

附件 3

《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（征求意见稿）》  
编制说明

《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》

标准编制组

二〇二三年五月

项目名称：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

项目统一编号：2019-L-17

承担单位：中国环境监测总站、重庆市生态环境监测中心、浙江省  
生态环境监测中心

编制组主要成员：杨伟伟、龚 玲、楼振纲、秦承华、戴争博、王  
海波、刘通浩、徐 航、彭 逸、李莉娜

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

# 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	目标化合物的环境危害.....	2
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	9
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	9
3.2	国内相关分析方法研究.....	10
3.3	文献调研情况.....	11
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.....	16
5.1	方法研究目标.....	16
5.2	术语和定义.....	16
5.3	方法原理.....	17
5.4	干扰和消除.....	20
5.5	试剂与材料.....	21
5.6	仪器和设备.....	21
5.7	样品.....	24
5.8	分析步骤.....	24
5.9	结果计算与表示.....	25
5.10	质量保证和质量控制.....	25
5.11	注意事项.....	26
6	方法比对.....	26
6.1	比对过程.....	26
6.2	比对结果.....	27
6.3	比对结果分析.....	30
7	方法验证.....	32
7.1	方法验证方案.....	32
7.2	验证过程及结果.....	37
7.3	验证结论.....	43
8	其他研究内容及结果.....	44
8.1	仪器性能试验.....	44

8.2	水分干扰研究试验.....	51
8.3	化合物红外吸收光谱定量区间有重叠时的干扰试验.....	57
8.4	不同品牌仪器的验证试验.....	58
8.5	与氯化氢傅立叶变换红外在线监测设备的数据比对.....	58
9	与开题报告的差异说明.....	60
10	标准征求意见稿技术审查情况.....	60
11	标准实施建议.....	61
12	参考文献.....	62
附件一	方法验证报告.....	66

# 《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（征求意见稿）》

## 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 2019 年 1 月 1 日以“绿色通道”形式向中国环境监测总站下达了《固定污染源废气 氨、氯化氢的测定 傅立叶红外吸收法》项目计划，由中国环境监测总站牵头，重庆市生态环境监测中心、浙江省生态环境监测中心为协作单位，共同承担本标准编制工作。项目统一编号为“2019-L-17”。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组，制定标准编制技术路线

2019 年 12 月，该项目任务下达后，中国环境监测总站作为项目承担单位，召集协作单位重庆市生态环境监测中心、浙江省生态环境监测中心成立了标准编制组，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）<sup>[1]</sup>要求，确定方法标准制订的基本原则和技术路线。

#### 1.2.2 开展文献资料查询与市场调研，确定方法制定拟用仪器设备和研究试验内容

2020 年 1 月~5 月，编制组查阅了国内外相关标准和文献资料，分析了现有排放标准对目标化合物的有关控制要求，确定方法研究试验内容。通过市场调研，了解国内市场仪器设备供应情况，对国内应用较多的傅立叶红外吸收分析仪开展调研，确定方法验证拟采用的仪器设备。经过资料查阅和设备调研，制定了相关技术指标验证测试方案，形成了标准初稿。

#### 1.2.3 研究确定实验室内方法特性指标，并开展方法验证

2020 年 6 月~12 月，编制组经多次研究确定方法特性指标确定方案，制定了具体的方法验证试验内容，并通过实验室内静态实验确定了目标化合物的检出限、测定下限、精密度和正确度等方法特性指标。2021 年 3 月编制组组织 6 家具有 CMA 资质的实验室对方法进行静态指标和现场测定的验证试验，根据验证结果编写方法验证报告、方法标准草案及编制说明。

2022 年 6 月编制组组织上述 6 家实验室再次进行了补充验证试验，对方法检出限等进行实验室补充测试，并对某水泥厂外排烟气中的氨进行了现场补充测试。

#### 1.2.4 形成征求意见稿

2021年6月~7月，编制组针对标准中关键技术环节及技术指标进行研讨，形成标准征求意见稿初稿和编制说明。

2021年8月~11月，编制组先后组织2次专家函审与研讨会，根据专家意见进一步完善标准征求意见稿和编制说明。

2021年12月10日，中国环境监测总站组织专家召开站内预审会，对标准征求意见稿和编制说明内容进行了内部技术审查，专家组认为标准具有科学性和适用性，对于规范固定污染源烟气NH<sub>3</sub>、HCl排放监测具有重要意义，可以支撑固定污染源烟气NH<sub>3</sub>、HCl排放便携快速监测的实施，满足提请技术审查的要求。编制组根据审查意见进一步修改完善标准征求意见稿文本与编制说明，提交标准管理部门。

2022年6月，针对管理部门要求，编制组进一步补充验证结果，对标准征求意见稿文本及编制说明进行了补充完善。

#### 1.2.5 征求意见稿技术审查会

2023年3月7日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开了标准征求意见稿技术审查会，形成以下意见：

1、标准名称建议修改为“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”；

2、结合钢铁、火电等行业氨逃逸问题开展实际样品方法应用情况调研；

3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

针对上述审查意见，编制组对标准文本和编制说明进行了修改完善。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 目标化合物的环境危害

HCl是一种无色非可燃性气体，有极刺激气味，分子量为36.46，熔点-144.8℃，沸点-84.9℃，气体密度1.00045 g/L，临界温度51℃，临界压力82个大气压，易溶于水，产生盐酸，空气中HCl常以盐酸烟雾的形式存在。HCl有强腐蚀性，能与多种金属反应产生氢气，可与空气形成爆炸性混合物，遇氰化物产生剧毒氰化氢。HCl对环境影响很大，由于其极易溶于水，因此排放到大气中的HCl与空气中的水蒸气结合生成盐酸，易形成腐蚀性较强的酸雨，对土壤、植物、建筑物等危害很大。HCl气体能促进氯酚、氯苯、氯苯并呋喃等“三致”有机物的生成，而且PVC裂解后生成的HCl被认为能促进多环芳烃（PAHs）的生成。HCl气体对人体有较强的伤害性，被人体吸入后大部分滞留在上呼吸道黏膜，对局部黏膜产生刺激和烧灼，引起炎性水肿、充血和坏死。

HCl来源广泛，工业生产方面，钢铁、造纸、金属表面加工（电镀）、化工、固体废物焚烧、污水处理等行业均有大量的HCl排放。对于钢铁行业，HCl污染程度仅次于二氧化硫、氮氧化物、颗粒物和氟化物，多数生产工序均有不同程度地产生和排放，而烧结

工序是最大的排放源。制浆造纸生产过程中采用次氯酸钠对纸浆进行漂白后，再用盐酸酸洗，这一过程有大量的 HCl 废气产生。金属表面加工（电镀）行业酸洗工序使用大量稀盐酸产生盐酸雾。HCl 在多种化工行业中直接作为原料、试剂、产品或副产物，如油脂的生产、电解氯化钠生产烧碱、电解氯化钾生产氢氧化钾、乙烯生产氯乙烯等，均有 HCl 废气排放。危险废物和生活垃圾焚烧处理排放废气含有大量的 HCl，仅次于二噁英污染。

NH<sub>3</sub> 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。NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>3</sub> 易与二氧化硫和氮氧化物反应生成二次气溶胶粒子，从而降低了大气的能见度，同时 NH<sub>3</sub> 在大气中转化生成硝态氮和铵态氮后会参与大气氮循环，通过湿沉降进入水体，会导致水体的富营养化，或者土壤和水体的酸化。NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>3</sub> 浓度过高时，同时会刺激人体皮肤，腐蚀皮肤组织，甚至会使皮肤组织失去水分、组织蛋白变性，从而使细胞膜结构遭到破坏。

固定污染源 NH<sub>3</sub> 的排放涉及燃料燃烧、化工工业、环境治理、水泥制造等多种行业领域。燃料燃烧源主要涉及生物质、燃煤、燃油、天然气燃烧或废气处理过程中的排放。化工工业源涉及 NH<sub>3</sub> 排放的行业主要是合成氨和氮肥、制药等。环境治理业垃圾焚烧、垃圾填埋和污水处理等会产生 NH<sub>3</sub> 的排放。水泥、火电、钢铁等行业一直是我国大气污染控制的重点，烟气治理过程中使用氨水、尿素等作为脱硝还原剂实现氮氧化物减排，但 NH<sub>3</sub> 逃逸环境影响问题也日益突出。

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

### 2.2.1 国家有关污染物排放管控要求

截至 2022 年，我国已发布了《陶瓷工业污染物排放标准》（GB 25464-2010）等 10 项排放标准<sup>[2-11]</sup>，对固定污染源废气中 HCl 的排放提出控制要求，发布了《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）等 8 项排放标准<sup>[11-18]</sup>，对 NH<sub>3</sub> 的排放提出控制要求（具体情况详见表 2-1、表 2-2），新建污染源 HCl 排放控制限值基本控制在 10mg/m<sup>3</sup>~100 mg/m<sup>3</sup>，新建污染源 NH<sub>3</sub> 排放控制限值基本控制在 8 mg/m<sup>3</sup>~60 mg/m<sup>3</sup>。

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）<sup>[19]</sup>规定了 NH<sub>3</sub> 排放限值为 30 mg/m<sup>3</sup>，HCl 为 10 mg/m<sup>3</sup>；《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2007）<sup>[20]</sup>规定了 HCl 和 NH<sub>3</sub> 的排放限值为 30 mg/m<sup>3</sup>。山东省《山东省建材工业大气污染物排放标准》（DB 37/2373-2018）<sup>[21]</sup>规定了水泥、玻璃、陶瓷行业 NH<sub>3</sub> 排放限值为 8 mg/m<sup>3</sup>，玻璃、陶瓷行业 HCl 排放限值分别为 30 mg/m<sup>3</sup> 和 25 mg/m<sup>3</sup>。

排放标准以外，国家及部分省份出台了对于工程设计及运行方面的氨逃逸控制要求，如《火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性催化还原法》（HJ 562-2010）<sup>[22]</sup>提出火电厂烟气SCR脱硝工程工艺设计氨逃逸浓度宜小于2.5 mg/m<sup>3</sup>；《火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性非催化还原法》（HJ 563-2010）<sup>[23]</sup>提出火电厂烟气SNCR脱硝工程工艺设计氨逃逸浓度应控制在8 mg/m<sup>3</sup>以下；《火电厂污染防治可行技术指南》（HJ 2301-2017）<sup>[24]</sup>提出火电厂烟气SCR脱硝工程氨逃逸控制要求为2.5 mg/m<sup>3</sup>，SNCR为8 mg/m<sup>3</sup>，SNCR-SCR联合脱硝工艺氨逃逸控制要求为3.8 mg/m<sup>3</sup>；《工业锅炉污染防治可行技术指南》（HJ 1178-2021）<sup>[25]</sup>提出工业锅炉烟气脱硝2.28 mg/m<sup>3</sup>（SCR）~8 mg/m<sup>3</sup>（SNCR）的氨逃逸控制要求。北京市地方标准《锅炉大气污染物排放标准》（DB 11/139-2015）<sup>[26]</sup>提出脱硝设备设计运行氨逃逸管理要求为2.5 mg/m<sup>3</sup>（SCR）~8 mg/m<sup>3</sup>（SNCR）。

表 2-1 我国已发布的 HCl 排放标准及排放限值

污染物	标准名称	浓度限值 (mg/m <sup>3</sup> )	
HCl	《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）	现有排放源	150
		新建排放源	100
	《陶瓷工业污染物排放标准》（GB 25464-2010）	现有排放源	50
		新建排放源	25
	《生活垃圾焚烧污染控制标准》（GB 18485-2014）	1 h 均值	60
		24 h 均值	50
	《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》（GB 30485-2013）	10	
	《镁、钛工业污染物排放标准》（GB 25468-2010）	现有排放源	120
		新建排放源	80
	《铜、钴、镍工业污染物排放标准》（GB 25467-2010）	现有排放源	120
		新建排放源	80
	《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）	现有排放源	50
		新建排放源	30
	《危险废物焚烧污染控制标准》（GB 18484-2020）	1 h 均值	60
		24 h 均值	50
	《火葬场大气污染物排放标准》（GB 13801-2015）	新建单位遗体火化	30
		遗物祭品焚烧	50
	《玻璃工业大气污染物排放标准》（GB 26453-2022）	玻璃熔窑	30
在线镀膜尾气处理系统		30	

表 2-2 我国已发布的 NH<sub>3</sub> 排放标准及排放限值

污染物	标准名称	浓度限值 (mg/m <sup>3</sup> )		
NH <sub>3</sub>	《制药工业大气污染物排放标准》（GB 37823-2019）	化学药品原料药制造、兽用药品原料药制造、生物药品制品制造、医药中间体生产和药物研发机构工艺废气	排放限值	30
			特别排放限值	20



污染物	标准名称	浓度限值 (mg/m <sup>3</sup> )		
		排放限值	特别排放限值	
		污水处理站废气	排放限值	30
			特别排放限值	20
	《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)	车间或生产设施排气筒	20	
	《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915-2013)	水泥窑即窑尾余热利用系统	排放限值	10
			特别排放限值	8
	《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)	冷鼓、库区焦油各类贮槽；脱硫再生塔；硫铵结晶干燥(现有)	60	
		冷鼓、库区焦油各类贮槽；脱硫再生塔；硫铵结晶干燥(新建)	30	
		冷鼓、库区焦油各类贮槽；脱硫再生塔；硫铵结晶干燥(特别排放限值)	10	
	《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)	排气筒 15 m~60 m	4.9 kg/h~75 kg/h	
	《炼焦化学工业大气污染物排放标准》(征求意见稿)	焦炉烟囱	8	
冷鼓、库区焦油各类贮槽；脱硫再生塔；硫铵结晶干燥		20		
《玻璃工业大气污染物排放标准》(GB 26453-2022)	玻璃熔窑	8		
《矿物棉工业大气污染物排放标准》(GB 41617-2022)	玻璃熔窑烟气处理使用氨、尿素等含氮物质	8		
《石灰、电石工业大气污染物排放标准》(GB 41618-2022)	石灰窑、干燥窑(烟气处理采用氨、尿素等含氮物质)	8		

## 2.2.2 污染源管理方式转变对监测新技术的需求

我国目前已发布的固定污染源废气 NH<sub>3</sub> 和 HCl 的分析方法为化学分析方法，如《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》(HJ 548-2016)<sup>[27]</sup>、《固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞分光光度法》(HJ/T 27-1999)<sup>[28]</sup>、《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(HJ 549-2016)<sup>[29]</sup>、《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533-2009)<sup>[30]</sup>。

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。同时，HCl 和 NH<sub>3</sub> 均有很强的水溶性，手工监测方法采样时间较长，很容易在管路中积存液态水，目标化合物易被液态水吸收导致监测结果失真，不能真实反映污染源排放状况。在手工采样过程中，由于手部的汗液等影响，对 HCl 和 NH<sub>3</sub> 的监测结果也会产生显著影响，导致监测结果异常。因此，化学方法存在较多的不可控、不确定因素影响，监测数据较难确保准确性、可靠性。

傅立叶变换红外光谱具备可测量谱带宽、光谱分辨率高、信噪比高、扫描速度快、抗干扰影响强等特点<sup>[31]</sup>，可实现多组分气体便捷、实时在线监测，使得傅立叶变换红外光谱成为当前环境监测中的重要手段，在环境大气、固定污染源烟气监测及应急监测中得到广泛应用<sup>[32-36]</sup>。该技术方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，对目标化合物的测定对象是原形态的，完全不同于手工化学法间接测定会改变目标物的形态，尤其是对 HCl 的测定，可以最大限度地避免自然界普遍存在的氯离子而带来的假阳性结果，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 NH<sub>3</sub>、HCl 标准的制订，可以弥补手工测试的短板，更加便捷、快速开展现场分析测试，有效支撑现场快速检测，满足生态环境管理需求。

另外，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。

### 2.2.3 便携式傅立叶变换红外光谱法仪器研发对标准制订的支撑作用

便携式傅立叶变换红外气体分析仪是一种用于固定污染源气态污染物现场监测分析的新型气体分析仪。它能根据分析对象和应用的不同，采用不同的干涉仪、样品池和检测器，以达到理想的测试效果。傅立叶变换红外气体分析仪可同时分析所有在中红外光谱区有红外吸收的气体，通过选择不同的量程范围，使用仪器的分析软件和定量光谱库，既可定性鉴别未知气体组分，又可对已确定的气体组分进行定量分析，具有多组分同时快速测定、抗干扰性强等特点。

傅立叶变换红外光谱仪设备方面，我国环境监测市场最早使用的是芬兰 Gaset 公司生产的 DX4000 型及英国 Protea 公司生产的 AtmosFIR 型进口设备，近年来随着国产设备研发进程加快，杭州谱育公司研发的 EXPEC 1680 型、北京雪迪龙公司研发的 MODEL 3080FT 型及乐氏 9100FIR 等 3 种型号设备已研发成功并投入市场。此外，目前武汉宇虹环保产业发展有限公司、清华大学正在推进科技部重大仪器专项，研发基于傅立叶变换红外原理的固定污染源废气监测仪器。根据调研，目前国内绝大多数监测部门和部分防疫科研部门均配备了傅立叶红外光谱仪，并广泛应用于日常的监测和科研工作。经充分调研，目前市场上便携式傅立叶红外光谱仪设备及相关参数详见下表 2-3。

表 2-3 便携式傅立叶红外光谱仪设备及相关参数

仪器厂商	仪器型号	适用范围	采样方式	流量控制	测量性能	特点
北京雪迪龙科技股份有限公司	MODEL 3080FT	固定源有组织	正压或负压 (90~110) kPa	1 L/min~2.5 L/min	重复性 RSD≤2%； 零点/量程漂移≤2%FS/8 h； 示值误差≤±2%FS； 响应时间<120 s。	全程高温伴热模式，多组分同时测量，多种应用场合，无需除水，不需要化学方法对组分进行转化，无需每天标定。对于气态水分等干扰物质消除，可选择恰当的光谱分析区间来定性定量，也可以通过多组分最小二乘法程序实现干扰消除。
杭州谱育科技发展有限公司	EXPEC 1680	固定源有组织	抗阻能力>14.5 kPa	1 L/min~2 L/min	重复性 RSD≤2%； 零点/量程漂移≤2%FS； 示值误差≤2%FS； 响应时间<90 s。	全程一体化高温伴热，适用多种工况测量，自带 18 种气体组分的定量分析数据库，支持自行创建增加定量分析曲线，自带 75 种气体筛查数据库。光程最长达 5m。对于气态水分等干扰物质消除，可选择恰当的光谱分析区间来定性定量，也可以通过多组分最小二乘法程序实现干扰消除。
北京乐氏科技发展有限公司	9100FIR	固定源有组织	负压 (80~ 101) kPa	1.0 L/min~1.5 L/min	重复性 RSD≤2%； 零点/量程漂移≤2%FS/4 h； 示值误差≤2%FS； 响应时间≤120 s。	全程高温采样、过滤和分析，适用多种排放工况。仪器可定制化，最多可同时分析 50 种气体组分。采用化学计量方法学---PLS 数学算法。对于气态水分等干扰物质消除，可选择恰当的光谱分析区间来定性定量，也可以通过多组分最小二乘法程序实现干扰消除。
杭州春来科技有限公司	FT-2000PH	固定源有组织	正压或负压 (80~106) kPa	3 L/min±0.5 L/min	重复性 RSD≤2%； 零点/量程漂移≤2%FS/4 h； 示值误差≤2%FS； 响应时间≤120 s。	全程一体化高温伴热，适用多种工况测量，利用算法去除水与待测气体之间的交叉干扰，消除红外强吸收物质干扰。内置长光程杯特池气体室，光程最长达 13m，适合超低排放监测。对于气态水分等干扰物质消除，可选择恰当的光谱分析区间来定性定量，也可以通过多组分最小二乘法程序实现干扰消除。
芬兰 Gaset 公司	DX4000	固定源有组织	抗阻能力 100 kPa	2 L/min	重复性 RSD 在±2%以 内； 零点/量程漂移在±2%FS 以内； 示值误差在±2%FS 以内； 响应时间<90 s。	全程 180 °C 高温伴热，包括采样探针、导管、滤芯、采样泵、样气室，全程没有冷凝点，可实现无损测量。多组分同时测量，每种组分进行多点标定，具有专利算法的分析软件保证测试数据的准确性。专利技术的干涉仪、坚固的结构符合军事振动标准。对于气态水分等干扰物质消除，可选择恰当的光谱分析区间来定性定量，也可以通过多组分最小二乘法程序实现干扰消除。
英国 Protea 公司	AtmosFIR	固定源有组织	负压 (80~ 101) kPa	1.0 L/min~1.5 L/min	重复性 RSD≤2%； 零点/量程漂移≤2%FS/4 h；	全程高温采样，适用多种排放工况。出厂标配 50 种气体组分同时定性定量信息，除常规无机组分外，还可分析三十多种有机气体，物质种类包括苯系物、醇类、酯类、醛酮类、烷

