基于光纤麦克风增强型光声光谱的痕量氨气检测技术[D].大连理工大学,2019.
- [31] 温强. 基于 TDLAS 直插式氨气在线检测系统的研究[D].浙江大学,2016.
- [32] 宜清正,汤光华,孟庆博,丁广华,杨剑,苗丰,孔红兵.便携式氨表在氨法脱硫氨逃逸监测中的应用[J].电力科技与环保,2017,33(03):37-39.
- [33] 任姣,张韶华,宋敏,姚军. 可调谐红外激光吸收光谱法在氨逃逸检测系统中的研究与应用[A]. 中国光学学会红外与光电器件专业委员会、中国光学光电子行业协会红外分会、国家红外及工业电热产品质量监督检验中心、中国机械工程学会工业炉分会、中国光学学会锦州分会、云南省光学学会、中国电子学会量子电子学与光电子学分会、中国电工技术学会电热专业委员会.全国第十六届红外加热暨红外医学发展研讨会论文及论文摘要集[C].中国光学学会红外与光电器件专业委员会、中国光学光电子行业协会红外分会、国家红外及工业电热产品质量监督检验中心、中国机械工程学会工业炉分会、中国光学学会锦州分会、云南省光学学会、中国电子学会量子电子学与光电子学分会、中国电工技术学会电热专业委员会:锦州市光学学会,2017:4.
- [34] 成俊娜,杨凌,郝欣,赵韦静,王晓辰.基于 STM32 的氨气检测系统的设计[J].科技资讯,2021,19(07):60-63.
- [35] 曲哲超,李斌成,韩艳玲.基于量子级联激光器光腔衰荡光谱技术的痕量氨气检测[J].红外与毫米波学报,2012,31(05):431-436.

- [36] 张嘉琪,胡馨升,陈培飞,周艳,关文玲.纳米 TiO₂ 敏感膜修饰的 QCM 气体传感器检测氨气的研究[J].仪表技术与传感器,2015(02):5-7+50.
- [37] 周飞梅,曹志勇,汤治,郑志明,汪景婷.采用离子色谱法检测电除尘飞灰中的氨含量[J].浙江电力,2014,33(06):43-47.
- [38] 金典,龚玲,彭逸,王海波.傅立叶红外分析仪对垃圾焚烧氨逃逸监测研究[J].资源节约与环保.2019,04:131+137.
- [39] 鹿洪飞. 近红外 VCSEL 型 TDLAS 氨气检测系统的研制[D].中国科学院大学(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所),2020.
- [40] 许康. 基于多光谱融合的氨气和一氧化氮浓度测量方法研究[D].东南大学,2016.
- [41] 赵迎. 基于 TDLAS 技术的氨气检测的研究[D].天津大学,2014.
- [42] 李宁. 基于可调谐激光吸收光谱技术的气体在线检测及二维分布重建研究[D].浙江大学,2008.
- [43] 李艾宸. 基于可调谐激光吸收光谱技术的逃逸氨检测系统研究[D].华北电力大学(北京),2017.
- [44] 王喆. 基于可调谐二极管激光吸收光谱的氨气浓度检测系统研究[D].天津大学,2016.

附件一

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 氨的测定 便携式抽取激光法

项目主编单位：上海市环境监测中心、上海市化工环境保护监测站、
优胜仪器（南京）有限公司、上海淳禧应用技术股份有限公司、上
海金艺检测技术有限公司和上海市闵行区环境监测站

验证单位：上海市奉贤区环境监测站、上海市金山区环境监测站、
上海市松江区环境监测站、上海市嘉定区环境监测站、上海市浦东
区环境监测站、上海市宝山区环境监测站

项目负责人及职称：宋钊 高级工程师

通讯地址：上海市三江路 55 号 电话：021-24011718

报告编写人及职称：陆立群 工程师

报告日期：2023 年 4 月 16 日

目 录

| | | |
|-----|---------------------|----|
| 1 | 原始测试数据..... | 50 |
| 1.1 | 实验室基本情况..... | 50 |
| 1.2 | 方法检出限、测定下限测试数据..... | 51 |
| 1.3 | 方法精密度测试数据..... | 54 |
| 1.4 | 方法准确度测试数据..... | 61 |
| 2 | 方法验证数据汇总..... | 64 |
| 2.1 | 方法检出限、测定下限汇总..... | 64 |
| 2.2 | 方法精密度汇总..... | 64 |
| 2.3 | 方法准确度汇总..... | 66 |
| 3 | 方法验证结论..... | 67 |