仪器厂商	仪器型号	适用范围	采样方式	流量控制	测量性能	特点
					示值误差 $\leq 2\%FS$ ; 响应时间 $\leq 120\text{ s}$ 。	烃、烯烃、卤代烃等。采用 PLS 算法可最大程度排除干扰光谱的影响。对于气态水分等干扰物质消除，可选择恰当的光谱分析区间来定性定量，也可以通过多组分最小二乘法程序实现干扰消除。

### 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

便携式分析方法:

##### (1) 美国

①美国国家环保署 (US EPA): US EPA Method 320 《Measurement of Vapor Phase Organic and Inorganic Emissions by Extractive Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy》<sup>[30]</sup>、US EPA Method 321 《Measurement of Gaseous Hydrogen Chloride Emissions at Portland Cement Kilns By Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy》<sup>[31]</sup>、US EPA Method 318 《Extractive FTIR Method for Measurement of Emissions from the Mineral Wool and Wool Fiberglass Industries》<sup>[32]</sup>等。

EPA320 方法通过分析吸收  $400\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  的中红外光谱能量的气相有机或者无机化合物和测定多组分气态样的单体碳同位素浓度来实现目标污染物浓度的测定, 方法对污染源废气样品的采集、分析、可能的干扰及消除等内容均进行了详细描述。该方法适用于一般吸收能量在中红外光谱区的气相有机或无机化合物的分析, 常用于确定一个多组分样本的复合特定浓度。该方法的缺点是仅局限于配备双光束红外检测器的傅立叶变换红外分析仪。EPA 321 方法通过利用便携式傅立叶红外仪法测定普通水泥窑中气相 HCl 颗粒物的浓度, 主要被应用在普通水泥生产设备颗粒物控制装置中的盐酸浓度的确定, 该方法适用于连续测量或批量分析。EPA 318 方法适用于测定用酚醛树脂作为生产原料的生产过程中, 有组织和无组织排放的废气中的一氧化碳、羰基硫化物、甲醛、甲醇及苯酚的浓度。目标化合物检出限取决于其在分析频率范围内的吸收系数、光谱分辨率、采样时间、检测器灵敏度、吸收光程等。

②美国材料和试验协会 (ASTM): ASTM D 6348 2003 《Standard Test Method for Determination of Gaseous Compounds by Extractive Direct Interface Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy》<sup>[33]</sup>。本方法为美国材料与试验协会 (ASTM) 所编制的适用于固定污染源气态污染物抽取式傅立叶红外直读检测方法。

③美国国家职业安全与健康研究院 (US. NIOSH): US. NIOSH Method 3800 《Organic and Inorganic Gases by Extractive FTIR Spectroscopy》<sup>[34]</sup>。该方法验证了傅立叶红外光谱法可用于环境和燃烧废气的测试, 通过经验算法进行有机和无机气体的定性定量。

##### (2) 英国

英国环保署 (UK Environment Agency) 发布的 M22 《Measuring stack gas emissions using FTIR instruments》<sup>[35]</sup>, 提出了使用傅立叶变化红外分析仪测定烟道气废气污染物的监测技术指南, 技术指南 M22 对使用傅立叶变换红外光谱仪测量工业污染源提供了技术指导, 通过分析红外光谱特性识别烟气中不同污染物, 确保优于欧洲其他标准方法的质量保证和方法特性。

##### (3) 国际标准化组织 (ISO)

ISO 19702:2006 《Toxicity testing of fire effluents-Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis》<sup>[36]</sup>, 提出了使用傅立叶变换红外气体分析仪分析火灾现场气体中 CO、CO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、HCN、HCl、SO<sub>2</sub>、HF、HBr、丙烯醛等气态污染物的监测方法。

化学分析方法:

#### (1) 美国

①美国国家环保署 (US EPA): CTM 027 适用含湿量未饱和烟气测定, 通过烟气等速采样经烟道内过滤, 经过不加热采样枪和管路进入两级或三级冰浴的稀硫酸吸收液, 烟气中 NH<sub>3</sub> 被吸收液捕集, 将吸收液及过滤器至吸收瓶之间管路内壁洗液混合定容, 使用离子色谱法分析吸收液。该方法采样细节考虑比较全面, 离子色谱法也能获得较低的检出限, 但方法规定只适用于含湿量未饱和烟气的测定。

②美国国家环保署 (US EPA): METHOD 26 《DETERMINATION OF HYDROGEN HALIDE AND HALOGEN EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES NON-ISOKINETIC METHOD》非等动力方法, 方法采用离子色谱法分析固定污染源排气中的 HCl 气体, 该方法检出限为 0.1 ppm。该方法规定采样时采样体积为 1 m<sup>3</sup>、采样速率不得超过 0.75 m<sup>3</sup>/h。样品经过颗粒物过滤装置后被 2 个串连并装有 100 ml、0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液吸收后用离子色谱测定。样品采集过程中需检查采样前后有无样品泄漏或穿透现象。

③美国国家环保署 (US EPA): METHOD 0050 《ISOKINETIC HCl/Cl EMISSION SAMPLING TRAIN》, 该方法可分析市政垃圾燃烧或危险废物燃烧所产生的氯化氢和氯气气体样品, 或颗粒物样品中的氯化氢和氯气样品。该方法检出限为 20 ppm。经污染源排放出的气体或颗粒物样品收集后经滤膜过滤后, HCl 气体被酸性吸收液收集后用 Method 9057 的离子色谱法测定其中的 Cl<sup>-</sup>。

#### (2) 日本

JIS K2009:2004, 烟气恒流采样经过滤介质, 通过 120 °C 加热采样枪, 进入两级硼酸吸收液, 再使用靛酚蓝法、离子色谱法或离子选择电极法分析。

国外有关傅立叶红外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

目前国家发布的关于氨和氯化氢的测定分析方法标准只有化学分析方法, 氨的测定方法为《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533-2009), 氯化氢的测定方法包括《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》(HJ 548-2016)、《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(HJ 549-2016)、《固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞分光光度法》(HJ/T 27-1999)。HJ 533-2009 适于环境空气和废气中氨的测定, 用稀硫酸溶液吸收烟气中的氨, 采样流量 0.5~1.0 L/min, 时间视情况而定, 采样过程中未考虑颗粒物和湿度影响; HJ 548-2016 和 HJ 549-2016 均由水或碱性吸收液吸收废气中氯化氢后, 用滴定法或离子色谱法分析; HJ/T 27-1999 主要通过串联两支装有氢氧化钠吸收液的多孔玻板吸收瓶, 以 0.5 L/min 流量, 采集 5~30 min, 采集中根据排气温度、湿度调节

保温夹套温度，以避免水汽凝结，如含有氯化氢颗粒性物质，应在吸收瓶之间间接装滤膜夹，采集后用分光光度法进行分析。

随着生态环境管理对便携快速监测的需求，越来越多的便携式分析方法得到推广应用并得以标准化，便携式傅立叶变换红外光谱法以其突出优势，在仪器标准和分析方法标准中都得到快速发展。生态环境部于 2018 年先后发布了《环境空气应急监测 无机有害气体的测定 便携式傅立叶红外仪法》（HJ 920-2017）<sup>[37]</sup>和《环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅立叶红外仪法》（HJ 919-2017）<sup>[38]</sup>2 项标准，该两项标准对环境空气中包括 HCl 和 NH<sub>3</sub> 在内的 10 种无机气态污染物、8 种挥发性有机物的便携式傅立叶变换红外光谱法进行了规定；《环境空气和废气 挥发性有机物组分 便携式傅立叶红外监测仪技术要求及检测方法》（HJ 1011-2018）<sup>[39]</sup>仪器性能标准明确了便携式傅立叶红外监测仪应满足的技术要求及部分气态污染物的检测分析方法。

在国家积极推进标准化的同时，地方也在加大研究力度，制定相应的地方标准。如山东省于 2015 年发布的《固定污染源废气低浓度排放监测技术规范》（DB37/T 2706-2015）<sup>[40]</sup>中的附录 D（规范性附录）为《傅立叶变换红外光谱法二氧化硫、氮氧化物监测技术导则》；浙江省于 2018 年发布了《燃煤电厂大气污染物排放标准》（DB33/T 2147-2018）<sup>[41]</sup>及《燃煤电厂固定污染源废气低浓度排放监测技术规范》（DB33/T 2167-2018）<sup>[42]</sup>，2 个标准的附录 A（规范性附录）均为《固定污染源废气 二氧化硫、氮氧化物的测定 傅立叶变换红外光谱法》。生态环境部于 2021 年 12 月发布了《固定污染源废气 气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>）的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法》（HJ 1240-2021）<sup>[43]</sup>，规定了运用便携式傅立叶变换红外光谱法测定 5 项常规气态无机污染物的测定方法。

上述监测分析方法标准和仪器技术要求标准的发布实施，有力推动了傅立叶变换红外光谱法在气态污染物现场监测分析应用中的标准化进程。在仪器检定方面，计量部门已制定发布了《傅立叶变换红外光谱仪校准规范》（JJF 1319-2011），意味着该仪器的量值溯源工作能够得到有效保证。对于本标准研究的 NH<sub>3</sub> 和 HCl 2 项目化合物的便携快速检测方法，目前尚缺少国家标准，部分省份为满足管理及检测要求，先行研究制定了地方标准，如江西省、重庆市已分别制定了《固定污染源废气 氨、氯化氢的测定 便携式傅立叶红外吸收法》（DB36/T 1387-2021）<sup>[44]</sup>、《固定污染源废气 氯化氢的测定 傅立叶变换红外分光光度法》（T/CQEEMA 3-2021）<sup>[45]</sup>，为本标准的研究制定提供了重要的技术参考。

### 3.3 文献调研情况

傅立叶变换红外光谱技术是 20 世纪 80 年代兴起的一门光谱学技术<sup>[46]</sup>，它的优点在于：检测响应时间短，有利于对动态过程和瞬间变化的研究，能够在线连续分析烟气；利用计算机储存和多次累加，信噪比大大提高，可以进行物质的痕量测定；分辨率高，可以同时监测废气中的多种组分<sup>[46,53]</sup>。随着傅立叶红外光谱仪器技术的不断发展，红外采样附件、联机技术、应用软件等也在不断更新换代，使红外光谱仪的功能、性能不断提高，促使红外光谱技术得到更加广泛的应用。我国傅立叶红外光谱仪的核心技术已经比较成熟，更多的发展空间在于应用开发，特别是样品处理、光谱采集、数据分析及综合控制的自动

化与智能化应用，其中最重要的一项就是其在气体分析中发挥的重要作用，被广泛应用于各种气体测量和研究领域。

连晨舟<sup>[53]</sup>等指出国际上很多研究机构已经将傅立叶变换红外分析仪作为工业废气的实时在线分析工具，其中分析峰的选择是成败关键之一，应选择较孤立、受干扰较少的吸收峰进行分析，当对应不同组分而选择两个以上的分析峰时，应尽量保持在相同的数量级。结合红外吸收特征，NH<sub>3</sub>的波数范围对应 3400~3200 cm<sup>-1</sup>、1830~1450 cm<sup>-1</sup>和 1200~720 cm<sup>-1</sup>三段，干扰物质有 HCN、NO<sub>2</sub>和 HCHO；HCl 的波数范围对应 3100~2600 cm<sup>-1</sup>，水分干扰影响比较大。杨锐明<sup>[54]</sup>提出其在非电行业超低排放和 VOCs 治理中，特别是化工厂、垃圾焚烧厂等排放污染物种类复杂、不可能将样气处理成干基的难题下优势非常显著，只要找到污染物不同组分之间互不干扰的特征峰定量即可实现。同时，为提高灵敏度，要特别注意滤尘，避免发生穿透。张帅<sup>[33]</sup>等研究了傅立叶变换红外光谱技术在多组分烟气在线监测中的应用，运用高温多次反射池实现光程 2 m~20 m 可调，多次反射池腔体使用 316 耐腐蚀不锈钢材料，有效防止烟气中腐蚀性气体对样品池的腐蚀影响；温度控制在 200 °C ±20 °C 范围可有效防止烟气冷凝。经与在线连续比对验证，证明具有良好一致性。有关研究表明被测组分间潜在的化学、物理相互干扰是限制傅立叶变换红外光谱技术应用于多组分污染物同时在线测量的重要因素，被测组分越多，这种潜在干扰的风险就越大<sup>[55~56]</sup>，李天津<sup>[57]</sup>等人建立并验证了傅立叶变换红外光谱法在含水条件下多组分污染气体（NO、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>和 N<sub>2</sub>O）同时在线定量分析的方法，并提出选取避开干扰气体强吸收峰的谱分析窗口作为定量分析区域可以解决被测物质干扰严重的问题。对于影响监测的气路材质选择，黄建飞<sup>[58]</sup>等开展了不同材质采样管路对 HCl、NO、SO<sub>2</sub>、苯系物等 16 种气体回收试验，结果表明 PTFE 管（特氟龙管）对气体的吸附较小，为最优选择。同时由于内部气路系统和吸收池对 HF 和 HCl 有较强吸附，在有此类污染源的环境中采集样品时，应最少采集 20 min 以上才能获得比较准确的结果，在采集较高浓度的 HF 和 HCl 样品后，必须对气路进行充分的吹扫。冯永超<sup>[59]</sup>等采用便携式傅立叶红外分析仪和定电位电解法同步对 SNCR 脱硝工程进行了氨逃逸比对监测，两种方法具有很好的可比性。

随着研究的扩展与深入，傅立叶变换红外光谱法用于环境监测领域的优势日益凸显，与定电位电解法、非分散红外法、非分散紫外法和紫外差分法等相比，具有更好的普适性和抗干扰性，有必要加快便携式傅立叶变换红外光谱分析相关标准的建立，推动其在环境监测领域快速测量的发展和规范。



表 3-1 国外相关标准内容汇总

方法编号	发布组织	分析物	适用行业	前处理方法	分析方法	检出范围	分析时长	精确度
Method 320	美国环保署 EPA	气态有机、无机化合物	污染物排放	抽取式采样, 需采用加热杆	傅立叶红外	仪器不同而异	全过程至少 1 小时	/
Method 318	美国环保署 EPA	气态 CO、CS <sub>2</sub> 、甲醛、甲醇、苯酚	石棉矿及工业	/	傅立叶红外	仪器不同而异, 湿度及干扰物质均有影响	准备工作完成后, 1 小时内可以测 8 个样品	/
Method 321	美国环保署 EPA	气态 HCl	硅酸盐水泥工业	采样过程防止废气中的氯化氢冷凝	傅立叶红外	HCl 的检出限一般为 0.16~1.6 mg/m <sup>3</sup> , 但会随实验条件的改变而改变	全过程至少 1 小时	/
ASTM D 6348	美国材料和实验协会	气态污染物、气态水	固定污染源排放	减少水和二氧化碳的干扰	傅立叶红外	仪器不同而异, 湿度及干扰物质均有影响	全过程至少 1 小时	理论上, 精确度允许在 ±10% 的范围, 实际操作中, 也基本在 ±5% 的范围内
M 22	英国环境署	气态 H <sub>2</sub> O、CO <sub>2</sub> 、SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 、HF、NH <sub>3</sub> 、HCl	烟气排放包括垃圾焚烧	/	傅立叶红外	仪器不同而异	全过程至少 1 小时	/
M 16	英国环境署	VOCs、甲烷	工业排放	/	傅立叶红外	仪器不同而异	全过程至少 1 小时	/
ISO 19702	国际标准化组织	CO、CO <sub>2</sub> 、NO、NO <sub>2</sub> 、HCN、HCl、SO <sub>2</sub> 、HF、HBr、丙烯醛	火灾现场	/	傅立叶红外	仪器不同而异	全过程至少 1 小时	/

## 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)<sup>[1]</sup>、《国家环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)<sup>[60]</sup>、《生态环境标准管理办法》(部令〔2020〕第17号)等有关要求<sup>[61]</sup>。

(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，HCl的排放限值为10 mg/m<sup>3</sup>~100 mg/m<sup>3</sup>，NH<sub>3</sub>为8 mg/m<sup>3</sup>~60 mg/m<sup>3</sup>，编制组从仪器功能、监测分析条件设置等方面进行充分研究，并进行了充分的方法验证，最终确定NH<sub>3</sub>和HCl的方法检出限为1 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为4 mg/m<sup>3</sup>，均低于排放标准中的排放限值，可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。

方法操作步骤常规，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，验证实验室也包括了生态环境监测系统内监测站和第三方检测机构等不同类型，使制定出的方法具有普遍适用性，易于推广使用。

### 4.2 标准制订的技术路线

(1) 确定目标化合物监测分析方法可行性

编制组梳理涉及目标化合物的排放标准及监测分析方法，明确生态环境管理需求，分析化学分析方法存在的缺点，及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订中取得的进展及制订的相关标准，同时调研国内便携设备的研发应用情况，确定便携式傅立叶变换红外光谱法测定固定污染源废气中NH<sub>3</sub>和HCl的可行性。

(2) 调研并确定方法制订拟采用的设备类型，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) 开展实验室内方法特性指标研究，确定主要技术指标

编制组开展了实验室静静态试验，对有证标准气体进行分析测试，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

选择具有代表性的行业企业，采用该方法与现行的化学方法<sup>[22-23]</sup>进行现场方法比对，以确定不同原理方法的可比性。考虑到本方法发布后将作为相同原理在线监测设备的比应用，编制组同时开展便携方法与在线方法比对，或者搜集相关数据进行比对分析。

(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。

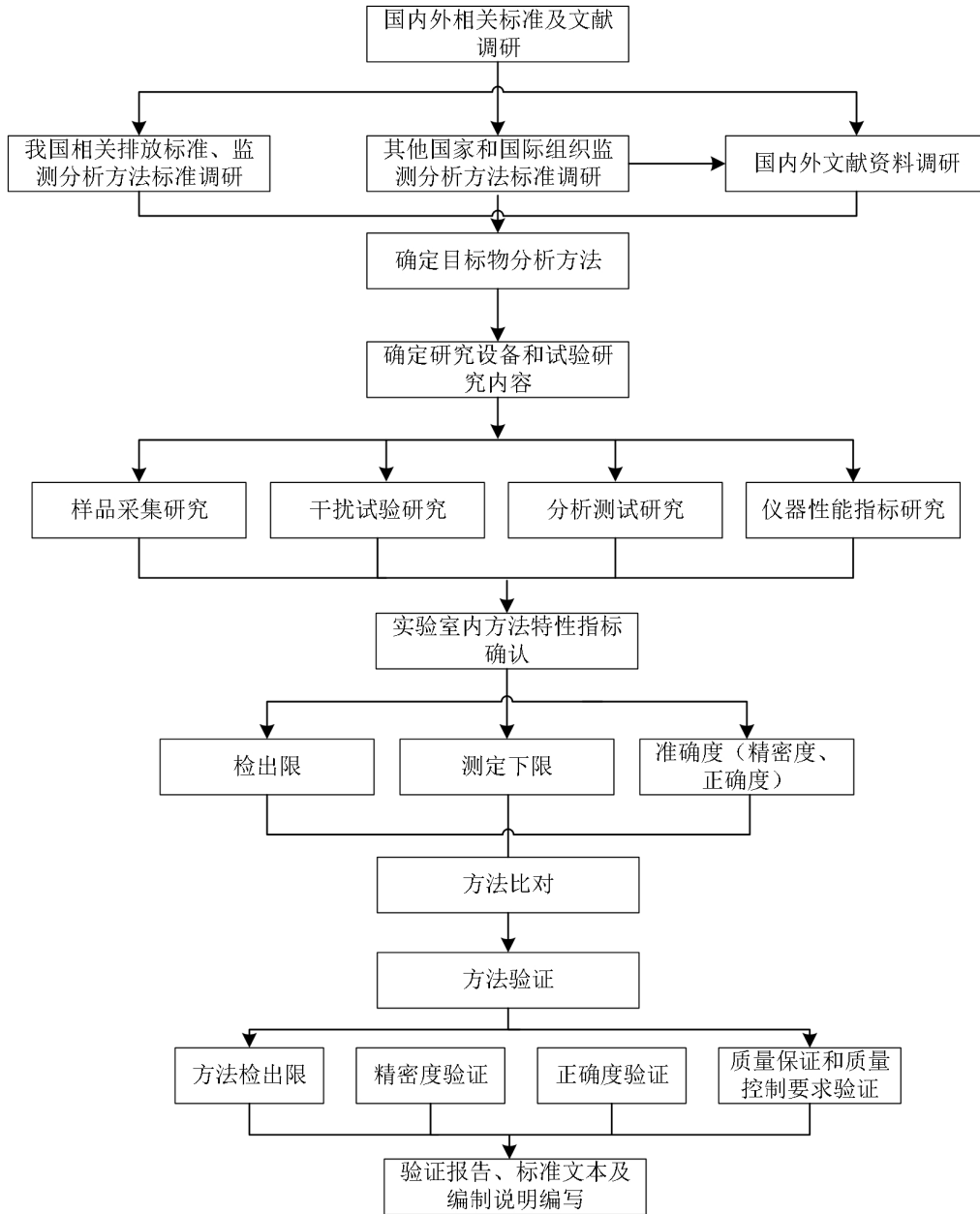


图 4-1 标准制订技术路线图

## 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傅立叶变换红外光谱法原理，建立应用便携式傅立叶变换红外气体分析仪测定固定污染源有组织排放废气中  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  的方法。方法适用于固定污染源废气中  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  的瞬时监测和连续监测，尤其适用于高湿度低浓度废气排放监测。

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，可以满足我国现行排放标准管控要求下监测要求。

标准编制组梳理了截至 2021 年 11 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  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  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、准确度（精密度和正确度）等方法特性指标试验，试验所选择的标准气体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 术语和定义

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，增加了“术语和定义”要素，具体包括：校准、调整、校准量程、示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移。这些定义参考了国内现行 HJ 57-2017、HJ 1131-2020、HJ 1240-2021、JJF 1001-2011 等标准的相关内容。

本标准增加了校准和调整两个术语定义。《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。”

校准量程：HJ 1131 等标准将校准量程定义为“校准用标准气体浓度值（以下用 C.S.表示），校准量程应小于或者等于仪器的满量程。”本标准定义与其基本一致，为表达更加准确，同时与 EPA M7E 衔接，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气体的标准值确定，应小于或等于仪器的满量程。”

示值误差：HJ 1131 将示值误差定义为“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。”为使术语的内涵同时适用于系统示值误差和分析仪示值误差，本标准将示值误差规定为“标准气体直接导入仪器的测定结果与标准气体标准值之间的绝对误差或相对误差。”

零点漂移、量程漂移：HJ 1131 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的绝对误差或绝对误差与校准量程的百分比。”量程漂移定义为“样品测定前后，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。”本标准零点漂移和量程漂移定义基本与 HJ 1131 意思保持一致，略作调整，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。”

系统偏差：HJ 1131 关于系统测定准确度给出了系统误差的定义，定义为“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。”本标准稍作调整，将系统误差改为系统偏差，对其定义为“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差值或差值与校准量程的百分比。”

### 5.3 方法原理

由于物质分子有其各自固有的振动频率，当波长连续变化的红外光照射到分子时，与分子固有振动频率相同的特定波长的红外光即被吸收，得到以等间隔波数为横坐标、吸光度为纵坐标的红外吸收光谱。不同物质对红外光的吸收不同，其红外吸收光谱在特征波数上的吸收峰的位置也不同。傅立叶变换红外光谱法是把红外光源发出的光经迈克尔逊干涉仪转变为干涉光，再用干涉光照射气体样品，得到红外干涉图，由计算机系统经傅立叶变换处理后得到红外吸收光谱图。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，可对样品进行定性分析。在一定条件下，红外吸收光谱中目标化合物的特征吸收峰强度与其浓度遵循朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律，根据吸收峰强度可对目标化合物进行定量分析，计算公式见（5-1）。

$$A_i = a_i \cdot b \cdot c_i \quad (5-1)$$

式中： $A_i$ ——第  $i$  个样品组分的吸收峰强度；

$a_i$ ——第  $i$  个样品的吸收系数， $L/\text{mol} \cdot \text{m}$ ；

$b$ ——吸收池的路径长度， $\text{m}$ ；

$c_i$ ——第  $i$  个样品组分的浓度， $\text{mol/L}$ 。

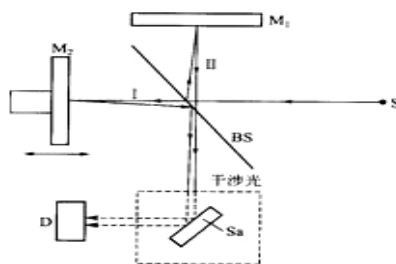


图 5-1 迈克尔逊干涉仪光路图

目前得到广泛应用的红外光谱仪主要有色散型红外光谱仪和傅立叶变换型红外（FT-IR）光谱仪 2 种。傅立叶变换红外光谱仪的基本原理与色散型红外光谱仪不同，其特点是仪器首先把红外光源的光经干涉仪变成干涉光，再用干涉光照射被测样品，检测器得到的是红外干涉图，根据傅立叶变换函数的特征，由计算机进行傅立叶变换的数学处理，将干涉图还原成光谱图。傅立叶变换红外光谱仪的核心部分是干涉仪，当前所有傅立叶变换红外光谱仪的干涉仪均由迈克尔逊（Michelson）干涉仪发展而来，它将来自光源的信号以干涉图的信号送往计算机进行 Fourier 变换的数学处理，后将干涉图还原成光谱图。

迈克尔逊干涉仪主要由光源、固定反射镜、移动反射镜、分束器和检测器组成。图 5-1 中 M1 和 M2 为两块相互垂直的平面镜，M1 固定不动，M2 则可沿图示方向作微小的移动，称为动镜。在 M1 和 M2 之间放置 1 个呈 45°角的半透膜分束器 BS（Beam Splitter），它能将光源 S 来的光（波长为 $\lambda$ ）分为相等的两部分，光束 I 和光束 II。检测器可以是 TGS（硫酸三甘肽）或 MCT（汞镉碲）。光束 I 穿过 BS 被动镜 M2 反射，沿原路回到 BS 并被反射到达检测器 D；光束 II 则反射到固定镜 M1，再由 M1 沿原路反射回来通过 BS 到达检测器 D。这样，在检测器 D 上所得的是 I 和 II 光的相干光。开始时，由于 M1 和 M2 与 BS 的距离相等，I 光和 II 光到达检测器时位相相同，发生相长干涉，亮度大。当动镜 M2 移动 $\lambda/4$  时，则 I 光的光程变化 $\lambda/2$ ，在检测器上两束位相差为 180°，则发生相消干涉，亮度小。当两光束的光程差为半波长的 $\lambda/2$  的奇数倍时，都会发生这种相消干涉。同样，当两光束的光程差为半波长 $\lambda/2$  的偶数倍时，则都发生相长干涉。而部分相消干涉则发生在上述两种位移之间。如果反射镜 M2 连续移动，在检测器 D 上将得到一个强度为余弦变化的信号。如光源为单色光，其数学表达式为公式（5-2）。

$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi x \nu) \quad (5-2)$$

式中： $I(x)$ ——干涉图的强度，是光程差  $x$  的函数，V；

$B(\nu)$ ——光源（被测对象）的强度，是光源波长的函数，V；

$\nu$ ——频率， $\text{cm}^{-1}$ 。

若是复合光的干涉图，则将上式进行积分，数学表达式为公式（5-3）。

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi x \nu) d\nu \quad (5-3)$$

式中： $I(x)$ ——干涉图的强度，是光程差  $x$  的函数，V；

$B(\nu)$ ——光源（被测对象）的强度，是光源波长的函数，V；

$\nu$ ——频率， $\text{cm}^{-1}$ 。

根据傅利叶变换的可逆性，就可以计算出光源的光谱分布。

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x \nu) dx \quad (5-4)$$

式中： $I(x)$ ——干涉图的强度，是光程差  $x$  的函数，V；

$B(\nu)$ ——光源（被测对象）的强度，是光源波长的函数，V；

$\nu$ ——频率， $\text{cm}^{-1}$ 。

公式（5-4）是傅立叶变换光谱学的基本方程，由它记录干涉图并做出傅立叶余弦变换，就可得到任何波数的光强，这一复杂变换处理工作由仪器内置的定量分析软件完成。

图 5-3 是光谱和干涉图的关系示意图。(a) 和 (b) 分别是单色光的红外光谱及干涉图；(c) 和 (d) 分别是光源 S 的红外光谱（叠加有最大气吸收峰）和干涉图。

分别插入待测样品 S 和参考样品 R 时（通常插在 BS 和 D 之间）可分别得到 2 个样品的光源强度  $B_S(\nu)$  和  $B_R(\nu)$ 。待测样品相对于参考样品的透过率谱  $T(\nu)$ （即红外吸收峰）计算公式为公式（5-5）。

$$T(\nu) = \frac{B_S(\nu)}{B_R(\nu)} \times 100\% \quad (5-5)$$

式中： $T(\nu)$ ——组分的红外吸收峰强度；

$B_S(\nu)$ ——待测样品 S 的光源强度；

$B_R(\nu)$ ——参考样品 R 的光源强度。

通过分析样品各组分红外吸收峰  $T(\nu)$ ，可得到样品各组分的浓度。傅立叶变换红外气体分析仪自带定量分析软件，通过比对待测样品的红外光谱与仪器存储的标准谱图库中已定量标准物质的红外光谱特征振动频率区间（波数范围）的吸收峰及其强度，可分别对目标化合物进行定性和定量分析。

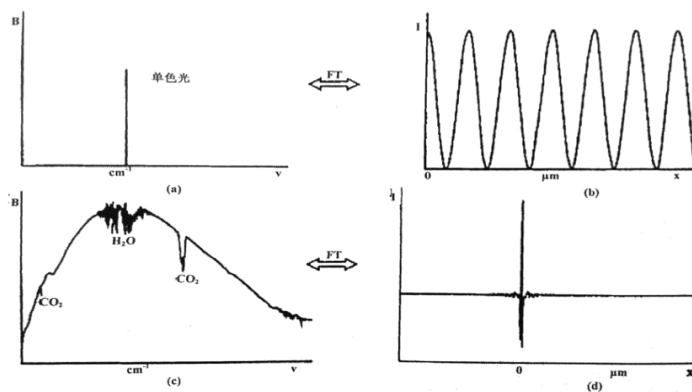


图 5-3 光谱和干涉图的关系

$\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  的红外光谱特征振动频率区间（即波数范围）如表 5-1 所示，标准光谱见图 5-4、图 5-5。

表 5-1 目标化合物的红外特征振动频率（波数范围）

化合物名称	特征振动频率 ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{NH}_3$	900~1350
$\text{HCl}$	2600~3100
注：水分特征振动频率为 $900 \text{ cm}^{-1} \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ ， $2600 \text{ cm}^{-1} \sim 4200 \text{ cm}^{-1}$ 。	

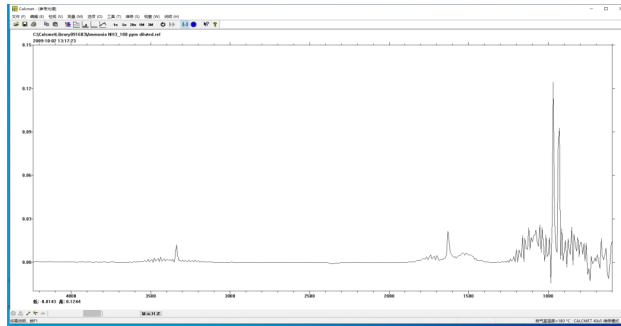


图 5-4 目标物 NH<sub>3</sub> 红外吸收标准光谱图

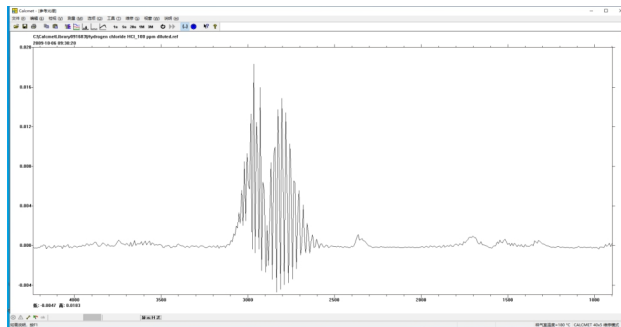


图 5-5 目标物 HCl 红外吸收标准光谱图

#### 5.4 干扰和消除

(1) 废气中 NH<sub>3</sub> 和 HCl 易溶于水造成损失，设备全程不低于 180 °C 高温加热可以避免因目标化合物溶于水造成的损失干扰。

(2) 气态水与两种目标化合物存在红外吸收光谱交叉重叠，易对目标化合物的测定产生干扰。在定量计算时，可通过选择恰当的光谱分析区间，也可采用基于最小二乘法 and 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。编制组开展了水分的干扰试验，以确定水分对目标化合物监测的影响，试验方案及结果见 8.2 章节。

(3) 本标准两种目标化合物与其他一些常见大气污染物的红外光谱特征振动频率也有交叉重叠现象，表 5-4 列举了《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中与目标化合物在红外光谱特征振动频率有重叠的部分气态污染物。化合物的红外光谱特征振动频率区间一般都有 2 个以上甚至更多，只要在傅立叶变换红外气体分析仪中事先存储常见大气污染物的红外光谱图，就可通过选择恰当的光谱分析区间或用最小二乘法、偏最小二乘法等内置分析算法，消除或克服这些化合物对于待测目标化合物的干扰。为确定固定污染源废气中与目标化合物红外光谱特征振动频率有交叉重叠的其他化合物的干扰，编制组选取主要污染物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。

表 5-2 与目标化合物红外吸收光谱特征振动频率有交叉重叠的部分大气污染物

目标化合物	红外吸收光谱特征振动频率	红外吸收光谱特征振动频率有交叉重叠的部分大气污染物
-------	--------------	---------------------------



目标化合物	红外吸收光谱特征振动频率	红外吸收光谱特征振动频率有交叉重叠的部分大气污染物
NH <sub>3</sub>	900 cm <sup>-1</sup> ~1350 cm <sup>-1</sup>	二氧化硫、甲烷、甲苯、二甲苯、苯酚、甲醇、氯苯、硝基苯、氯乙烯、乙醛、丙烯醛、光气、丙烯腈、二氧化碳
HCl	2600 cm <sup>-1</sup> ~3100 cm <sup>-1</sup>	二氧化氮、甲烷、甲苯、二甲苯、苯酚、甲醇、苯胺、氯苯、硝基苯、氯乙烯、乙醛、丙烯醛、甲醛、丙烯腈

## 5.5 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气体及零点气，标准气体质量对监测分析数据质量起到至关重要的作用，市面上在售的标准气体质量差异较大，要保证监测数据准确性，需要采用质量满足要求的标准气体，标准组通过市场调研与测试分析，了解标准气体市场情况，对标准气体及零点气质量做出明确规定，具体为：

### (1) 市售有证标准气体

市售 NH<sub>3</sub>、HCl 有证标准物质，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。

### (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。

### (3) 配气装置

最大输出流量  $\geq 5$  L/min，精密度或允许误差应在满量程的  $\pm 1\%$  以内。配气装置气路系统材质应避免与目标化合物发生物理吸附或化学反应。

## 5.6 仪器和设备

### 5.6.1 标准研究设备选型

荷兰最早开展了便携式傅立叶变换红外气体分析仪的研制和应用，我国最先在国内省、市监测站及科研单位进行了配置，如重庆、浙江、上海、江苏、山东、广东、陕西等多个省级中心站及部分地市、区级监测站均配置了 DX4000 型傅立叶变换红外气体分析仪。近几年，便携式傅立叶变换红外气体分析仪国产设备研制成型并投入市场，如杭州谱育公司研发的 EXPEC1680 型和北京雪迪龙公司研发的 MODEL3080FT 型设备。综合考虑国外仪器和国产仪器的性能差异性，编制组选择了 DX4000 FTIR、EXPEC1680、MODEL3080FT 3 种设备作为方法研究的主要仪器设备。在后续补充验证阶段，由于市场上又新增了部分国产仪器，为了获得更广泛的验证效果，编制组在补充验证试验中将 FT-2000PH 进行了同步验证。

### 5.6.2 傅立叶变换红外气体分析仪的组成

傅立叶变换红外气体分析仪由采样单元、样品预处理单元、样品分析单元和数据处理单元四部分组成。

#### (1) 采样单元

采样单元包括采样管、导气管、流量控制设备和抽气泵等。其中，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堵塞采样管及进入分析仪污染光路；加热装置是对采样管和导气管路进行加热的设备，加热温度应 $\geq 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，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、抽气泵和分析仪主机的管路，应选用对目标化合物不产生影响的惰性材料，如聚四氟乙烯等材质。