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的单位及人员基本情况、仪器使用情况及标准物质使用情况见附表 1-1-1 至附表 1-1-3。

附表 1-1-1 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 | 上海市奉贤区环境监测站 | 赵磊 | 男 | 46 | 应急室主任(工程师) | 计算机科学与技术 | 26 |
| | | 韩超 | 男 | 33 | 现场室副主任(工程师) | 高分子材料与工程 | 8 |
| | | 张越 | 男 | 24 | 现场室(助理工程师) | 材料化学 | 2 |
| 2 | 上海市金山区环境监测站 | 邵家杰 | 男 | 35 | 工程师 | 环境工程 | 12 |
| | | 陈斌 | 男 | 37 | 工程师 | 应用化学 | 12 |
| 3 | 上海市松江区环境监测站 | 张仲敏 | 男 | 42 | 工程师 | 生物技术 | 21 |
| | | 杨思伟 | 女 | 33 | 助理工程师 | 应用化学 | 7 |
| 4 | 上海市嘉定区环境监测站 | 倪欢 | 男 | 26 | 助工 | 环境工程 | 4 |
| | | 何佳旸 | 男 | 28 | 助工 | 能源系统 | 2 |
| 5 | 上海市浦东区环境监测站 | 唐越 | 男 | 27 | 助理工程师 | 环境工程 | 5 |
| | | 益为豪 | 男 | 24 | 助理工程师 | 环境工程 | 2 |
| 6 | 上海市宝山区环境监测站 | 盛玮 | 女 | 39 | 现场监测室主管(工程师) | 材料物理与化学 | 11 |
| | | 蔡杰 | 男 | 40 | 助理工程师 | 生物科学 | 6 |
| | | 王子源 | 男 | 28 | 助理工程师 | 化学工程与工艺 | 5 |

附表 1-1-2 使用仪器情况登记表

| 验证单位 | 仪器型号 | 出厂编号 | 性能状况 | 实验室编号 |
|-------------|------------------|--------------|------|-------|
| 上海市奉贤区环境监测站 | LasIR RB120T-NH3 | LAS22029 | 正常 | 实验室 1 |
| 上海市金山区环境监测站 | PreGASS®-3500 | YDDG01307006 | 正常 | 实验室 2 |
| 上海市松江区环境监测站 | PreGASS®-3500 | YDDG02110004 | 正常 | 实验室 3 |
| 上海市嘉定区环境监测站 | LasIR RB120T-NH3 | LAS21113C | 正常 | 实验室 4 |
| 上海市浦东区环境监测站 | PreGASS®-3500 | YDDG01307005 | 正常 | 实验室 5 |
| 上海市宝山区环境监测站 | LasIR RB120T-NH3 | LAS21114C | 正常 | 实验室 6 |

附表 1-1-3 使用标准物质登记表

| 序号 | 标准气体名称 | 批号 | 定值日期 | 有效期限 | 标准值 (mol/mol) | 相对扩展 不确定度 | 生产厂家 |
|----|---------------|-----------------------------------|------------|------------|------------------|--------------|--------------------------|
| 1 | 氮中氨气体 标准物质 | GBW (E) 062178 202207290056 | 2022.07.29 | 2023.01.28 | 211 | ±2% | 液化空气(上海) 压缩气体 有限公司 |
| 2 | 氮中氨气体 标准物质 | GBW (E) 062178 202207290059 | 2022.07.29 | 2023.01.28 | 101 | ±2% | 液化空气(上海) 压缩气体 有限公司 |
| 3 | 氮中氨气体 标准物质 | GBW (E) 062178 202208030039 | 2022.08.03 | 2023.02.02 | 19.0 | ±2% | 液化空气(上海) 压缩气体 有限公司 |

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表1-2-1至表1-2-6为6家验证实验室对氨标准样品进行全过程测定的方法检出限和测定下限原始测试数据。

附表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市奉贤区环境监测站

测试日期：2022年11月16日

| 平行样品编号 | 试样 | |
|----------------------------|-------|------|
| 测定结果 (μmol/mol) | 1 | 1.42 |
| | 2 | 1.83 |
| | 3 | 1.68 |
| | 4 | 1.86 |
| | 5 | 1.42 |
| | 6 | 1.57 |
| | 7 | 1.66 |
| | 8 | 1.63 |
| | 9 | 1.70 |
| | 10 | 1.51 |
| | 11 | 1.34 |
| 平均值 \bar{x}_i (μmol/mol) | 1.60 | |
| 标准偏差 S_i (μmol/mol) | 0.17 | |
| t 值 | 2.764 | |
| 方法检出限 (μmol/mol) | 0.46 | |

| | |
|--------------------------------|------|
| 方法测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1.84 |
|--------------------------------|------|

附表 1-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市金山区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行样品编号 | 试样 | |
|---|-------|------|
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 1.31 |
| | 2 | 1.43 |
| | 3 | 1.05 |
| | 4 | 1.41 |
| | 5 | 1.40 |
| | 6 | 1.54 |
| | 7 | 1.26 |
| | 8 | 1.34 |
| | 9 | 1.63 |
| | 10 | 1.21 |
| | 11 | 1.52 |
| 平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 1.37 | |
| 标准偏差 S_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.16 | |
| t 值 | 2.764 | |
| 方法检出限 ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.45 | |
| 方法测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1.80 | |

附表 1-2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市松江区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行样品编号 | 试样 | |
|------------------------------|----|------|
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 1.79 |
| | 2 | 1.95 |
| | 3 | 1.86 |
| | 4 | 1.60 |

| | | |
|------------------------------------|----|-------|
| | 5 | 1.42 |
| | 6 | 1.42 |
| | 7 | 1.52 |
| | 8 | 1.67 |
| | 9 | 1.70 |
| | 10 | 1.59 |
| | 11 | 1.51 |
| 平均值 x_i ($\mu\text{mol/mol}$) | | 1.64 |
| 标准偏差 S_i ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.17 |
| t 值 | | 2.764 |
| 方法检出限 ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.48 |
| 方法测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$) | | 1.92 |

附表 1-2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市嘉定区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行样品编号 | 试样 | |
|-----------------------------------|----|------|
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 1.98 |
| | 2 | 1.74 |
| | 3 | 1.92 |
| | 4 | 1.67 |
| | 5 | 1.50 |
| | 6 | 1.56 |
| | 7 | 1.53 |
| | 8 | 1.61 |
| | 9 | 1.57 |
| | 10 | 1.51 |
| | 11 | 1.64 |
| 平均值 x_i ($\mu\text{mol/mol}$) | | 1.66 |

| | |
|------------------------------------|-------|
| 标准偏差 S_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.16 |
| t 值 | 2.764 |
| 方法检出限 ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.45 |
| 方法测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1.80 |

附表 1-2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市浦东区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行样品编号 | 试样 | |
|---|-------|------|
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 1.77 |
| | 2 | 1.45 |
| | 3 | 1.67 |
| | 4 | 1.53 |
| | 5 | 1.94 |
| | 6 | 1.53 |
| | 7 | 1.60 |
| | 8 | 1.86 |
| | 9 | 1.53 |
| | 10 | 1.59 |
| | 11 | 1.62 |
| 平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 1.64 | |
| 标准偏差 S_i ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.15 | |
| t 值 | 2.764 | |
| 方法检出限 ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.42 | |
| 方法测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1.68 | |

附表 1-2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市宝山区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行样品编号 | 试样 |
|--------|----|
|--------|----|

| 平行样品编号 | | 试样 |
|----------------------------|----|-------|
| 测定结果 (μmol/mol) | 1 | 1.42 |
| | 2 | 1.51 |
| | 3 | 1.33 |
| | 4 | 1.74 |
| | 5 | 1.50 |
| | 6 | 1.67 |
| | 7 | 1.19 |
| | 8 | 1.46 |
| | 9 | 1.26 |
| | 10 | 1.44 |
| | 11 | 1.19 |
| 平均值 \bar{x}_i (μmol/mol) | | 1.43 |
| 标准偏差 S_i (μmol/mol) | | 0.18 |
| t 值 | | 2.764 |
| 方法检出限 (μmol/mol) | | 0.49 |
| 方法测定下限 (μmol/mol) | | 1.96 |