### (2) 样品预处理单元

样品预处理单元包括颗粒物过滤器、加热和保温装置。除采样管前段安装的颗粒物过滤器外，通常设备后段还需安装一级颗粒物过滤器，以进一步去除废气中颗粒物。对于加热和保温装置，英国环保署 TGN M22 附件 B 介绍三种典型的样品预处理系统：热/湿法、冷凝/制冷法、渗透干燥法，根据不同现场工况，选择合适的预处理方式。目前市场上供应的傅立叶变换红外气体分析仪均采用全程加热模式，即采用热湿法原理，不需要进行冷凝除湿。

便携式傅立叶变换红外气体分析仪的加热方式根据加热泵与分析仪的相对位置可分为前置加热（加热泵位于分析仪前）和后置加热（加热泵位于分析仪后）2 种方式，如图 5-6 和图 5-7 所示。目前国内市场多数品牌设备均为前置加热，仅有少数采用后置加热。

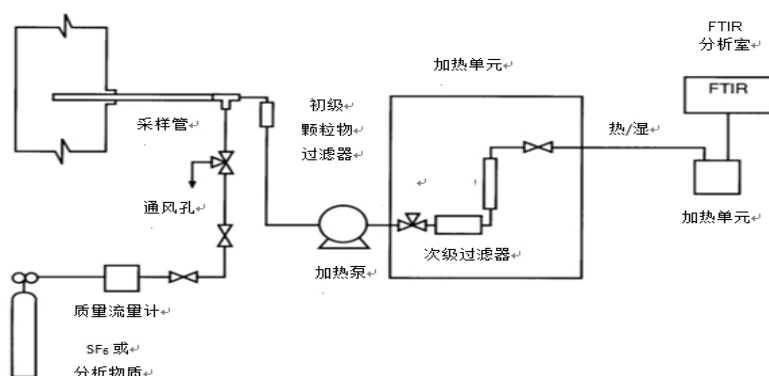


图 5-6 傅立叶变换红外气体分析仪采样和校准示意图（前置加热泵）

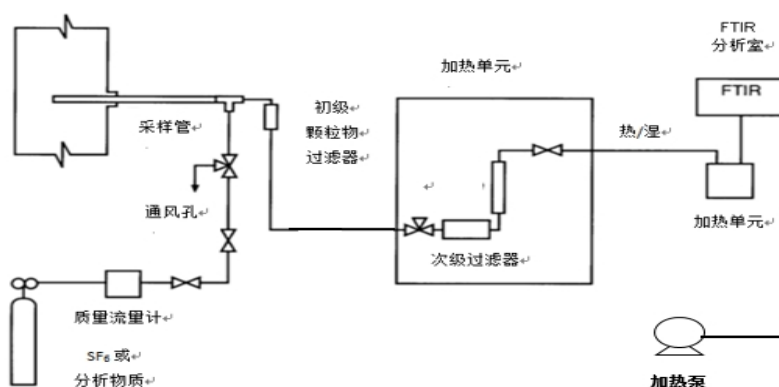


图 5-7 傅立叶变换红外气体分析仪采样和校准示意图（后置加热泵）

### (3) 样品分析单元

样品分析单元包括红外光源、干涉仪、样品室及检测器等关键部件组成，并配置由厂家开发的数据处理单元。光源是红外发光元件（如碳化硅）等电阻通过电流加热而发光的物体，在中红外范围内（ $900\text{ cm}^{-1}\sim 4200\text{ cm}^{-1}$ ）有光谱吸收的物质均可检测。干涉仪是傅立叶变换红外光谱仪最重要的组成部分，通常采用的是迈克尔逊干涉仪，由相互垂直的动镜、固定镜和分束器组成。样品室是放置样品的空间单元，如果分析的物质有腐蚀性，样品室材料应有防腐涂层，样品室窗口材料应具有红外高透明性。傅立叶变换红外光谱仪检测器具有响应速度快、灵敏度高、测量波段宽、检测线性好等特点。检测器的类型有热释电型检测器、光电导型和光伏型三种。

热释电型检测器：利用硫酸三甘肽晶体（简称 TGS）极化随温度改变的特性制成的一种红外检测器，经氧化处理后称为 DTGS，检测波段范围根据窗口材料而定，适用于中、远红外波段。

光电导型和光伏型：利用入射光子与探测材料中的电子能态作用产生载流子的原理制成的检测器称为光电导型；利用不均一的半导体受光照射时，在某一部分产生电位差，输出电信号的原理制成的则称为光伏型。半导体硫化镉和半导体金属化合物碲化汞混合配制而成的称为 MCT 检测器，在制冷条件下工作，MCT 检测器的灵敏度很高，至少比 DTGS 高 10 倍。

#### （4）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。

### 5.6.3 性能要求

本标准规定了示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移等主要性能指标控制要求。

编制组通过调研我国典型行业固定污染源排放废气中  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  的排放浓度，结合污染源监测的管理要求和傅立叶变换红外气体分析仪的技术条件现状，参考同原理监测分析方法《固定污染源废气 气态污染物（ $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ ）的测定 便携式傅立里叶变换红外光谱法》（HJ 1240-2021）对相关性能指标的控制要求，以及《环境空气和废气 挥发性有机物组分便携式傅立叶红外监测仪技术要求及检测方法》（HJ 1011-2018）对 II 型仪器的性能指标要求，确定了将示值误差、系统偏差以  $60\text{ }\mu\text{mol/mol}$  为分界值，并在此基础上采用目前国内市场上在售的所有国外进口和国产设备进行了研究测试，在此基础上提出了仪器性能指标要求。验证方案及验证结果见 8.1.1、8.1.2 章节，具体的仪器性能指标要求为：

a) 示值误差：校准量程  $> 60\text{ }\mu\text{mol/mol}$  时，相对误差应在  $\pm 5\%$  以内；校准量程  $\leq 60\text{ }\mu\text{mol/mol}$  时，绝对误差应在  $\pm 3\text{ }\mu\text{mol/mol}$  以内；

b) 系统偏差：校准量程  $> 60\text{ }\mu\text{mol/mol}$  时，相对误差应在  $\pm 5\%$  以内；校准量程  $\leq 60\text{ }\mu\text{mol/mol}$  时，绝对误差应在  $\pm 3\text{ }\mu\text{mol/mol}$  以内；

c) 零点漂移：在  $\pm 3\%$  以内；

d) 量程漂移：在  $\pm 3\%$  以内。

e) 分析仪：波数范围需至少包括  $900\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ；光程总长度应满足本标准最低检出限要求；光谱分辨率应保证能将废气中的待测目标化合物与其他共存物质的红外吸收峰分开。

f) 颗粒物过滤器及分析仪其他性能应符合 HJ 1011 对 II 型仪器的技术要求。导气管和预处理装置的材质应选用耐高温、耐腐蚀和不吸附、不与目标化合物反应的材料。

#### 5.6.4 其他配置要求

目标化合物化学性质比较活泼，且比较容易被吸附，对监测分析中使用到的钢瓶及连接管路均需提出一定的要求。标准气体钢瓶应配置专用的可调式防腐材质减压阀、可调式转子流量计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。所有连接管路应使用不吸附且不与目标化合物发生反应的材料。

#### 5.7 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。

#### 5.8 分析步骤

便携式傅立叶变换红外光谱法测定目标化合物包括测试准备、仪器核查和样品测定三个步骤。测试准备主要是连接设备、开展仪器性能检查和气密性检查，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，直至检查合格。

仪器核查包括零点核查、量程校准和调整两方面工作。零点检查的步骤为：待分析仪运行稳定后，将零点气导入分析仪，对样品室进行充分吹扫，按照仪器使用说明书规定的步骤进行零点核查。量程校准和调整步骤为：将标准气体通入分析仪进行测定，校准量程  $> 60\text{ }\mu\text{mol/mol}$  时，相对误差在  $\pm 5\%$  以内，校准量程  $\leq 60\text{ }\mu\text{mol/mol}$  时，绝对误差在  $\pm 3\text{ }\mu\text{mol/mol}$  以内。若示值误差符合要求，分析仪可用，否则，需按仪器说明书中规定的步骤进行量程调整。

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，封堵采样孔。
- (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，连续取样测定  $5\text{ min}\sim 15\text{ min}$ ，并获得至少 5 个有效数据的平均值作为 1 次测量值。
- (3) 同一点位的样品测定结束后，用零点气清洗分析系统，使分析仪示值回到零点附近并保持稳定。
- (4) 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、系统偏差，并满足要求后可判定样品测定结果有效；否则，判定样品测定结果无效。
- (5) 关机前，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，然后先关闭抽气泵，再关闭分析仪和预处理装置，最后断开分析仪各部分连接，结束测定。

## 5.9 结果计算与表示

### 5.9.1 排放浓度计算

分析仪定量测定结果以标准状态（273 K，101.325 kPa）下干基废气中目标化合物的质量浓度表示。

a) 当仪器示值以摩尔分数（ $\mu\text{mol/mol}$ （ $10^{-6}$ ）表示时，按照公式（5-6）转换为标准状态下干基废气的质量浓度 $\rho$ （ $\text{mg/m}^3$ ）。

$$\rho = \frac{M}{22.4} \times x' \times \frac{1}{1 - \varphi_{sw}} \quad (5-6)$$

式中： $\rho$ ——目标化合物的质量浓度， $\text{mg/m}^3$ ；

$M$ ——目标化合物的摩尔质量， $\text{g/mol}$ ；

22.4——标准状态下气态分子的摩尔体积， $\text{L/mol}$ ；

$x'$ ——湿基废气中目标化合物的摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$\varphi_{sw}$ ——废气中的水分含量（体积分数），%。

b) 当仪器示值以质量浓度（ $\text{mg/m}^3$ ）表示时，按照公式（5-7）将湿基废气换算成标准状态下干基废气的质量浓度 $\rho$ （ $\text{mg/m}^3$ ）。

$$\rho = \rho' \times \frac{1}{1 - \varphi_{sw}} \quad (5-7)$$

式中： $\rho$ ——目标化合物的质量浓度， $\text{mg/m}^3$ ；

$\rho'$ ——湿基废气中目标化合物的质量浓度， $\text{mg/m}^3$ ；

$\varphi_{sw}$ ——废气中的水分含量（体积分数），%。

### 5.9.2 结果表示

测定结果 $<100 \text{ mg/m}^3$ 时，保留至1小数点后1位；测定结果 $\geq 100 \text{ mg/m}^3$ 时，保留3位有效数字。

## 5.10 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。针对傅立叶变换红外气体分析仪的特点，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，本标准规定了示值误差、系统偏差、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) 仪器使用期间，每半年至少进行1次零点漂移、量程漂移的核查，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、量程漂移核查，核查结果应满足相关要求，否则应及时对分析系统进行维护或修复。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。

每年对分析仪进行至少1次的水分核查，或根据仪器使用频次适当增加核查次数，并根据核查结果适时进行水分校准。

注：零点漂移、量程漂移核查的测定时间需至少保持1 h。

(2) 样品测定前后应进行示值误差、系统偏差的核查，应满足相关要求。若样品测定前不满足上述要求，应维护或修复仪器，直至满足要求方可进行样品测定；若样品测定后不满足上述要求，则样品测定结果无效。

注：可采取包括采样管、导气管、预处理装置和分析仪在内的系统测试模式的示值误差核查代替分析仪示值误差和系统偏差的核查，核查结果应满足7.1.2 a)的要求。

(3) 样品测定应在合理的校准量程内，标准规定需要满足测定结果处于分析仪校准量程的20%~100%之间的要求，对于低于测定下限的数据（小于4 mg/m<sup>3</sup>），如仍按照这个要求，则校准量程不得高于20 mg/m<sup>3</sup>，即NH<sub>3</sub>为26 μmol/mol，HCl为12 μmol/mol，考虑到两种物质低浓度标准气体获得难度较大，同时考虑到避免高校准量程测定低浓度样品带来的误差，故标准规定当测定值低于方法测定下限时，且校准量程不高于20 mg/m<sup>3</sup>时，如测定结果不满足处于分析仪校准量程的20%~100%之间，测定结果可以认定有效，不需要重新选择校准量程。

## 5.11 注意事项

本标准根据固定污染源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，结合便携式傅立叶变换红外气体分析仪的操作规程仪器特性，提出以下注意事项：

(1) 仪器使用过程中应保证分析仪的光源强度、干涉图性能及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温度和湿度条件下使用。

(2) 若开机预热完成后发现分析仪的干涉图性能未达到仪器使用说明书的要求，需使用零点气按仪器规定的流量对检测器和样品室进行清洗。

(3) 需在测定前后立即用零点气对采样单元的管路和样品室进行充分清洗，确保仪器示值回到零点附近并保持稳定。

(4) 使用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。

(5) 应选用抗负压能力大于排气筒负压的采样系统，保证采样流量不低于仪器规定的流量下限。

(6) 测定位置应避开烟道弯头和断面急剧变化的部位。

(7) 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 比对过程

按照 HJ 168 要求，方法标准中的目标化合物已有现行环境监测分析方法标准的，应将新方法标准与现行标准进行比对。编制组选取了 2 家固废焚烧厂和 2 家垃圾焚烧厂，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。1#危险废物焚烧厂和 1#垃圾焚烧厂均监测了 1 次，每次连续 3 天，每天测定 5 次；2#危险废物焚烧厂和 2#垃圾焚烧厂均监测了 2 次，每次连续 3 天，每天测定 5 次。因 NH<sub>3</sub> 和 HCl 化学性质相反，烟气中通常不会同时存在，比对试验通过调整现场工况，来实现不同时段 NH<sub>3</sub> 和 HCl 分别排放，因此下列数据表中 NH<sub>3</sub> 和 HCl 的排放浓度均为不同时间段的监测数据。

NH<sub>3</sub> 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。HCl 化学分析方法依据《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》（HJ 549-2016），串联两支各装 50 ml 吸收液的冲击式吸收瓶，以 0.5 L/min 的流量采集 60 min，由于废气湿度较大，烟尘采样器后连接加热装置（内含分流阀及滤膜夹套），尽量避免水汽在吸收瓶之前凝结。

便携式傅立叶变换红外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。

为保证监测分析气体的一致性，将加热采样管预热完成后插入待测排气筒监测孔，用三通阀将引出的烟气分配成两路平行烟气，一路用于化学分析方法样品采集，另一路由便携式傅立叶变换红外分析仪直接测定。为减少烟气中水分的凝结，化学监测方法中各连接导管均设置很短，并在规定的采样流量和采样时间下完成采样，并尽快完成分析。

## 6.2 比对结果

采用置信度 95% 时的  $t$  检验法判定便携式傅立叶变换红外光谱法与化学分析方法的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（6-1）， $t$  检验结果见表 6-1~表 6-6。

$$t_{(n-1,0.95)} = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} \quad (6-1)$$

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 1#危险废物焚烧厂比对监测结果 单位：mg/m<sup>3</sup>

监测时间	测定频次	烟气湿度 (%)	HCl 监测数据			NH <sub>3</sub> 监测数据		
			本方法测定值 (A)	比对方测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)	本方法测定值 (A)	比对方测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2018.6.13	1	14.7	25.7	28.6	-2.9	25.7	20.5	5.2
	2	14.4	30.5	38.9	-8.4	29.4	38.6	-9.2
	3	15.8	62.4	78.1	-15.7	23.5	30.5	-7
	4	15.2	55.7	66.4	-10.7	33.2	26.3	6.9
	5	16.3	34.9	42.3	-7.4	47.8	38.9	8.9
2018.6.14	1	16.5	19.6	23.3	-3.7	12.1	9.18	2.92
	2	17.2	31.6	28.7	2.9	26.7	21.7	5
	3	17.2	22.9	29.0	-6.1	30.4	27.1	3.3
	4	17.6	35.7	44.5	-8.8	19.5	14.2	5.3
	5	16.8	16.5	20.6	-4.1	15.8	12.6	3.2
2018.6.15	1	17.7	18.8	24.7	-5.9	14.2	11.2	3
	2	16.4	30.6	36.1	-5.5	19.7	14.4	5.3
	3	16.8	22.6	28.4	-5.8	15.1	12.7	2.4
	4	16.6	39.2	49.4	-10.2	12.6	9.52	3.08
	5	16.6	27.3	32.7	-5.4	9.47	7.33	2.14

监测时间	测定频次	烟气湿度 (%)	HCl 监测数据			NH <sub>3</sub> 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)	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
平均值	/	/	/	/	-6.5	/	/	2.7
标准偏差	/	/	/	/	4.17	/	/	4.77
t	/	/	/	/	6.04	/	/	2.19
t <sub>(14,0.95)</sub>	/	/	/	/	2.145	/	/	2.145

表 6-2 1#垃圾焚烧厂比对监测结果

单位: mg/m<sup>3</sup>

监测时间	测定频次	烟气湿度 (%)	HCl 监测数据			NH <sub>3</sub> 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)	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2018.9.2	1	13.3	26.3	30.4	-4.1	26.7	20.8	5.9
	2	12.8	36.4	42.5	-6.1	35.5	26.8	8.7
	3	13.5	58.3	47.7	10.6	36.2	27.1	9.1
	4	13.8	40.2	52.2	-12	21.4	17.3	4.1
	5	13.1	27.5	33.9	-6.4	18.3	14.4	3.9
2018.9.3	1	15.5	31.3	36.8	-5.5	20.2	26.3	-6.1
	2	15.2	36.5	44.5	-8	22.6	28.5	-5.9
	3	14.2	47.7	62.3	-14.6	20.3	16.8	3.5
	4	14.6	34.5	41.4	-6.9	31.6	26.1	5.5
	5	13.8	29	33.3	-4.3	18.9	14.5	4.4
2018.9.4	1	12.7	27.4	32.2	-4.8	34.2	29.6	4.6
	2	13.4	33.6	48.6	-15	27.7	23.4	4.3
	3	12.8	30.8	41.2	-10.4	16.8	22.7	-5.9
	4	13.6	27.1	32.2	-5.1	21.7	16.5	5.2
	5	12.9	19.8	31.4	-11.6	23.2	18.9	4.3
平均值	/	/	/	/	-6.9	/	/	3.0
标准偏差	/	/	/	/	6.08	/	/	4.93
t	/	/	/	/	4.42	/	/	2.39
t <sub>(14,0.95)</sub>	/	/	/	/	2.145	/	/	2.145

表 6-3 2#危险废物焚烧厂第一次比对监测结果

单位: mg/m<sup>3</sup>

监测时间	测定频次	烟气湿度 (%)	HCl 监测数据			NH <sub>3</sub> 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)	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2018.11.1 5	1	15.5	16.7	21.4	-4.7	6.2	5.16	1.04
	2	15.7	22.8	33.9	-11.1	8.4	6.17	2.23
	3	15.3	16.5	24.3	-7.8	14.7	11.9	2.8
	4	16.6	27.9	36.8	-8.9	22.4	18.5	3.9
	5	15.8	19.4	26.6	-7.2	15.9	11.8	4.1
2018.11.1 6	1	15.8	30.6	35.5	-4.9	17.8	13.3	4.5
	2	15.9	48.3	43.1	5.2	20.2	17.9	2.3
	3	15.2	47.2	53.2	-6	19.6	14.8	4.8
	4	16.4	33.8	44.6	-10.8	18.8	14.2	4.6
	5	16.6	28.4	41	-12.6	16.3	13.7	2.6
2018.11.1 7	1	16.2	29.8	46.1	-16.3	17.4	15.2	2.2
	2	16.5	27.1	37.2	-10.1	20.2	16.6	3.6
	3	16.4	21.8	30.6	-8.8	31.6	29.4	2.2
	4	16.5	22.3	28.9	-6.6	25.3	22.6	2.7



监测时间	测定频次	烟气湿度 (%)	HCl 监测数据			NH <sub>3</sub> 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)	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
	5	16.2	18.7	23.8	-5.1	24.7	18.4	6.3
平均值	/	/	/	/	-7.7	/	/	3.3
标准偏差	/	/	/	/	4.80	/	/	1.37
t	/	/	/	/	6.23	/	/	9.41
t <sub>(14,0.95)</sub>	/	/	/	/	2.145	/	/	2.145

表 6-4 2#危险废物焚烧厂第二次比对监测结果

单位: mg/m<sup>3</sup>

监测时间	测定频次	烟气湿度 (%)	HCl 监测数据			NH <sub>3</sub> 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)	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2019.5.8	1	16.7	28.7	33.8	-5.1	2.8	3.36	-0.56
	2	15.5	20.4	30.5	-10.1	4.4	3.77	0.63
	3	16.4	31.7	40.2	-8.5	6.7	5.85	0.85
	4	16.2	26.5	34.4	-7.9	4.9	4.11	0.79
	5	16.1	30.4	37.6	-7.2	6.9	5.87	1.03
2019.5.9	1	15.9	23.8	30.3	-6.5	4.1	3.34	0.76
	2	16.4	32.6	41.1	-8.5	7.7	6.15	1.55
	3	16.8	38.6	29.7	8.9	9.6	13.2	-3.6
	4	16.3	23.7	28.8	-5.1	14.3	11.3	3
	5	16.3	25.9	20.3	5.6	19.7	16.3	3.4
2019.5.10	1	16.5	27.1	22.5	4.6	11.2	14.8	-3.6
	2	16.4	20.7	26.3	-5.6	27.4	23.5	3.9
	3	16.1	22.8	28.9	-6.1	38.3	31.2	7.1
	4	16.1	26.3	31.7	-5.4	26.2	19.2	7
	5	15.7	19.6	28.6	-9	6.9	5.47	1.43
平均值	/	/	/	/	-4.4	/	/	1.6
标准偏差	/	/	/	/	5.83	/	/	3.07
t	/	/	/	/	2.92	/	/	1.99
t <sub>(14,0.95)</sub>	/	/	/	/	2.145	/	/	2.145

表 6-5 2#垃圾焚烧厂第一次比对监测结果

单位: mg/m<sup>3</sup>

监测时间	测定频次	烟气湿度 (%)	HCl 监测数据			NH <sub>3</sub> 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)	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2018.4.10	1	25.5	28.4	35.6	-7.2	6.75	5.42	1.33
	2	24.6	29.7	25.4	4.3	18.5	15.2	3.3
	3	24.0	44.3	38.2	6.1	30.9	26.4	4.5
	4	25.7	38.7	42.2	-3.5	35.7	29.7	6
	5	24.8	26.4	38.7	-12.3	40.1	31.7	8.4
2018.4.11	1	24.4	31.6	38.6	-7	38.4	32.8	5.6
	2	25.1	55.8	44.3	11.5	35.5	30.2	5.3
	3	25.2	60.9	47.7	13.2	29.6	34.6	-5
	4	25.8	42.5	35.6	6.9	27.4	21.5	5.9
	5	24.4	39.1	31.7	7.4	22.3	17.4	4.9
2018.4.12	1	24.8	48.2	38.8	9.4	20.8	16.3	4.5
	2	24.5	60.5	46.5	14	17.9	14.3	3.6
	3	25.2	62.8	55.8	7	14.2	11.6	2.6

监测时间	测定频次	烟气湿度 (%)	HCl 监测数据			NH <sub>3</sub> 监测数据		
			本方法测定值 (A)	比对方方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)	本方法测定值 (A)	比对方方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
	4	24.8	37.6	30.2	7.4	15.7	12.2	3.5
	5	25.0	32.4	25.1	7.3	11.2	9.11	2.09
平均值	/	/	/	/	4.3	/	/	3.8
标准偏差	/	/	/	/	7.99	/	/	3.00
t	/	/	/	/	2.09	/	/	4.86
t <sub>(14,0.95)</sub>	/	/	/	/	2.145	/	/	2.145

表 6-6 2#垃圾焚烧厂第二次比对监测结果 单位: mg/m<sup>3</sup>

监测时间	测定频次	烟气湿度 (%)	HCl 监测数据			NH <sub>3</sub> 监测数据		
			本方法测定值 (A)	比对方方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)	本方法测定值 (A)	比对方方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)
2019.5.17	1	23.5	25.3	20.4	4.9	4.5	3.72	0.78
	2	23.9	26.4	22.7	3.7	6.3	4.97	1.33
	3	24.2	23.3	18.9	4.4	7.1	5.88	1.22
	4	24.5	25.8	33.1	-7.3	10.8	8.75	2.05
	5	23.8	30.3	38.2	-7.9	8.6	6.83	1.77
2019.5.18	1	24.1	21.4	16.4	5	6.2	4.84	1.36
	2	23.6	23.8	18.8	5	8.9	7.06	1.84
	3	23.8	18.4	14.4	4	11.4	9.25	2.15
	4	24.4	27.7	21.2	6.5	10.3	8.87	1.43
	5	25.0	26.2	21.7	4.5	7.9	6.04	1.86
2019.5.19	1	24.7	24.9	30.2	-5.3	5.5	4.29	1.21
	2	24.4	27.4	34.4	-7	4.4	5.53	-1.13
	3	24.1	31.6	26.6	5	11.6	8.95	2.65
	4	23.8	27.3	21.1	6.2	8	6.23	1.77
	5	23.5	22.5	17.6	4.9	5.7	4.77	0.93
平均值	/	/	/	/	1.8	/	/	1.4
标准偏差	/	/	/	/	5.47	/	/	0.86
t	/	/	/	/	1.26	/	/	6.39
t <sub>(14,0.95)</sub>	/	/	/	/	2.145	/	/	2.145

当自由度  $n-1=14$  时,  $T=2.145$  ( $\alpha=0.05$ , 双侧), 从表 6-1~表 6-6 可以看出, HCl 6 次比对监测结果  $|t|$  分别为 6.04、4.42、6.23、2.92、2.09、1.26, 4 次比对  $|t| > t_{0.05(15)}$ , 差异显著, 2 次  $|t| < t_{0.05(15)}$ , 差异不显著。NH<sub>3</sub> 6 次比对监测结果  $|t|$  分别为 2.19、2.39、9.41、1.99、4.86、6.39, 5 次比对  $|t| > t_{0.05(15)}$ , 差异显著, 1 次  $|t| < t_{0.05(15)}$ , 差异不显著。

通过 4 家企业 6 次方法比对测试结果, HCl 和 NH<sub>3</sub> 便携式傅立叶变换红外光谱法与化学分析方法监测数据可比性较差, 整体来看, 便携式傅立叶变换红外分析仪 NH<sub>3</sub> 的测定数据高于化学分析方法测定数据, HCl 则相反。

### 6.3 比对结果分析

综合分析便携式傅立叶变换红外光谱法与化学分析方法差异性大的原因可能包括:

(1) 测定原理不同。便携式傅立叶变换红外分析仪测定的 HCl 和 NH<sub>3</sub> 均为原位态，而化学监测方法对 HCl 的测定则是吸收液中的全部氯离子，如果烟气中含有较高浓度的氯离子则会对测定结果产生干扰。

(2) 采样过程损耗不同。便携式傅立叶红外光谱法在测试中全程控制在 180 °C 加热状态，废气中的水分以水蒸气形态经过测试系统，不会吸收目标化合物造成损失。化学分析方法虽然将测试气体通过高温加热的采样管抽出，但后续吸收装置各连接部位均由不具加热功能的导管连接，尽管已将采样管路设置到最短，但长时间采样仍然可能在采样后期发生管路积水，造成目标化合物的吸收损失。

(3) 化学分析方法测试过程较长，在样品采集、运输、分析过程中都有可能引入干扰因素。经研究，化学分析方法 HJ533 测定固定源烟气中 NH<sub>3</sub> 存在诸多影响因素，如纳氏试剂配制、吸收瓶及吸收液、采样管线材质、采样枪加热温度等都会对目标化合物的测定造成一定的影响，也是本方法与化学分析方法比对差异性较大的原因之一。

综上，便携式傅立叶变换红外光谱法和化学分析方法测定原理不同，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。

便携式傅立叶变换红外光谱法和化学分析方法对比情况详见下表 6-7。

表 6-7 便携式傅立叶变换红外分析仪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	方法原理	测试条件
NH <sub>3</sub>	HJ 533-2009	0.25 mg/m <sup>3</sup>	1.0 mg/m <sup>3</sup>	20 mg/m <sup>3</sup>	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，防止烟气在采样管线中结露。
	傅立叶变换红外光谱法	1 mg/m <sup>3</sup>	4 mg/m <sup>3</sup>	114* mg/m <sup>3</sup>	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 180 °C 高温加热进行样品测定。
HCl	HJ 549-2016	0.2 mg/m <sup>3</sup>	0.8 mg/m <sup>3</sup>	/	用碱性吸收液吸收固定污染源废气中的氯化氢，将形成含氯离子的试样注入离子色谱仪进行分离测定。	采样系统由带加热装置的采样管、滤膜夹、采样管、气体采样泵组成；当废气湿度较大，烟尘采样器后连接加热装置（内含分流阀及滤膜夹套），避免水汽在吸收瓶之前凝结。
	傅立叶变换红外光谱法	1 mg/m <sup>3</sup>	4 mg/m <sup>3</sup>	326* mg/m <sup>3</sup>	氯化氢在 2600 nm~3100 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 180 °C 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

2021年3月，编制组按照HJ 168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，最终选择了上海、浙江、福建、山东等省份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，包括国产仪器雪迪龙MODEL3080FT和谱育EXPEC1680，进口仪器Gasmeter DX4000。

2021年10月，编制组为了更加精准地确定仪器性能要求，补充开展了仪器性能指标试验。此时，北京乐氏联创科技有限公司自主研发的便携式傅立叶变换红外光谱气体分析仪9100FIR投入市场，因此一并将该款设备纳入了仪器性能指标试验范围。

因第一次验证时方法检出限确定所使用的标准气体浓度不满足要求（HJ 168要求标准气体浓度应为方法检出限的3~5倍），2022年6月，编制组再次组织开展了补充验证，进一步降低标准气体浓度进行了方法检出限验证（NH<sub>3</sub>为1.5 mg/m<sup>3</sup>，HCl为2.5 mg/m<sup>3</sup>），同时针对第一次现场验证时高浓度NH<sub>3</sub>现场测试数据波动大的情况，重新选定验证现场进行了高浓度NH<sub>3</sub>的现场验证测试。补充验证时市场上又新增了部分国产仪器，为了获得更广泛的验证效果，编制组在补充验证试验中将杭州春来科技有限公司生产的泽天FT-2000PH进行了同步验证，仪器设备更加全面。

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	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关工作年限
实验室 1	上海市环境监测中心	杨文雨	男	26	助工	环境工程	4
实验室 2	山东省生态环境监测中心	卢守舟	男	42	高工	工程力学	10
实验室 3	福建省环境监测中心站	林显华	男	40	工程师	环境管理	10
实验室 4	浙江省台州生态环境监测中心	陈宜钦	男	38	工程师	环境工程	18
实验室 5	浙江省绍兴生态环境监测中心	徐立枫	男	32	助工	生物技术	4
实验室 6	杭州谱育检测有限公司	周新奇	男	40	高级工程师	分析化学	15

表 7-2 方法验证使用仪器情况

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证实验室
便携式傅立	DX4000	31907	灵敏度:	实验室 1

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证实验室
叶变换红外 气体分析仪			NH <sub>3</sub> (0.13 μmol/mol) HCl (0.26 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~200 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~200 μmol/mol) 仪器检出限: NH <sub>3</sub> (0.1 mg/m <sup>3</sup> ) HCl (0.4 mg/m <sup>3</sup> )	
	DX4000	132493	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.13 μmol/mol) HCl (0.26 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~150 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~200 μmol/mol) 仪器检出限: NH <sub>3</sub> (0.1 mg/m <sup>3</sup> ) HCl (0.4 mg/m <sup>3</sup> )	实验室 3
	DX4000	30696	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.13 μmol/mol) HCl (0.26 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~350 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~200 μmol/mol) 仪器检出限: NH <sub>3</sub> (0.1 mg/m <sup>3</sup> ) HCl (0.4 mg/m <sup>3</sup> )	实验室 4
	DX4000	173712	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.13 μmol/mol) HCl (0.26 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~200 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~200 μmol/mol) 仪器检出限: NH <sub>3</sub> (0.1 mg/m <sup>3</sup> ) HCl (0.4 mg/m <sup>3</sup> )	实验室 5
	MODEL3080FT	H500-190501	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.25 μmol/mol) HCl (0.3 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~264 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~184 μmol/mol) 仪器检出限: NH <sub>3</sub> (0.2 mg/m <sup>3</sup> ) HCl (0.7 mg/m <sup>3</sup> )	实验室 2
	EXPEC1680	D4112070004	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.2 μmol/mol) HCl (0.5 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~200 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~200 μmol/mol) 仪器检出限: NH <sub>3</sub> (0.2 mg/m <sup>3</sup> ) HCl (0.7 mg/m <sup>3</sup> )	实验室 6
	9100FIR	2112	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.16 μmol/mol) HCl (0.32 μmol/mol) 量程范围:	仅参与仪器性能指标 测试试验

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证实验室
			NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~66 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~61 μmol/mol)	
	FT-2000PH	FTPH220502	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.15 μmol/mol) HCl (0.25 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~200 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~200 μmol/mol) 仪器检出限: NH <sub>3</sub> (0.1 mg/m <sup>3</sup> ) HCl (0.2 mg/m <sup>3</sup> )	实验室 5, 参与方法 检出限、实际样品精 密度补充验证试验

## 7.1.2 试剂和材料

### 7.1.2.1 标准气体

编制组对燃煤电厂、垃圾焚烧电厂、污泥焚烧炉、危险废物焚烧等典型行业固定污染源排放废气中 NH<sub>3</sub> 和 HCl 的排放浓度进行了调研, NH<sub>3</sub> 基本在 1 mg/m<sup>3</sup>~50 mg/m<sup>3</sup> 范围内, HCl 基本在 1 mg/m<sup>3</sup>~100 mg/m<sup>3</sup> 范围内, 目前已发布的排放标准中, NH<sub>3</sub> 最高排放限值为 60 mg/m<sup>3</sup>, HCl 为 150 mg/m<sup>3</sup>, 且都是现有排放源执行标准, 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, 最高排放限值 NH<sub>3</sub> 为 30 mg/m<sup>3</sup>, HCl 为 100 mg/m<sup>3</sup>, 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气体浓度范围的上限, 以预估的方法检出限的 5 倍浓度标准气体浓度作为下限, 确定 NH<sub>3</sub> 标准气体最高浓度 100 mg/m<sup>3</sup>, HCl 为 300 mg/m<sup>3</sup> (实际为 293 mg/m<sup>3</sup>)。

在标准气体供应商方面, 通过市场调研和比选, 购买了由重庆神开气体技术有限公司、大连大特气体有限公司、中国计量科学研究院和中昊光明化工研究设计院有限公司生产的有证标准气体, 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气体, 使用经检定合格的 D-1000 多路气体校准仪配气装置对高浓度标准气体进行稀释配气获得。方法验证使用的标准气体见表 7-4。

对于方法检出限制定所需的标准气体浓度, 编制组第一次验证选取了 5 mg/m<sup>3</sup> 的标准气体, 计算出的方法检出限不满足“方法检出限所使用的标准气体应为方法检出限的 3~5 倍”要求, 编制组在补充验证时使用经检定合格的 D-1000 多路气体校准仪配气装置对高浓度标准气体进行稀释配气, 获得了 NH<sub>3</sub> 和 HCl 分别为 1.5 mg/m<sup>3</sup> 和 2.5 mg/m<sup>3</sup> 的标准气体, 重新进行方法检出限验证。

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				
		标称值 (mg/m <sup>3</sup> )	标称值 (μmol/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%	2021.09	重庆神开
2		20.0	26.35	L209716078, 2%		

序号	标准气体	气体浓度定值信息					
		标称值 (mg/m <sup>3</sup> )	标称值 (μmol/mol)	编号及不确定度	有效期	生产厂家	
3	氮气中氯化氢	60.0	79.06	L209009022, 2%		气体技术有限公司	
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%			
9		3.91	5.15	203412005, 5%	2022.12.14		中国计量科学研究院
10		38.1	50.2	203412039, 2%	2023.6.14		
11		113.8	150	203412045, 2%	2023.6.14		
12		氮气中氯化氢	19.84	12.18	L208908136, 2%		2022.3.9
13	80.81		49.59	L194504129, 2%			
14	79.97		49.08	L208908007, 2%			
15	80.49		49.40	L194503034, 2%			
16	118		72.42	L207106054, 2%	2021.6.15	中昊光明化工研究院设计有限公司	
17	118		72.42	L1911109148, 2%			
18	149		91.44	L197011184, 2%			
19	149		91.44	L207106045, 2%			
20	298		182.88	L204111199, 2%			
21	308		189.02	L1911109016, 2%			
22	7.94		4.87	L217504047, 2%	2022.11.30	大连大特气体有限公司	
23	80.54		49.43	L217504045, 2%	2023.5.30		
24	227.6		139.69	L217504053, 2%			

表 7-4 方法验证标准气体试验浓度表

序号	标气类型	标准气体种类	标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				
			低浓度	中低浓度	中高浓度	高浓度	
1	单组分气体	NH <sub>3</sub>	1.50	5.00	20.0	60.0	100
2	单组分气体	HCl	2.50	5.00	19.8	147	293

### 7.1.2.2 实际样品

对于目标化合物 HCl 的实际样品测试，在杭州选取生活垃圾焚烧厂焚烧炉和电子产品生产企业酸洗工段代表高、低不同浓度 HCl 进行测定；对于目标化合物 NH<sub>3</sub> 的实际样品测试，两次验证分别在合成氨生产企业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	排放污染物	
			HCl	NH <sub>3</sub>

序号	企业名称	类别	排放污染物	
			HCl	NH <sub>3</sub>
1	某生活垃圾焚烧厂	生活垃圾焚烧	√	—
2	某电子产品生产企业	电子产品加工	√	—
3	合成氨生产企业	精细化工	—	√
4	水泥生产企业	非金属矿物制品业	—	√

备注：√代表开展了该目标化合物现场验证试验，—表示未开展该目标化合物现场验证试验。

### 7.1.3 验证方案

#### 7.1.3.1 方法检出限（MDL）确定

按照 HJ 168 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（7-1）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。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (7-1)$$

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 有关规定，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 家实验室分别对两种目标化合物低、中、高 4 个不同浓度水平的标准气体进行分析测试，NH<sub>3</sub> 为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>、60.0 mg/m<sup>3</sup>、100 mg/m<sup>3</sup>，HCl 为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、19.8 mg/m<sup>3</sup>、147 mg/m<sup>3</sup>、293 mg/m<sup>3</sup>，按全程序每个样品平行测定 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、相对标准偏差等各项参数。