1.3 方法精密度测试数据

表1-3-1至表1-3-6为6家验证实验室对低中高浓度样品进行全过程测定的精密度原始测试数据。

附表 1-3-1 精密度测试数据表

验证单位：上海市奉贤区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|--------------------|---|-------------|--------------|--------------|
| | | 19 μmol/mol | 101 μmol/mol | 211 μmol/mol |
| 测定结果 (μmol/mol) | 1 | 19.72 | 99.09 | 205.05 |
| | 2 | 20.00 | 99.56 | 205.58 |
| | 3 | 20.04 | 100.13 | 205.86 |
| | 4 | 20.21 | 99.93 | 205.72 |

| | | | | |
|------------------------------------|---|-------|--------|--------|
| | 5 | 20.15 | 100.10 | 205.61 |
| | 6 | 19.81 | 99.75 | 205.70 |
| 平均值 x_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 19.99 | 99.76 | 205.59 |
| 标准偏差 S_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.19 | 0.39 | 0.28 |
| 相对标准偏差 (%) | | 0.95 | 0.39 | 0.14 |

附表 1-3-2 精密度测试数据表

验证单位：上海市金山区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|------------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | 211 $\mu\text{mol/mol}$ |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 20.35 | 103.70 | 210.28 |
| | 2 | 20.48 | 104.14 | 210.54 |
| | 3 | 20.59 | 104.48 | 210.90 |
| | 4 | 20.61 | 104.81 | 211.04 |
| | 5 | 20.67 | 105.06 | 211.39 |
| | 6 | 20.82 | 105.29 | 211.72 |
| 平均值 x_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 20.59 | 104.58 | 210.98 |
| 标准偏差 S_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.16 | 0.59 | 0.53 |
| 相对标准偏差 (%) | | 0.78 | 0.57 | 0.25 |

附表 1-3-3 精密度测试数据表

验证单位：上海市松江区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|---------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | 211 $\mu\text{mol/mol}$ |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 19.53 | 101.96 | 211.03 |
| | 2 | 20.62 | 103.99 | 212.18 |
| | 3 | 20.79 | 105.21 | 213.77 |
| | 4 | 20.11 | 104.44 | 214.15 |
| | 5 | 20.33 | 104.44 | 214.48 |

| | | | | |
|------------------------------------|---|-------|--------|--------|
| | 6 | 20.52 | 105.15 | 215.30 |
| 平均值 x_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 20.32 | 104.20 | 213.49 |
| 标准偏差 S_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.45 | 1.19 | 1.58 |
| 相对标准偏差 (%) | | 2.22 | 1.14 | 0.74 |

附表 1-3-4 精密度测试数据表

验证单位：上海市嘉定区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|------------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | 211 $\mu\text{mol/mol}$ |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 19.86 | 101.83 | 209.49 |
| | 2 | 20.02 | 102.76 | 210.16 |
| | 3 | 20.17 | 103.12 | 210.56 |
| | 4 | 20.29 | 103.33 | 210.75 |
| | 5 | 20.39 | 103.56 | 211.00 |
| | 6 | 20.42 | 103.71 | 210.75 |
| 平均值 x_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 20.19 | 103.05 | 210.45 |
| 标准偏差 S_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.22 | 0.69 | 0.55 |
| 相对标准偏差 (%) | | 1.09 | 0.67 | 0.26 |

附表 1-3-5 精密度测试数据表

验证单位：上海市浦东区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|---------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | 211 $\mu\text{mol/mol}$ |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 18.71 | 99.65 | 203.0 |
| | 2 | 18.53 | 99.74 | 203.7 |
| | 3 | 19.10 | 99.76 | 204.2 |
| | 4 | 19.93 | 99.40 | 204.4 |
| | 5 | 20.04 | 99.43 | 204.6 |
| | 6 | 19.11 | 99.56 | 204.9 |

| | | | |
|------------------------------------|-------|-------|--------|
| 平均值 x_l ($\mu\text{mol/mol}$) | 19.24 | 99.59 | 204.13 |
| 标准偏差 S_l ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.62 | 0.15 | 0.69 |
| 相对标准偏差 (%) | 3.24 | 0.15 | 0.34 |

附表 1-3-6 精密度测试数据表

验证单位：上海市宝山区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|------------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | 211 $\mu\text{mol/mol}$ |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 19.36 | 103.57 | 210.88 |
| | 2 | 19.80 | 103.83 | 211.49 |
| | 3 | 20.19 | 104.01 | 211.84 |
| | 4 | 20.37 | 104.14 | 211.93 |
| | 5 | 20.52 | 104.27 | 212.12 |
| | 6 | 20.64 | 104.33 | 212.08 |
| 平均值 x_l ($\mu\text{mol/mol}$) | | 20.15 | 104.03 | 211.72 |
| 标准偏差 S_l ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.48 | 0.29 | 0.47 |
| 相对标准偏差 (%) | | 2.40 | 0.28 | 0.22 |

表1-3-7至表1-3-12为6家验证实验室对实际样品进行全过程测定的精密度原始测试数据。

附表 1-3-7 实际样品精密度测试数据表

验证单位：上海市奉贤区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 15 日

| 平行号 | | 实际样品 |
|-----------------------------------|---|------|
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 2.83 |
| | 2 | 3.24 |
| | 3 | 2.98 |
| | 4 | 2.48 |
| | 5 | 2.47 |
| | 6 | 1.83 |
| 平均值 x_l ($\mu\text{mol/mol}$) | | 2.64 |

| | |
|------------------------------------|-------|
| 标准偏差 S_I ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.49 |
| 相对标准偏差 (%) | 18.74 |

附表 1-3-8 实际样品精密度测试数据表

验证单位：上海市金山区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 15 日

| 平行号 | | 实际样品 |
|------------------------------------|---|-------|
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 1.96 |
| | 2 | 2.07 |
| | 3 | 3.00 |
| | 4 | 2.91 |
| | 5 | 2.42 |
| | 6 | 2.54 |
| 平均值 x_I ($\mu\text{mol/mol}$) | | 2.48 |
| 标准偏差 S_I ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.42 |
| 相对标准偏差 (%) | | 17.09 |

附表 1-3-9 实际样品精密度测试数据表

验证单位：上海市松江区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 15 日

| 平行号 | | 实际样品 |
|------------------------------------|---|------|
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 2.22 |
| | 2 | 2.45 |
| | 3 | 2.53 |
| | 4 | 2.71 |
| | 5 | 2.59 |
| | 6 | 2.57 |
| 平均值 x_I ($\mu\text{mol/mol}$) | | 2.51 |
| 标准偏差 S_I ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.17 |
| 相对标准偏差 (%) | | 6.62 |

附表 1-3-10 实际样品精密度测试数据表

验证单位：上海市嘉定区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 15 日

| 平行号 | | 实际样品 |
|------------------------------------|---|-------|
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 1.98 |
| | 2 | 2.45 |
| | 3 | 2.53 |
| | 4 | 2.71 |
| | 5 | 2.59 |
| | 6 | 2.57 |
| 平均值 x_l ($\mu\text{mol/mol}$) | | 2.47 |
| 标准偏差 S_l ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.26 |
| 相对标准偏差 (%) | | 10.33 |

附表 1-3-11 实际样品精密度测试数据表

验证单位：上海市浦东区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 15 日

| 平行号 | | 实际样品 |
|------------------------------------|---|-------|
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 2.22 |
| | 2 | 2.47 |
| | 3 | 2.00 |
| | 4 | 1.70 |
| | 5 | 2.20 |
| | 6 | 2.35 |
| 平均值 x_l ($\mu\text{mol/mol}$) | | 2.16 |
| 标准偏差 S_l ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.27 |
| 相对标准偏差 (%) | | 12.69 |

附表 1-3-12 实际样品精密度测试数据表

验证单位：上海市宝山区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 15 日

| 平行号 | | 实际样品 |
|------------------------------------|---|-------|
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 1.70 |
| | 2 | 1.99 |
| | 3 | 1.54 |
| | 4 | 1.11 |
| | 5 | 1.57 |
| | 6 | 1.84 |
| 平均值 x_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 1.63 |
| 标准偏差 S_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 0.30 |
| 相对标准偏差 (%) | | 18.68 |