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同步进行测定，按全程序每个样品平行测定6次，分别按HJ 168-2020“附录A（方法特性指标确定方法）A.4.2”计算不同实际样品的实验室内平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

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4个不同浓度水平的HCl、NH<sub>3</sub>标准气体进行测定，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的基础上，编制组使用DX4000对NH<sub>3</sub>和HCl开展了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，由于空白实验中未检出目标物，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都为1 mg/m<sup>3</sup>左右，采用动态配气仪装置配置了浓度为5 mg/m<sup>3</sup>的气体开展实验，每天测试7次，连续测定了3天，结果基本比较稳定，计算得出NH<sub>3</sub>和HCl的检出限基本在0.2 mg/m<sup>3</sup>和0.3 mg/m<sup>3</sup>。

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对目标化合物的控制要求，NH<sub>3</sub>为8 mg/m<sup>3</sup>~60 mg/m<sup>3</sup>，HCl为25 mg/m<sup>3</sup>~100 mg/m<sup>3</sup>，均在1 mg/m<sup>3</sup>以上，同时考虑到目标化合物化学活性较强，实际测定烟气成分复杂，浓度过低时物质干扰影响较明显，监测准确性较难保证，编制组按“只进不舍”的规则，将NH<sub>3</sub>和HCl检出限保留至整数位，均定为1 mg/m<sup>3</sup>。

编制组对目标化合物标准气体进行了方法精密度的测定，NH<sub>3</sub>的标准气体浓度为20 mg/m<sup>3</sup>、35 mg/m<sup>3</sup>和100 mg/m<sup>3</sup>，HCl的标准气体浓度为20 mg/m<sup>3</sup>、54 mg/m<sup>3</sup>和100 mg/m<sup>3</sup>，每天测定6次，连续测定2天。较低浓度的NH<sub>3</sub>标准气体测试结果相对误差在-1.72%~0.18%之间，较高浓度的NH<sub>3</sub>标准气体测试结果相对误差在-1.34%~1.79%；较低浓度的HCl标准气体测试结果相对误差在-4.68%~2.66%之间，较高浓度的HCl标准气体测试结果相对误差在-1.02%~0.48%之间，两种目标化合物的精密度都在2%以内。

#### 7.2.2 方法检出限（MDL）与测定下限（MQDL）验证

2021年3月，6家验证实验室采用标准编制组配制的5.00 mg/m<sup>3</sup>的标准气体，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。

第一次验证6家实验室计算出的方法检出限、仪器检出限、测定下限统计表见表7-7，验证数据所得NH<sub>3</sub>检出限最高值为0.4 mg/m<sup>3</sup>，HCl检出限最高值为0.7 mg/m<sup>3</sup>。补充验证6家实验室计算出的方法检出限、仪器检出限、测定下限统计表见表7-8，验证数据所得NH<sub>3</sub>检出限最高值为0.4 mg/m<sup>3</sup>，HCl检出限最高值为0.7 mg/m<sup>3</sup>，标准气体浓度满足为方法检出限的3~5倍范围要求。按照HJ 168“只入不舍”的原则，将NH<sub>3</sub>、HCl检出限均定为1 mg/m<sup>3</sup>。

表 7-7 第一次验证各实验室方法检出限验证数据汇总表

实验室号	NH <sub>3</sub>				HCl			
	计算出的检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	仪器检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	方法检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	测定下限/(mg/m <sup>3</sup> )	计算出的检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	仪器检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	方法检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	测定下限/(mg/m <sup>3</sup> )
实验室 1	0.4	0.1	0.4	1.6	0.2	0.4	0.4	1.6
实验室 2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.2	0.7	0.7	2.8
实验室 3	0.2	0.1	0.2	0.8	0.2	0.4	0.4	1.6
实验室 4	0.3	0.1	0.3	1.2	0.3	0.4	0.4	1.6
实验室 5	0.2	0.1	0.2	0.8	0.3	0.4	0.4	1.6
实验室 6	0.4	0.2	0.4	1.6	0.2	0.7	0.7	2.8

表 7-8 补充验证各实验室方法检出限数据汇总表

实验室号	NH <sub>3</sub>				HCl			
	计算出的检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	仪器检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	方法检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	测定下限/(mg/m <sup>3</sup> )	计算出的检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	仪器检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	方法检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	测定下限/(mg/m <sup>3</sup> )
实验室 1	0.2	0.1	0.2	0.8	0.5	0.4	0.5	2.0
实验室 2	0.4	0.2	0.4	1.6	0.6	0.7	0.7	2.8
实验室 3	0.3	0.1	0.3	1.2	0.6	0.4	0.6	2.4
实验室 4	0.1	0.1	0.1	0.4	0.5	0.4	0.5	2.0
实验室 5	0.1	0.1	0.1	0.4	0.2	0.2	0.2	0.8
实验室 6	0.4	0.2	0.4	1.6	0.6	0.7	0.7	2.8

### 7.2.3 精密度验证

6家验证实验室的实验室内标准物质精密度测试相对标准偏差见汇总表7-9，实验室间标准物质精密度测试相对标准偏差见汇总表7-10~表7-11。6家实验室的实验室内及实验室间实际样品精密度测试数据见表7-12~表7-16。

表 7-9 实验室内标准物质测试相对标准偏差汇总表

实验室号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度/(mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度/(mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
实验室 1	2.3%	0.36%	1.6%	0.12%	1.3%	0.77%	0.61%	1.6%
实验室 2	0.26%	0.25%	0.36%	0.27%	0.77%	0.70%	0.072%	0.19%

实验室号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度/ (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度/ (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
实验室 3	0.74%	0.27%	0.69%	0.14%	1.2%	0.37%	0.50%	0.54%
实验室 4	1.3%	0.63%	1.2%	0.26%	1.8%	0.74%	0.87%	0.71%
实验室 5	0.85%	0.25%	0.41%	0.63%	1.8%	1.3%	0.17%	0.17%
实验室 6	2.2%	0.47%	0.19%	0.12%	2.0%	4.9%	0.80%	0.59%

表 7-10 实验室间标准物质测试相对标准偏差汇总表 (NH<sub>3</sub>)

实验室号	5.00 mg/m <sup>3</sup>			20.0 mg/m <sup>3</sup>			60.0 mg/m <sup>3</sup>			100 mg/m <sup>3</sup>		
	平均值/ (mg/ m <sup>3</sup> )	标准偏 差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对 标准 偏差 /%	平均值/ (mg/ m <sup>3</sup> )	标准偏 差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对 标准 偏差 /%	平均值/ (mg/ m <sup>3</sup> )	标准偏 差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对 标准 偏差 /%	平均值/ (mg/ m <sup>3</sup> )	标准偏 差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对 标准 偏差 /%
实验室 1	5.05	0.12	2.3	20.7	0.075	0.36	61.7	0.97	1.6	100.8	0.12	0.12
实验室 2	5.03	0.013	0.26	20.3	0.052	0.25	60.1	0.22	0.36	100.2	0.27	0.27
实验室 3	4.75	0.035	0.74	19.2	0.052	0.27	58.1	0.40	0.69	99.2	0.14	0.14
实验室 4	5.23	0.069	1.3	19.2	0.12	0.63	63.0	0.78	1.2	101.6	0.26	0.26
实验室 5	4.42	0.038	0.85	20.9	0.052	0.25	61.3	0.25	0.41	101.3	0.64	0.63
实验室 6	5.44	0.12	2.2	22.2	0.10	0.47	60.4	0.12	0.19	98.9	0.12	0.12
实验室间平 均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	4.99			20.4			60.8			100.3		
实验室间标 准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.36			1.1			1.7			1.1		
实验室间相 对标准偏差 /%	7.2			5.6			2.7			1.1		
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.2			0.2			2			0.9		
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	1			3			5			3		

表 7-11 实验室间标准物质测试相对标准偏差汇总表 (HCl)

实验室号	5.00 mg/m <sup>3</sup>			19.8 mg/m <sup>3</sup>			147 mg/m <sup>3</sup>			293 mg/m <sup>3</sup>		
	平均值/ (mg/ m <sup>3</sup> )	标准偏 差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对 标准 偏差 /%	平均值/ (mg/ m <sup>3</sup> )	标准偏 差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对 标准 偏差 /%	平均值/ (mg/ m <sup>3</sup> )	标准偏 差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对 标准 偏差 /%	平均值/ (mg/ m <sup>3</sup> )	标准偏 差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对 标准 偏差 /%
实验室 1	4.80	0.062	1.3	19.4	0.15	0.77	149.7	0.92	0.61	300.8	4.8	1.6
实验室 2	4.92	0.038	0.77	19.8	0.14	0.70	146.4	0.10	0.072	293.5	0.56	0.19
实验室 3	4.41	0.053	1.2	20.6	0.075	0.37	150.0	0.75	0.50	298.2	1.6	0.54
实验室 4	4.58	0.081	1.8	20.5	0.15	0.74	146.4	1.3	0.87	301.6	2.1	0.71
实验室 5	4.32	0.076	1.8	21.6	0.28	1.3	141.3	0.24	0.17	295.0	0.51	0.17
实验室 6	4.21	0.083	2.0	19.7	0.96	4.9	149.5	1.2	0.80	297.0	1.8	0.59

实验室号	5.00 mg/m <sup>3</sup>			19.8 mg/m <sup>3</sup>			147 mg/m <sup>3</sup>			293 mg/m <sup>3</sup>		
	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差/ /%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差/ /%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差/ /%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差/ /%
实验室间平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	4.54			20.3			147.2			297.7		
实验室间标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.28			0.80			3.3			3.2		
实验室间相对标准偏差/ /%	6.1			4.0			2.3			1.1		
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.2			1			2			7		
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.8			2			10			11		

表 7-12 某化工厂低浓度 NH<sub>3</sub> 排口测试实验室内及实验室间精密度汇总表

实验室号	测试序号及测试值/ (mg/m <sup>3</sup> )						实验室内 平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内相 对标准偏差 /%
	1	2	3	4	5	6			
实验室 1	23.9	24.0	24.2	23.9	24.2	24.7	24.1	0.30	1.2
实验室 2	24.3	24.3	24.7	24.2	24.5	25.1	24.5	0.33	1.3
实验室 3	24.5	24.7	24.9	24.5	24.8	25.4	24.8	0.34	1.4
实验室 4	25.1	24.9	24.8	24.4	24.4	24.5	24.7	0.30	1.2
实验室 5	24.7	24.9	25.1	24.6	24.8	25.4	24.9	0.30	1.2
实验室 6	25.5	25.4	25.4	25.0	25.0	25.2	25.2	0.22	0.87
实验室间平均 值/ (mg/m <sup>3</sup> )	24.7								
实验室间标准 偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.38								
实验室间相对 标准偏差/%	1.5								
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.8								
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	1								

表 7-13 某化工厂高浓度 NH<sub>3</sub> 排放口测试实验室内及实验室间精密度汇总表

实验室号	测试序号及测试值/ (mg/m <sup>3</sup> )					
	1	2	3	4	5	6
实验室 1	68.6	78.2	100.4	111.0	117.4	113.5
实验室 2	63.9	71.8	93.9	105.3	112.3	109.9
实验室 3	72.3	72.6	99.3	116.5	123.1	123.8
实验室 4	71.7	82.6	106.4	117.4	118.9	124.3
实验室 5	69.3	73.5	99.2	112.6	120.1	120.0
实验室 6	72.9	79.1	104.9	119.0	123.0	125.7

备注：被测气体在 6 组同步测试过程中浓度波动较大，故未计算精密度。

表 7-14 某水泥厂 NH<sub>3</sub> 排放口测试实验室内及实验室间精密度汇总表（补充验证）

实验室号	测试序号及测试值/ (mg/m <sup>3</sup> )						实验室内 平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 相对标准偏 差/%
	1	2	3	4	5	6			
实验室 1	33.2	33.4	31.7	30.8	29.8	25.2	30.7	3.0	9.9
实验室 2	31.3	31.2	29.5	28.8	26.7	25.3	28.8	2.4	8.4
实验室 3	30.9	29.3	29.6	28.1	31.9	31.0	30.1	1.4	4.6
实验室 4	32.7	32.9	31.2	29.3	30.4	23.8	30.1	3.4	11
实验室 5	33.8	30.7	31.1	28.8	33.5	31.1	31.5	1.9	5.9
实验室 6	29.5	31.1	30.6	28.9	30.9	34.5	30.9	1.9	6.3
实验室间平 均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	30.3								
实验室间标 准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.92								
实验室间相 对标准偏差 /%	3.0								
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	7								
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	7								

表 7-15 某生活垃圾焚烧厂焚烧炉排放口 HCl 测试实验室内及实验室间精密度汇总表  
(低浓度 HCl)

实验室号	测试序号及测试值/ (mg/m <sup>3</sup> )						实验室内 平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 相对标准偏 差/%
	1	2	3	4	5	6			
实验室 1	5.45	6.21	4.98	3.85	4.48	4.69	4.94	0.82	17
实验室 2	6.83	5.50	5.68	4.20	5.45	5.47	5.52	0.84	15
实验室 3	8.20	6.18	6.26	5.02	6.16	6.08	6.32	1.0	16
实验室 4	5.59	5.59	4.69	3.88	4.56	4.56	4.81	0.67	14
实验室 5	8.29	7.69	7.41	5.40	7.20	6.88	7.14	1.0	14
实验室 6	7.65	8.24	7.14	6.21	6.14	5.98	6.89	0.93	13
实验室间平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.94								
实验室间标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.99								
实验室间相对标准偏 差/%	17								
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	2								
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	4								

表 7-16 某电子产品企业酸洗排放口 HCl 测试实验室内及实验室间精密度汇总表（高浓度 HCl）

实验室号	测试序号及测试值/ (mg/m <sup>3</sup> )						实验室内 平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内标 准偏差 / (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 相对标准 偏差/%
	1	2	3	4	5	6			
实验室 1	57.0	58.2	60.1	62.6	65.8	68.2	62.0	4.4	7.1
实验室 2	56.7	58.0	59.7	62.2	65.6	68.3	61.8	4.5	7.3
实验室 3	56.2	57.0	58.6	60.7	63.6	65.9	60.3	3.8	6.3
实验室 4	54.8	55.7	57.5	59.8	63.0	66.0	59.5	4.4	7.3
实验室 5	58.4	59.5	61.3	63.5	66.5	69.2	63.1	4.2	6.6
实验室 6	61.6	55.4	56.3	58.9	62.2	64.8	59.9	3.6	6.1
实验室间平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	61.1								
实验室间标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	1.4								
实验室间相对标准偏 差/%	2.3								
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	12								
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	12								

#### 7.2.4 正确度验证

6家验证实验室对编制组提供的4个不同浓度水平的HCl、NH<sub>3</sub>标准气体，按全程序平行测定6次，分别计算不同浓度水平标准气体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，从而确定相对误差终值，标准气体正确度测试结果及相对误差计算结果见表7-17、表7-18。

表7-17 实验室间标准物质正确度测试数据汇总表（NH<sub>3</sub>）

实验室号	5.00 mg/m <sup>3</sup>		20.0 mg/m <sup>3</sup>		60.0 mg/m <sup>3</sup>		100 mg/m <sup>3</sup>	
	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误 差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误 差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误 差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误 差/%
实验室 1	5.05	0.93	20.7	3.6	61.7	2.8	100.8	0.75
实验室 2	5.03	0.60	20.3	1.4	60.1	0.15	100.2	0.17
实验室 3	4.75	5.0	19.2	3.8	58.1	3.2	99.2	0.77
实验室 4	5.23	4.6	19.2	3.8	63.0	5.0	101.6	1.6
实验室 5	4.42	12	20.9	4.3	61.3	2.2	101.3	1.3
实验室 6	5.44	8.8	22.18	11	60.40	0.67	98.93	1.1
实验室间相对误差均 值/%	5.3		4.7		2.3		0.95	
实验室间相对误差的 标准偏差/%	4.4		3.3		1.8		0.50	
相对误差最终值/%	5.3±8.8		4.7±6.6		2.3±3.6		0.95±1.0	

表 7-18 实验室间标准物质正确度测试数据汇总表 (HCl)

实验室号	5.00 mg/m <sup>3</sup>		19.8 mg/m <sup>3</sup>		147 mg/m <sup>3</sup>		293 mg/m <sup>3</sup>	
	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/ 差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/ 差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/ 差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/ 差/%
实验室 1	4.80	4.0	19.4	2.1	149.7	2.0	300.9	2.5
实验室 2	4.92	1.6	19.8	0.20	146.4	0.20	293.5	0.034
实验室 3	4.41	12	20.6	3.8	150.0	2.2	298.2	1.6
实验室 4	4.58	8.4	20.5	3.2	146.4	0.22	301.6	2.8
实验室 5	4.32	14	21.6	8.9	141.3	3.7	295.0	0.54
实验室 6	4.21	16	19.7	0.60	149.5	1.9	297.0	1.2
实验室间相对误差均值/%	9.3		3.1		1.7		1.4	
实验室间相对误差的标准偏差/%	5.7		3.2		1.3		1.1	
相对误差最终值/%	9.3±11.4		3.1±6.4		1.7±2.6		1.4±2.2	

### 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：NH<sub>3</sub>为 1 mg/m<sup>3</sup>，HCl为 1 mg/m<sup>3</sup>。测定下限：NH<sub>3</sub>为 4 mg/m<sup>3</sup>，HCl为 4 mg/m<sup>3</sup>。

本标准按照 HJ 168 附录 A 计算出的 NH<sub>3</sub> 和 HCl 方法检出限分别为 0.4 mg/m<sup>3</sup> 和 0.7mg/m<sup>3</sup>，所使用的标准气体浓度分别为 1.50 mg/m<sup>3</sup> 和 2.50 mg/m<sup>3</sup>，标准气体浓度在方法检出限 3~5 倍范围内，方法检出限确定合理，满足 HJ 168 要求。

#### 7.3.2 方法精密度

##### (1) 标准样品测定

6 家验证实验室分别对浓度为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>、60.0 mg/m<sup>3</sup> 和 100 mg/m<sup>3</sup> 的 NH<sub>3</sub> 标准气体样品进行了 6 次重复测定，测定结果为：实验室内相对标准偏差分别为 0.26%~2.3%、0.25%~0.63%、0.19%~1.6%、0.12%~0.63%；实验室间相对标准偏差分别为 7.2%、5.6%、2.7%、1.1%。重复性限分别为 0.2 mg/m<sup>3</sup>、0.2 mg/m<sup>3</sup>、2 mg/m<sup>3</sup>、0.9 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为 1 mg/m<sup>3</sup>、3 mg/m<sup>3</sup>、5 mg/m<sup>3</sup>、3 mg/m<sup>3</sup>。