1.4 方法正确度测试数据

附表1-4-1至表1-4-6为6台仪器低中高浓度样品进行全过程测定的正确度原始测试数据。

附表 1-4-1 正确度测试数据表

验证单位：上海市奉贤区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|-----------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | 211 $\mu\text{mol/mol}$ |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 19.72 | 99.09 | 205.05 |
| | 2 | 20.00 | 99.56 | 205.58 |
| | 3 | 20.04 | 100.13 | 205.86 |
| | 4 | 20.21 | 99.93 | 205.72 |
| | 5 | 20.15 | 100.10 | 205.61 |
| | 6 | 19.81 | 99.75 | 205.70 |
| 平均值 x_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 19.99 | 99.76 | 205.59 |
| 相对误差 RE_i (%) | | 5.20 | 1.23 | 2.57 |

附表 1-4-2 正确度测试数据表

验证单位：上海市金山区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|-----------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | 211 $\mu\text{mol/mol}$ |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 20.35 | 103.70 | 210.28 |
| | 2 | 20.48 | 104.14 | 210.54 |
| | 3 | 20.59 | 104.48 | 210.90 |
| | 4 | 20.61 | 104.81 | 211.04 |
| | 5 | 20.67 | 105.06 | 211.39 |
| | 6 | 20.82 | 105.29 | 211.72 |
| 平均值 x_l ($\mu\text{mol/mol}$) | | 20.59 | 104.58 | 210.98 |
| 相对误差 RE_i (%) | | 8.35 | 3.54 | 0.01 |

附表 1-4-3 正确度测试数据表

验证单位：上海市松江区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|-----------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | 211 $\mu\text{mol/mol}$ |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 19.53 | 101.96 | 211.03 |
| | 2 | 20.62 | 103.99 | 212.18 |
| | 3 | 20.79 | 105.21 | 213.77 |
| | 4 | 20.11 | 104.44 | 214.15 |
| | 5 | 20.33 | 104.44 | 214.48 |
| | 6 | 20.52 | 105.15 | 215.30 |
| 平均值 x_l ($\mu\text{mol/mol}$) | | 20.32 | 104.20 | 213.49 |
| 相对误差 RE_i (%) | | 6.93 | 3.17 | 1.18 |

附表 1-4-4 正确度测试数据表

验证单位：上海市嘉定区环境监测站测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|-----------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | 211 $\mu\text{mol/mol}$ |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 19.86 | 101.83 | 209.49 |
| | 2 | 20.02 | 102.76 | 210.16 |
| | 3 | 20.17 | 103.12 | 210.56 |
| | 4 | 20.29 | 103.33 | 210.75 |
| | 5 | 20.39 | 103.56 | 211.00 |
| | 6 | 20.42 | 103.71 | 210.75 |
| 平均值 x_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 20.19 | 103.05 | 210.45 |
| 相对误差 RE_i (%) | | 6.27 | 2.03 | 0.26 |

附表 1-4-5 正确度测试数据表

验证单位：上海市浦东区环境监测站测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|-----------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | 211 $\mu\text{mol/mol}$ |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 18.71 | 99.65 | 203.0 |
| | 2 | 18.53 | 99.74 | 203.7 |
| | 3 | 19.10 | 99.76 | 204.2 |
| | 4 | 19.93 | 99.40 | 204.4 |
| | 5 | 20.04 | 99.43 | 204.6 |
| | 6 | 19.11 | 99.56 | 204.9 |
| 平均值 x_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 19.24 | 99.59 | 204.13 |
| 相对误差 RE_i (%) | | 1.25 | 1.40 | 3.26 |

附表 1-4-6 正确度测试数据表

验证单位：上海市宝山区环境监测站

测试日期：2022 年 11 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | |
|-----------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | 211 $\mu\text{mol/mol}$ |
| 测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$) | 1 | 19.36 | 103.57 | 210.88 |
| | 2 | 19.80 | 103.83 | 211.49 |
| | 3 | 20.19 | 104.01 | 211.84 |
| | 4 | 20.37 | 104.14 | 211.93 |
| | 5 | 20.52 | 104.27 | 212.12 |
| | 6 | 20.64 | 104.33 | 212.08 |
| 平均值 x_j ($\mu\text{mol/mol}$) | | 20.15 | 104.03 | 211.72 |
| 相对误差 RE_i (%) | | 6.04 | 3.00 | 0.34 |

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表2-1-1为6家验证单位方法验证结果中检出限、测定下限的统计分析，其结果如下：

附表 2-1-1 检出限测试数据汇总表

| 实验室号 | 检出限 ($\mu\text{mol/mol}$) | 测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$) |
|------|-----------------------------|------------------------------|
| 1 | 0.46 | 1.84 |
| 2 | 0.45 | 1.80 |
| 3 | 0.48 | 1.92 |
| 4 | 0.45 | 1.80 |
| 5 | 0.42 | 1.68 |
| 6 | 0.49 | 1.96 |

结论：方法检出限为0.42 $\mu\text{mol/mol}$ ~0.49 $\mu\text{mol/mol}$ ，测定下限为1.69 $\mu\text{mol/mol}$ ~1.96 $\mu\text{mol/mol}$ 。方法检出限的最大值为0.49 $\mu\text{mol/mol}$ ，因此规定检出限为0.5 mg/m^3 。

2.2 方法精密度汇总

附表2-2-1和附表2-2-2为6家实验室方法精密度验证数据汇总情况，其结果如下：

附表 2-2-1 标准样品方法精密度测试数据汇总表

| 实验室号 | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | | | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | | | 211 $\mu\text{mol/mol}$ | | |
|---|--|----------------------------------|----------------|--|----------------------------------|----------------|--|----------------------------------|----------------|
| | \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | S_i ($\mu\text{mol/mol}$) | RSD_i (%) | \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | S_i ($\mu\text{mol/mol}$) | RSD_i (%) | \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | S_i ($\mu\text{mol/mol}$) | RSD_i (%) |
| 1 | 19.99 | 0.19 | 0.95 | 99.76 | 0.39 | 0.39 | 205.59 | 0.28 | 0.14 |
| 2 | 20.59 | 0.16 | 0.78 | 104.58 | 0.59 | 0.57 | 210.98 | 0.53 | 0.25 |
| 3 | 20.32 | 0.45 | 2.22 | 104.20 | 1.19 | 1.14 | 213.49 | 1.58 | 0.74 |
| 4 | 20.19 | 0.22 | 1.09 | 103.05 | 0.69 | 0.67 | 210.45 | 0.55 | 0.26 |
| 5 | 19.24 | 0.62 | 3.24 | 99.59 | 0.15 | 0.15 | 204.13 | 0.69 | 0.34 |
| 6 | 20.15 | 0.48 | 2.40 | 104.03 | 0.29 | 0.28 | 211.72 | 0.47 | 0.22 |
| $\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{mol/mol}$) | 20.08 | | | 102.53 | | | 209.39 | | |
| S' ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.46 | | | 2.27 | | | 3.69 | | |
| RSD' (%) | 2.28 | | | 2.22 | | | 1.76 | | |
| 重复性限 r | 1.11 | | | 1.81 | | | 2.25 | | |
| 再现性限 R | 1.63 | | | 6.57 | | | 10.53 | | |

结论：采用低、中、高 3 个不同浓度（19 $\mu\text{mol/mol}$ 、101 $\mu\text{mol/mol}$ 和 211 $\mu\text{mol/mol}$ ）的统一样品，每个浓度样品平行测定 6 次，6 家验证实验室间相对标准偏差分别为 0.78%~3.24%、0.15%~1.14%、0.14%~0.74%；实验室间相对标准偏差为 2.28%、2.22%、1.76%；重复性限分别为 1.11 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.81 $\mu\text{mol/mol}$ 和 2.25 $\mu\text{mol/mol}$ 、再现性限为 1.63 $\mu\text{mol/mol}$ 、6.57 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.53 $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 2-2-2 实际样品方法精密度测试数据汇总表

| 实验室号 | 实际样品 | | |
|---|--|----------------------------------|----------------|
| | \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | S_i ($\mu\text{mol/mol}$) | RSD_i (%) |
| 1 | 2.64 | 0.49 | 18.74 |
| 2 | 2.48 | 0.42 | 17.09 |
| 3 | 2.51 | 0.17 | 6.62 |
| 4 | 2.47 | 0.26 | 10.33 |
| 5 | 2.16 | 0.27 | 12.69 |
| 6 | 1.63 | 0.30 | 18.68 |
| $\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{mol/mol}$) | 2.31 | | |
| S' ($\mu\text{mol/mol}$) | 0.37 | | |
| RSD' (%) | 16.13 | | |
| 重复性限 r | 0.95 | | |
| 再现性限 R | 1.36 | | |