6 家验证实验室分别对浓度为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、19.8 mg/m<sup>3</sup>、147 mg/m<sup>3</sup>、293 mg/m<sup>3</sup> 的 HCl 标准气体样品进行了 6 次重复测定，测定结果为：实验室内相对标准偏差分别为 0.77%~2.0%、0.37%~4.9%、0.072%~0.87%、0.17%~1.6%；实验室间相对标准偏差分别为 6.1%、4.0%、2.3%、1.1%；重复性限分别为 0.2 mg/m<sup>3</sup>、1 mg/m<sup>3</sup>、2 mg/m<sup>3</sup>、7 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为 0.8 mg/m<sup>3</sup>、2 mg/m<sup>3</sup>、10 mg/m<sup>3</sup>、11 mg/m<sup>3</sup>。

##### (2) 实际样品测定

6 家验证实验室分别对代表高、低浓度的 NH<sub>3</sub> 和 HCl 排放企业进行了现场同步测定，测定结果为：低浓度 NH<sub>3</sub> 实际样品测试实验室内相对标准偏差为 0.87%~1.4%；实验室间相对标准偏差为 1.5%；重复性限为 0.8 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为 1 mg/m<sup>3</sup>。高浓度 NH<sub>3</sub> 实际样品

测试实验室内相对标准偏差为 4.6%~11%；实验室间相对标准偏差为 3.0%；重复性限为 7 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为 7 mg/m<sup>3</sup>。低浓度 HCl 实际样品测试实验室内相对标准偏差为 13%~17%；实验室间相对标准偏差为 17%；重复性限为 2 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为 4 mg/m<sup>3</sup>。高浓度 HCl 实际样品测试实验室内相对标准偏差为 6.1%~7.3%；实验室间相对标准偏差为 2.3%；重复性限为 12 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为 12 mg/m<sup>3</sup>。

### 7.3.3 方法正确度

6 家验证实验室对浓度为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>、60.0 mg/m<sup>3</sup> 和 100 mg/m<sup>3</sup> 的 NH<sub>3</sub> 标准气体测定的相对误差分别为 0.60%~12%、1.4%~11%、0.15%~5.0%、0.17%~1.6%，相对误差最终值为 (5.3±8.8)%、(4.7±6.6)%、(2.3±3.6)%、(0.95±1.0)%。

6 家验证实验室对浓度为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、19.8 mg/m<sup>3</sup>、147 mg/m<sup>3</sup>、293 mg/m<sup>3</sup> 的 HCl 标准气体测定的相对误差分别为 1.6%~16%、0.20%~8.9%、0.20%~3.7%、0.034%~2.8%；相对误差最终值为 (9.3±11.4)%、(3.1±6.4)%、(1.7±2.6)%、(1.4±2.2)%。

## 8 其他研究内容及结果

### 8.1 仪器性能试验

#### 8.1.1 示值误差和系统偏差

为保证测定结果的准确性，也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，包括示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移。

编制组采用 DX4000、MODEL3080FT、EXPEC1680、9100FIR 四种不同设备仪器，在样品测定前和测定后，将标准气体直接导入分析仪（直接测定模式）和由采样管端导入分析仪（系统测定模式），分别连续重复测定至少 3 次，按公式（8-1）和（8-2）分别计算示值误差和系统偏差。9100FIR 因设备量程低，标准气体选择相对其他设备低。

$$C_e = \frac{\bar{A} - C.S.}{C.S.} \times 100\% \quad (8-1)$$

式中： $C_e$ ——示值误差，%；

$\bar{A}$ ——标准气体测定结果的平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C.S.——标准气体浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

当校准量程（C.S.） $\leq 60 \mu\text{mol/mol}$  时，示值误差以绝对误差表示，即： $C_e = \bar{A} - C.S.$ 。

$$S_b = \frac{\bar{B} - \bar{A}}{C.S.} \times 100\% \quad (8-2)$$

式中： $S_b$ ——系统偏差，%；

$\bar{A}$ ——标准气体直接导入分析仪的测定结果的平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$\bar{B}$ ——标准气体由采样管端导入分析仪的测定结果的平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C.S.——标准气体浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。



当校准量程 (C.S.)  $\leq 60 \mu\text{mol/mol}$  时, 示值误差以绝对误差表示, 即:  $S_b = \bar{B} - \bar{A}$ 。

不同品牌仪器性能试验示值误差测试结果见表8-1~表8-4, 系统偏差测试结果见表 8-5~表8-8。

表 8-1 示值误差试验结果 (DX4000)

标准气体		测定前			测定后		
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
NH <sub>3</sub>	26.35	27.82	27.85	1.50	28.20	28.23	1.88
		27.85			28.22		
		27.89			28.27		
	131.76	128.28	128.52	-2.5%	130.75	130.72	-0.79%
		128.54			130.68		
		128.74			130.72		
HCl	12.27	11.23	11.56	-0.71	11.83	12.10	-0.17
		11.78			12.10		
		11.66			12.36		
	92.05	89.69	90.76	-1.4%	90.96	91.82	-0.25%
		90.71			91.91		
		91.89			92.58		

注: 标准气体标称值  $> 60 \mu\text{mol/mol}$  时, 示值误差以相对误差表示; 标准气体标称值  $\leq 60 \mu\text{mol/mol}$  时, 示值误差以绝对误差表示。表8-2~8-4同。

表 8-2 示值误差试验结果 (MODEL3080FT)

标准气体		测定前			测定后		
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
NH <sub>3</sub>	26.35	26.19	26.21	-0.14	25.18	25.31	-1.04
		26.14			25.40		
		26.29			25.35		
	131.76	131.69	131.72	0.030%	132.53	132.71	0.72%
		131.30			132.67		
		132.17			132.94		
HCl	12.27	13.07	13.14	0.87	13.22	13.26	0.99
		13.14			13.43		
		13.20			13.14		
	92.05	92.18	92.26	0.23%	93.48	93.64	1.7%
		92.07			93.74		
		92.53			93.69		

表 8-3 示值误差试验结果 (EXPEC1680)

标准气体		测定前			测定后		
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
NH <sub>3</sub>	26.35	27.03	26.54	0.19	27.10	26.93	0.58
		25.87			26.95		
		26.71			26.73		
	131.76	132.61	132.74	0.74%	133.62	132.90	0.87%
		133.39			132.67		
		132.21			132.41		
HCl	12.27	13.72	12.39	0.12	11.05	12.59	0.32
		11.69			12.42		
		11.77			14.31		
	92.05	92.01	92.29	0.26%	94.83	95.47	3.4%
		91.81			95.93		
		93.06			95.64		

表 8-4 示值误差试验结果 (9100FIR)

标准气体		测定前			测定后		
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
NH <sub>3</sub>	19.76	19.18	19.16	-0.60	19.33	19.33	-0.43
		19.40			19.40		
		18.91			19.26		
	65.88	65.24	65.15	-1.1%	64.88	64.89	-1.5%
		64.56			65.00		
		65.66			64.78		
HCl	9.21	8.65	8.76	-0.45	8.82	8.82	-0.39
		8.84			8.91		
		8.79			8.73		
	30.68	30.43	30.27	-0.41	30.21	30.22	-0.46
		30.30			30.27		
		30.09			30.17		

表 8-5 系统偏差试验结果 (DX4000)

标准气体		测定前					测定后				
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	系统误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	系统偏差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
NH <sub>3</sub>	26.35	27.82	27.85	27.90	27.89	0.04	28.20	28.23	27.01	26.96	-1.27
		27.85		27.91			28.22		26.98		
		27.89		27.86			28.27		26.88		
	131.76	128.28	128.52	128.57	128.63	0.083%	130.75	130.72	130.61	130.62	-0.076%
		128.54		128.59			130.68		130.59		
		128.74		128.73			130.72		130.65		
HCl	12.27	11.23	11.54	10.92	11.29	-0.25	11.83	12.10	11.41	11.62	-0.48

标准气体		测定前					测定后				
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	系统误差/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	系统偏差/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )
92.05		11.78		11.54			12.10		11.66		
		11.60		11.41			12.36		11.78		
	89.69	90.76	85.94	87.668	-3.4%	90.96	91.82	89.72	90.40	-1.5%	
	90.71		89.17			91.91		90.15			
	91.89		87.88			92.58		91.32			

注：标准气体标称值 $>60\mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，系统偏差以相对误差表示；标准气体标称值 $\leq 60\mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，系统偏差以绝对误差表示。表8-6~表8-8同。

表 8-6 系统偏差试验结果 (MODEL3080FT)

标准气体		测定前					测定后				
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	系统误差/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	系统偏差/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )
NH <sub>3</sub>	26.35	26.19	26.21	25.18	25.31	-0.90	25.50	25.50	24.88	24.90	-0.60
		26.14		25.40			25.46		24.93		
		26.29		25.35			25.54		24.90		
	131.76	131.69	131.72	132.53	132.71	0.75%	131.82	131.35	130.59	131.22	-0.10%
		131.30		132.67			130.87		131.44		
132.17		132.94		131.37			131.63				
HCl	12.27	13.07	13.14	13.22	13.26	0.12	13.50	13.40	12.65	13.10	-0.30
		13.14		13.43			13.35		13.28		
		13.20		13.14			13.34		13.37		
	92.05	92.18	92.26	93.48	93.64	1.5%	91.99	92.02	93.02	92.76	0.80%
		92.07		93.74			91.96		91.62		
92.53		93.69		92.11			93.66				

表 8-7 系统偏差试验结果 (EXPEC1680)

标准气体		测定前					测定后				
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	系统误差/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	系统偏差/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )
NH <sub>3</sub>	26.35	26.44	26.38	26.64	26.65	0.27	26.50	26.58	26.61	26.65	0.07
		26.36		26.60			26.58		26.80		
		26.36		26.70			26.66		26.53		
	131.76	133.00	133.06	128.26	128.30	-3.6%	132.01	131.26	130.41	130.57	-0.52%
		133.12		128.36			130.95		130.62		
133.05		128.30		130.81			130.69				
HCl	12.27	12.62	12.55	13.48	11.41	-1.14	12.17	13.48	12.87	11.98	-1.50
		13.60		10.44			14.43		10.36		

标准气体		测定前					测定后				
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	系统误差/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	系统偏差/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )
	92.05	11.42		10.31			13.84		12.72		
		92.61	92.19	91.92	92.95	0.83%	95.34	95.54	94.99	93.98	-1.7%
		91.66		93.19			95.35		93.70		
		92.31		93.73			95.94		93.25		

表 8-8 系统偏差试验结果 (9100FIR)

标准气体		测定前					测定后				
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	系统误差/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	分析仪测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	全系统测定均值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	系统偏差/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )
NH <sub>3</sub>	19.76	19.18	19.16	19.33	19.33	0.17	19.33	19.33	18.75	19.00	-0.33
		19.40		19.40			19.00				
		18.91		19.26			19.24				
	65.88	65.24	65.15	65.03	64.82	-0.50%	64.88	64.89	65.34	64.93	0.060%
		64.56		64.64			64.63				
		65.66		64.78			64.83				
HCl	9.21	8.65	8.76	8.80	8.81	0.05	8.82	8.82	8.67	8.84	0.02
		8.84		8.73			8.96				
		8.79		8.90			8.89				
	30.68	30.43	30.27	30.29	30.28	0.01	30.21	30.22	30.41	30.20	-0.02
		30.30		30.46			30.10				
		30.09		30.10			30.09				

示值误差测试结果表明：高浓度标准气体 ( $>60 \mu\text{mol}/\text{mol}$ ) 测定前、后的示值误差范围为  $-2.5\% \sim 3.4\%$ ，均在  $\pm 5\%$  以内，低浓度标准气体 ( $\leq 60 \mu\text{mol}/\text{mol}$ ) 在测定前、后的示值误差范围为  $-0.14 \mu\text{mol}/\text{mol} \sim 1.5 \mu\text{mol}/\text{mol}$ ，均在  $\pm 3 \mu\text{mol}/\text{mol}$  以内，据此标准提出当校准量程  $>60 \mu\text{mol}/\text{mol}$  时，相对误差应在  $\pm 5\%$  以内，当校准量程  $\leq 60 \mu\text{mol}/\text{mol}$  时，绝对误差应在  $\pm 3 \mu\text{mol}/\text{mol}$  以内。

系统偏差试验结果表明：高浓度标准气体 ( $>60 \mu\text{mol}/\text{mol}$ ) 测定前、后的系统偏差范围为  $-3.61\% \sim 1.5\%$ ，均在  $\pm 5\%$  以内，低浓度标准气体 ( $\leq 60 \mu\text{mol}/\text{mol}$ ) 在测定前、后的系统偏差范围为  $-1.5 \mu\text{mol}/\text{mol} \sim 0.27 \mu\text{mol}/\text{mol}$ ，均在  $\pm 3 \mu\text{mol}/\text{mol}$  以内，据此标准提出当校准量程  $>60 \mu\text{mol}/\text{mol}$  时，相对误差应在  $\pm 5\%$  以内；当校准量程  $\leq 60 \mu\text{mol}/\text{mol}$  时，绝对误差应在  $\pm 3 \mu\text{mol}/\text{mol}$  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同时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修复。

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），分别将零点气和标准气体依次导入分析仪中，按公式（8-3）和（8-4）分别计算零点漂移和量程漂移。

$$Z_d = \frac{Z_i - Z_0}{C.S.} \times 100\% \quad (8-3)$$

式中： $Z_d$ ——零点漂移，%；

$Z_0$ ——测定前零点气直接导入分析仪的测定结果， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$Z_i$ ——测定后零点气直接导入分析仪的测定结果， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C.S.——标准气体浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

$$S_d = \frac{S_i - S_0}{C.S.} \times 100\% \quad (8-4)$$

式中： $S_d$ ——量程漂移，%；

$S_0$ ——测定前标准气体直接导入分析仪的测定结果， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$S_i$ ——测定后标准气体直接导入分析仪的测定结果， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C.S.——标准气体浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

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 8-9～表 8-12。试验结果表明：零点漂移、量程漂移均在 $\pm 3\%$ 以内。

表 8-9 零点漂移和量程漂移试验结果（DX4000）

标准气体		零点漂移			量程漂移		
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	起始值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	最终值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	零点 漂移 /%	起始值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	最终值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	量程漂 移/%
NH <sub>3</sub>	131.76	0	0	0	128.52	130.72	1.7%
HCl	92.05	0	0	0	90.76	91.82	1.2%

表 8-10 零点漂移和量程漂移试验结果（MODEL3080FT）

标准气体		零点漂移			量程漂移		
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	起始值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	最终值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	零点 漂移 /%	起始值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	最终值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	量程漂 移/%
NH <sub>3</sub>	210.82	0.013	-0.63	-0.30%	207.25	206.70	-0.26%
HCl	98.19	0.086	0.074	-0.010%	100.31	99.98	-0.34%

表 8-11 零点漂移和量程漂移试验结果 (EXPEC1680)

标准气体		零点漂移			量程漂移		
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	起始值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	最终值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	零点漂移 /%	起始值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	最终值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	量程漂 移/%
NH <sub>3</sub>	197.65	0.63	0.48	-0.070%	195.16	195.92	0.38%
HCl	92.05	1.74	0.17	-1.701%	91.33	92.01	0.74%

表 8-12 零点漂移和量程漂移试验结果 (9100FIR)

标准气体		零点漂移			量程漂移		
名称	标称值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	起始值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	最终值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	零点漂移 /%	起始值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	最终值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	量程漂 移/%
NH <sub>3</sub>	65.88	0.040	0.053	0.020%	64.63	64.74	0.017%
HCl	30.68	0.025	0.018	-0.023%	30.11	30.18	0.023%

### 8.1.3 仪器负载误差试验

固定污染源废气排气筒通常设置一定的负压，监测设备需要具备一定的抗负压能力，编制组使用乐氏 9100FIR 和雪迪龙 MODEL 3080FT 2 种国产设备，以在压差分别为 10 kPa、20 kPa、50 kPa 的条件下，采用系统测定模式分别通入浓度为 50.00 mg/m<sup>3</sup> 和 100 mg/m<sup>3</sup> 的 NH<sub>3</sub> 和 HCl 标准气体，连续重复测定 6 次，待示值稳定后读取示值，取平均值，按公式 (8-5) 计算仪器负载误差。

$$L_e = \frac{\bar{c}_i - \bar{c}_n}{\bar{c}_n} \times 100\% \quad (8-5)$$

式中： $L_e$ ——负载误差，%

$\bar{c}_i$  ——施加阻力时测量标准气体浓度平均值，mg/m<sup>3</sup>；

$\bar{c}_n$  ——空载时测量标准气体浓度平均值，mg/m<sup>3</sup>。

两种品牌仪器负载误差试验测定结果见表 8-13~表 8-14。试验结果表明：在最大负载阻力为 50 kPa 时，两台设备示值误差均在 ±5% 以内。

表 8-13 仪器负载试验结果表 (9100FIR)

标准气体及 浓度	测试序号	空载时标气测定值/ (mg/m <sup>3</sup> )	不同负载压差下标气测定值/(mg/m <sup>3</sup> )		
			10 kPa	20 kPa	50 kPa
NH <sub>3</sub> (50 mg/m <sup>3</sup> )	1	49.12	49.07	49.13	49.36
	2	49.13	49.30	50.03	49.52
	3	49.12	49.08	49.35	49.61
	4	49.35	49.09	49.40	49.40
	5	49.27	49.22	49.08	49.43
	6	49.17	49.17	49.40	49.41
	平均值	49.19	49.15	49.40	49.46
	负载误差 (%)		-0.08	0.41	0.53
HCl (50 mg/m <sup>3</sup> )	1	48.64	49.21	49.37	49.29
	2	49.16	49.01	49.18	49.31
	3	49.08	49.05	49.27	49.47

标准气体及浓度	测试序号	空载时标气测定值/ (mg/m <sup>3</sup> )	不同负载压差下标气测定值/ (mg/m <sup>3</sup> )		
			10 kPa	20 kPa	50 kPa
	4	49.06	49.23	49.29	49.26
	5	49.29	49.03	49.34	49.34
	6	49.42	49.37	49.13	49.18
	平均值	49.11	49.15	49.26	49.31
	负载误差 (%)			0.08	0.31

表 8-14 仪器负载试验结果表 (MODEL3080FT)

标准气体及浓度	测试序号	空载时标气测定值/ (mg/m <sup>3</sup> )	不同负载压差下标气测定值/ (mg/m <sup>3</sup> )		
			10 kPa	20 kPa	50 kPa
NH <sub>3</sub> (100 mg/m <sup>3</sup> )	1	100.14	99.49	101.70	103.71
	2	100.39	99.95	101.82	103.71
	3	100.23	99.76	101.89	103.66
	4	100.09	99.98	101.86	103.69
	5	100.30	99.83	101.93	103.56
	6	100.36	99.88	101.89	103.57
	平均值	100.25	99.81	101.85	103.65
	负载误差 (%)			-0.44	1.85
HCl (100 mg/m <sup>3</sup> )	1	100.03	99.38	101.60	103.59
	2	100.28	99.84	101.71	103.59
	3	100.11	99.66	101.78	103.55
	4	99.98	99.87	101.74	103.59
	5	100.20	99.72	101.83	103.44
	6	100.25	99.77	101.78	103.46
	平均值	100.14	99.71	101.74	103.53
	负载误差 (%)			-0.43	1.60

## 8.2 水分干扰研究试验

气态水与两种目标化合物存在红外吸收光谱交叉重叠，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，通入目标物标准气体，通过调节高温标准湿度发生校准装置控制水分含量，待示值稳定后读取标准气体示值，连续重复测定 10 次，取平均值作为测得结果，按公式 (8-6) 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。

$$C_e = \frac{\bar{A} - C.S.}{C.S.} \times 100\% \quad (8-6)$$

式中： $C_e$ ——示值误差，%；

$\bar{A}$ ——标准气体测定结果的平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C.S.——标准气体浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