选择某半导体企业酸性粉尘排气筒，现场同时测定企业污染源排放点位废气中的氨，平行测定 6 次，6 家验证实验室内相对标准偏差为 6.62%~18.74%；实验室间相对标准偏差为 16.13%；重复性限为 0.95 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为 1.36 $\mu\text{mol/mol}$ 。

2.3 方法正确度汇总

附表2-3-1和附表2-3-2为6家实验室方法正确度验证数据汇总情况，具体如下：

附表 2-3-1 标准样品方法正确度测试数据汇总表

| 实验室号 | 19 $\mu\text{mol/mol}$ | | 101 $\mu\text{mol/mol}$ | | 211 $\mu\text{mol/mol}$ | |
|------|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|
| | \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | RE_i (%) | \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | RE_i (%) | \bar{x}_i ($\mu\text{mol/mol}$) | RE_i (%) |
| 1 | 19.99 | 5.20 | 99.76 | 1.23 | 205.59 | 2.57 |
| 2 | 20.59 | 8.35 | 104.58 | 3.54 | 210.98 | 0.01 |
| 3 | 20.32 | 6.93 | 104.20 | 3.17 | 213.49 | 1.18 |
| 4 | 20.19 | 6.27 | 103.05 | 2.03 | 210.45 | 0.26 |
| 5 | 19.24 | 1.25 | 99.59 | 1.40 | 204.13 | 3.26 |
| 6 | 20.15 | 6.04 | 104.03 | 3.00 | 211.72 | 0.34 |

| | | | |
|---------------------|------|------|------|
| $\overline{RE}(\%)$ | 5.67 | 2.39 | 1.27 |
| $S_{RE}(\%)$ | 2.41 | 0.98 | 1.35 |

结论：采用低、中、高 3 个不同浓度（19 $\mu\text{mol/mol}$ 、101 $\mu\text{mol/mol}$ 和 211 $\mu\text{mol/mol}$ ）的统一样品，每个浓度样品平行测定 6 次，6 家验证实验室内相对误差范围分别为 1.25%~8.35%、1.23%~3.54%、0.01%~3.26%。相对误差最终值分别为 5.67% \pm 4.82%、2.39% \pm 1.95% 和 1.27% \pm 2.70%。

3 方法验证结论

3.1 方法检出限

本标准确定的固定污染源废气氨的方法检出限为 0.5 mg/m^3 ，方法测定下限为 2.0 mg/m^3 。

3.2 方法精密度

6 家验证实验室分别对浓度水平为 19 $\mu\text{mol/mol}$ 、101 $\mu\text{mol/mol}$ 和 211 $\mu\text{mol/mol}$ 氨气标准气体的统一样品进行测定，每个浓度样品平行测定 6 次。

实验室内相对标准偏差分别为：0.78%~3.24%、0.15%~1.14%、0.14%~0.74%；

实验室间相对标准偏差为 2.28%、2.22%、1.76%；

重复性限分别为 1.11 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.81 $\mu\text{mol/mol}$ 和 2.25 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限为 1.63 $\mu\text{mol/mol}$ 、6.57 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.53 $\mu\text{mol/mol}$ 。

6 家验证实验室分别对某半导体企业酸性粉尘排气筒废气中的氨平行测定 6 次。

实验室内相对标准偏差为 6.62%~18.74%；

实验室间相对标准偏差为 16.13%；

重复性限为 0.95 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限为 1.36 $\mu\text{mol/mol}$ 。

3.3 正确度

6 家验证实验室分别对浓度水平为 19 $\mu\text{mol/mol}$ 、101 $\mu\text{mol/mol}$ 和 211 $\mu\text{mol/mol}$ 氨气标准气体的统一样品进行测定，每个浓度样品平行测定 6 次。

实验室内相对误差范围分别为 1.25%~8.35%、1.23%~3.54%、0.01%~3.26%；

相对误差最终值分别为 5.67% \pm 4.82%、2.39% \pm 1.95% 和 1.27% \pm 2.70%。

4 方法各项特性指标达到预期要求。

附件 3

征求意见回复表

| 单位名称（盖章） | | | | |
|----------|------|------|------|----|
| 联系人 | | | | |
| 通讯地址 | | | | |
| 联系电话 | | | | |
| 邮 箱 | | | | |
| 序号 | 标准条款 | 修改建议 | 主要理由 | 备注 |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

（不够请另附页）