编制组使用 DX4000 设备开展水分干扰试验。对于目标化合物 NH<sub>3</sub>，编制组先尝试试验了 5%~30% 水分含量的干扰情况，结果显示水分含量在 5%、10% 时测试结果基本无影响，于是在高湿度条件下继续开展测试，选取在 15%、18%、20%、25% 和 30% 的水分含量对 6.59  $\mu\text{mol/mol}$ 、15.81  $\mu\text{mol/mol}$ 、19.76  $\mu\text{mol/mol}$  等中低浓度 NH<sub>3</sub> 标准气体进行干扰试

验。对于目标化合物 HCl，编制组直接选定了 31.30  $\mu\text{mol/mol}$  的标准气体进行干扰试验，水分含量梯度分别为 5%、10%、15%、20%、25%和 30%。水分干扰试验测定结果见表 8-15~表 8-16。

试验结果表明：不同水分含量对不同浓度的  $\text{NH}_3$  标准气体干扰产生的示值误差均在  $\pm 2 \mu\text{mol/mol}$  以内，对 HCl 标准气体干扰产生的示值误差均在  $\pm 3 \mu\text{mol/mol}$  以内，仪器示值误差满足标准规定的小于  $\pm 3 \mu\text{mol/mol}$  的性能要求，仪器具备较好的抗水分干扰能力。

表 8-15 不同水分含量对中低浓度  $\text{NH}_3$  标准气体的干扰试验结果

序号	标准气体浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$\text{H}_2\text{O}$ 含量/%	实测 $\text{H}_2\text{O}$ 含量/%	实测 $\text{NH}_3$ 浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
1	6.59	15	13.90	7.08	0.49
2			13.83	6.79	0.20
3			13.86	6.86	0.27
4			13.90	7.05	0.46
5			13.86	6.98	0.39
6			13.99	6.90	0.31
7			13.86	7.04	0.45
8			13.98	6.92	0.33
9			13.97	7.13	0.54
10			13.99	7.08	0.49
11	6.59	18	17.08	6.96	0.37
12			17.09	6.89	0.30
13			17.10	6.76	0.17
14			17.05	6.79	0.20
15			17.98	6.90	0.31
16			17.07	6.81	0.22
17			17.19	6.67	0.08
18			17.98	7.00	0.41
19			17.13	6.88	0.29
20			17.10	6.77	0.18
21	6.59	25	23.60	6.52	-0.07
22			24.00	6.23	-0.36
23			23.17	6.68	0.09
24			23.27	6.69	0.10
25			23.33	6.72	0.13
26			23.69	6.67	0.08
27			23.69	6.65	0.06
28			23.74	6.59	0
29			23.83	6.39	-0.20
30			24.15	6.31	-0.28
31	6.59	30	28.79	6.80	0.21
32			28.62	6.92	0.33
33			28.58	6.81	0.22
34			28.45	6.79	0.20
35			28.51	6.76	0.17



序号	标准气体浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 NH <sub>3</sub> 浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
36			28.75	6.75	0.16
37			28.8	6.65	0.06
38			28.82	6.65	0.06
39			29.02	6.75	0.16
40			29.32	6.77	0.18
41	15.81	15	13.74	16.08	0.27
42			13.66	16.04	0.23
43			13.72	16.02	0.21
44			13.54	15.93	0.12
45			13.59	16.10	0.29
46			13.57	16.18	0.37
47			13.31	16.30	0.49
48			13.16	16.35	0.54
49			13.08	16.40	0.59
50			12.94	16.62	0.81
51	15.81	18	17.46	16.02	0.21
52			17.44	15.82	0.01
53			17.41	15.90	0.09
54			17.37	16.15	0.34
55			17.40	15.93	0.12
56			17.44	15.84	0.03
57			17.44	15.80	-0.01
58			17.48	15.96	0.15
59			17.45	15.98	0.17
60			17.50	15.97	0.16
61	15.81	20	19.57	15.79	-0.02
62			19.45	15.84	0.03
63			19.63	15.61	-0.20
64			19.11	15.88	0.07
65			19.16	15.89	0.08
66			19.45	15.76	-0.05
67			19.56	15.73	-0.08
68			19.70	15.64	-0.17
69			19.80	15.61	-0.20
70			19.20	15.67	-0.14
71	15.81	25	21.83	16.34	0.53
72			21.85	16.37	0.56
73			21.83	16.40	0.59
74			21.70	16.29	0.48
75			21.80	16.52	0.71
76			21.77	16.29	0.48
77			21.85	16.47	0.66

序号	标准气体浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 NH <sub>3</sub> 浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
78			21.77	16.30	0.49
79			21.78	16.59	0.78
80			21.69	16.44	0.63
81	15.81	30	29.45	15.82	0.01
82			29.80	15.52	-0.29
83			28.99	15.89	0.08
84			28.31	15.92	0.11
85			28.37	16.00	0.19
86			28.47	16.17	0.36
87			28.45	16.23	0.42
88			28.31	16.00	0.19
89			28.32	16.00	0.19
90			28.39	16.02	0.21
91			19.76	15	13.89
92	13.92	19.55			-0.21
93	13.86	19.46			-0.30
94	13.94	19.53			-0.23
95	13.91	19.70			-0.06
96	13.87	19.55			-0.21
97	13.92	19.57			-0.19
98	13.91	19.59			-0.17
99	13.88	19.46			-0.30
100	13.91	19.36			-0.40
101	19.76	18	17.51	19.53	-0.23
102			17.47	19.61	-0.15
103			17.59	19.49	-0.27
104			17.61	19.59	-0.17
105			17.65	19.76	0
106			17.65	19.46	-0.30
107			17.60	19.55	-0.21
108			17.63	19.36	-0.40
109			17.68	19.45	-0.31
110			17.70	19.22	-0.54
111	19.76	20	19.35	19.26	-0.50
112			19.31	19.34	-0.42
113			19.28	19.46	-0.30
114			19.43	19.36	-0.40
115			19.65	19.36	-0.40
116			19.80	19.30	-0.46
117			19.65	19.42	-0.34
118			19.67	19.49	-0.27
119			19.77	19.28	-0.48

序号	标准气体浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 NH <sub>3</sub> 浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		
120	19.76	25	19.68	19.30	-0.46		
121			23.54	19.16	-0.60		
122			23.19	19.28	-0.48		
123			23.67	19.03	-0.73		
124			22.08	19.41	-0.35		
125			22.08	19.42	-0.34		
126			22.27	19.42	-0.34		
127			22.26	19.22	-0.54		
128			22.52	19.11	-0.65		
129			23.81	18.58	-1.18		
130			22.95	19.01	-0.75		
131			19.76	30	28.31	19.95	0.19
132					28.49	19.66	-0.10
133	28.61	19.63			-0.13		
134	28.44	19.70			-0.06		
135	28.42	19.66			-0.10		
136	28.59	19.71			-0.05		
137	28.42	19.69			-0.07		
138	28.54	19.63			-0.13		
139	28.64	19.30			-0.46		
140	28.56	19.82			0.06		

注：标准气体浓度 $\leq 60 \mu\text{mol/mol}$ ，示值误差以绝对误差表示。

表 8-16 不同水分含量对 HCl 标准气体的干扰试验结果

序号	标准气体浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 NH <sub>3</sub> 浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
1	31.30	5	4.70	30.92	-0.38
2			4.85	30.73	-0.57
3			4.75	30.46	-0.84
4			4.93	30.85	-0.45
5			4.91	30.73	-0.57
6			4.87	30.58	-0.72
7			4.92	30.36	-0.94
8			4.89	30.57	-0.73
9			4.95	30.43	-0.87
10			4.94	30.38	-0.92
11	31.30	10	10.19	30.70	-0.60
12			9.85	30.67	-0.63
13			10.22	30.80	-0.50
14			10.14	30.48	-0.82
15			10.18	30.67	-0.63
16			10.2	30.46	-0.84

序号	标准气体浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 NH <sub>3</sub> 浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
17			10.07	30.72	-0.58
18			10.11	30.49	-0.81
19			10.07	30.58	-0.72
20			10.1	30.69	-0.61
21	31.30	15	14.87	30.00	-1.30
22			15	30.05	-1.25
23			15.03	29.86	-1.44
24			14.85	30.37	-0.93
25			14.79	30.60	-0.70
26			14.96	30.24	-1.06
27			14.98	30.45	-0.85
28			14.78	30.57	-0.73
29			14.78	30.64	-0.66
30			14.91	30.46	-0.84
31	31.30	20	20.03	30.35	-0.95
32			19.99	30.76	-0.54
33			19.59	30.50	-0.80
34			20.13	30.71	-0.59
35			19.82	30.93	-0.37
36			20.29	30.75	-0.55
37			19.4	30.08	-1.22
38			20.49	30.62	-0.68
39			20.31	31.05	-0.25
40			20.01	30.78	-0.52
41	31.30	25	24.61	30.80	-0.50
42			24.64	30.67	-0.63
43			24.57	30.52	-0.78
44			24.66	30.50	-0.80
45			24.52	30.35	-0.95
46			24.68	30.53	-0.77
47			24.69	30.48	-0.82
48			24.57	30.44	-0.86
49			24.79	30.67	-0.63
50			24.3	30.26	-1.04
51	31.30	30	28.99	30.82	-0.48
52			28.65	30.12	-1.18
53			29.02	30.12	-1.18
54			29.26	30.61	-0.69
55			29.76	30.83	-0.47
56			29.53	30.90	-0.40
57			29.71	30.91	-0.39
58			29.31	30.52	-0.78
59			29.02	30.17	-1.13

序号	标准气体浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 H <sub>2</sub> O 含量/%	实测 NH <sub>3</sub> 浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
60			29.31	30.57	-0.73
注：同上。					

### 8.3 化合物红外吸收光谱定量区间有重叠时的干扰试验

与目标化合物在红外吸收光谱的特征振动频率区间有重叠的物质除水外，还存在其他物质。为确定干扰影响，编制组选取主要的常见污染物，开展了干扰试验。试验过程为：使用 DX4000 型便携式傅立叶变换红外气体分析仪，对浓度为 13.20  $\mu\text{mol/mol}$  NH<sub>3</sub> 标准气体，分别通入 214  $\mu\text{mol/mol}$  CH<sub>4</sub> 气体以及 150  $\mu\text{mol/mol}$ 、100  $\mu\text{mol/mol}$  和 50  $\mu\text{mol/mol}$  SO<sub>2</sub> 气体，对浓度为 12.30  $\mu\text{mol/mol}$  HCl 标准气体，分别通入 48.8  $\mu\text{mol/mol}$  CH<sub>4</sub> 气体和 141  $\mu\text{mol/mol}$  NO<sub>2</sub> 气体，同步测定 6 次，待示值稳定后读取，取平均值，计算示值误差，试验结果见表 8-17。

试验结果表明：NH<sub>3</sub>和HCl的示值误差均在 $\pm 1 \mu\text{mol/mol}$ 以内，说明设备仪器通过技术参数设置等，红外吸收光谱区间有重叠的CH<sub>4</sub>和SO<sub>2</sub>对NH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>和NO<sub>2</sub>对HCl的干扰影响在可接受范围内。

表 8-17 化合物干扰试验结果

干扰气体及浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准气体及浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准气体测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值平均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
CH <sub>4</sub> (214)	NH <sub>3</sub> (13.20)	13.74	13.83	0.63
		13.79		
		13.81		
		13.89		
		13.85		
		13.91		
SO <sub>2</sub> (150)	NH <sub>3</sub> (13.20)	12.53	12.52	-0.68
		12.48		
		12.49		
		12.51		
		12.47		
		12.61		
SO <sub>2</sub> (100)	NH <sub>3</sub> (13.20)	12.71	12.77	-0.43
		12.77		
		12.72		
		12.76		
		12.80		
		12.85		
SO <sub>2</sub> (50)	NH <sub>3</sub> (13.20)	12.98	12.99	-0.21
		12.97		
		13.03		
		12.97		
		13.02		
		12.96		
CH <sub>4</sub> (48.8)	HCl (12.30)	12.96	12.26	-0.04
		12.07		
		12.10		
		12.11		
		12.14		

干扰气体及浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准气体及浓度/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准气体测定值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值平均值/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差/ ( $\mu\text{mol/mol}$ )
		12.18		
NO <sub>2</sub> (141)	HCl (12.30)	12.31	12.46	0.16
		12.35		
		12.39		
		12.48		
		12.56		
		12.66		

#### 8.4 不同品牌仪器的验证试验

为了比较不同品牌仪器监测数据可比性，编制组将 DX4000、EXPEC 1680 和 MODEL 3080FT 3 种品牌设备作为独立的验证实验室（DX4000 型选取上海站监测数据），对精密度验证试验数据进行分析，计算实验室内和实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限，试验结果见表 8-18。

试验结果表明：不同品牌仪器的实验室内和实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限等各项参数均在可接受的范围内，无明显异常。因此，本标准对不同品牌的便携式傅立叶变换红外气体分析仪具有普遍的适用性。

表 8-18 不同品牌仪器的方法精密度统计结果

标准气体名称	样品浓度/ ( $\text{mg/m}^3$ )	实验室内相对标准偏差/%	实验室间相对标准偏差/%	重复性限/ ( $\text{mg/m}^3$ )	再现性限/ ( $\text{mg/m}^3$ )
NH <sub>3</sub>	5.00	0.26~2.3	4.5	0.3	0.7
	20.00	0.32~0.42	4.7	0.2	2.8
	60.00	0.16~1.6	1.4	1.6	2.4
	100.00	0.12~0.26	0.93	0.5	2.6
HCl	5.00	0.77~2.0	8.2	0.2	1.1
	19.85	0.68~4.8	0.82	1.6	/
	146.75	0.066~0.78	1.3	2.4	5.3
	293.50	0.19~1.6	1.2	8.3	10.3

#### 8.5 与氯化氢傅立叶变换红外在线监测设备的数据比对

按照生态环境管理要求，垃圾焚烧厂焚烧炉外排烟气均安装了 HCl 在线监测设备，部分设备采用傅立叶红外光谱设备，本标准发布后也将会用于在线监测设备的比对工作，因此，编制组在标准制订过程中收集了部分数据，进行了便携式仪器和在线仪器的监测数据比对。数据来源于中国环境监测总站以便携式傅立叶变换红外气体分析仪作为比对仪器，对国内垃圾焚烧发电等具有代表性的排污单位基于傅立叶变换红外光谱原理的固定污染源废气 HCl 在线监测设备开展的适用性检测。采用置信度 95% 时的  $t$  检验法判定便携式傅立叶变换红外分析仪与在线傅立叶变换红外分析仪的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 (6-1)。

当自由度 $n-1=35$ 时,  $T=2.030$  ( $\alpha=0.05$ , 双侧), HCl比对结果  $|t| < t_{0.05(36)}=2.030$ ,  $P > \alpha=0.05$ , 表明便携式傅立叶变换红外气体分析仪与在线傅立叶变换红外气体分析仪对HCl测定结果无显著差异。比对结果见表8-19。

表 8-19 便携式傅立叶变换红外气体分析仪与在线傅立叶变换红外气体分析仪比对测试表  
(氯化氢)

样本数量	新方法测定值	比对方法测定值	配对差值
1	4.13	11.22	-7.09
2	3.40	11.37	-7.97
3	3.08	9.88	-6.80
4	3.03	9.49	-6.46
5	2.74	9.29	-6.55
6	2.46	8.83	-6.37
7	2.05	8.70	-6.65
8	2.06	8.78	-6.72
9	3.07	10.75	-7.68
10	15.98	33.70	-17.72
11	43.57	63.44	-19.87
12	66.63	64.05	2.58
13	73.31	61.48	11.83
14	71.67	62.02	9.65
15	49.66	41.74	7.92
16	45.95	37.82	8.13
17	44.02	41.18	2.84
18	45.72	53.57	-7.85
19	15.93	14.85	1.08
20	18.29	15.66	2.63
21	18.47	15.82	2.65
22	15.91	14.85	1.06
23	19.60	19.20	0.40
24	20.33	20.86	-0.53
25	18.80	22.26	-3.46
26	18.46	22.86	-4.40
27	19.71	25.10	-5.39
28	38.65	40.63	-1.98
29	39.51	34.43	5.08
30	31.17	38.07	-6.90
31	37.25	35.26	1.99
32	30.08	24.53	5.55
33	28.41	21.27	7.14
34	21.37	18.00	3.37
35	15.04	14.45	0.59
36	12.84	12.65	0.19
配对差值的算术平均值		-1.55	
配对差值的标准差		7.06	

样本数量	新方法测定值	比方法测定值	配对差值
<i>t</i>	1.32		

## 9 与开题报告的差异说明

与当初任务下达时的项目名称相比，本标准名称由“固定污染源废气 氨、氯化氢的测定 傅立叶红外吸收法”改为“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”，以便与其他已发布的标准名称的用词和格式保持一致。

## 10 标准征求意见稿技术审查情况

2023年3月7日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开了标准征求意见稿技术审查会，形成以下意见：

1、标准名称建议修改为“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”；

2、结合钢铁、火电等行业氨逃逸问题开展实际样品方法应用情况调研；

3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

针对上述审查意见，编制组对标准文本和编制说明进行了修改完善。

根据征求意见稿技术审查会专家提出的“结合钢铁、火电等行业氨逃逸问题开展实际样品方法应用情况调研”意见，编制组就钢铁、火电等行业氨逃逸监测开展了实际样品方法应用情况调研。关于氨逃逸管控，目前主要是火电行业在工程设计及运行方面提出了管控要求，为 $2.28\text{ mg/m}^3\sim 8\text{ mg/m}^3$ 。编制组通过调研傅立叶变换红外光谱法在氨监测中的应用情况了解到傅立叶变换红外光谱法在钢铁、火电、垃圾焚烧、水泥等行业均已开展应用，由于目前尚未发布相关便携方法标准规范，多数监测应用为研究性监测。

在钢铁氨排放监测方面，某研究项目组采用傅立叶变换红外光谱法对2家钢铁厂外排烟气氨开展了现场监测，监测点位分别在热轧加热炉排口和烧结机机头，结果表明，热轧加热炉氨排放浓度为 $200\text{ mg/m}^3$ ，烧结机头氨排放浓度为 $2.7\text{ mg/m}^3$ ；某专项研究组对钢铁企业焦炉外排烟气氨开展了现场监测，其排放浓度为 $2.6\text{ mg/m}^3$ 。在火电行业监测方面，某研究课题组利用傅立叶变换红外光谱法对两家采用氨法脱硫的火电厂外排烟气氨的浓度开展了现场监测，监测浓度为分别为 $8\text{ mg/m}^3$ 和 $18.2\text{ mg/m}^3$ ；某课题组对两家氨法脱硫火电厂外排烟气氨开展的监测结果分别为 $1.9\text{ mg/m}^3$ 和 $20.9\text{ mg/m}^3$ 。

除钢铁和火电外，傅立叶变换红外光谱法在水泥等行业氨监测中也得到应用。某研究项目在水泥厂排放口同时采用基于傅立叶变换红外光谱法等方法开展了研究监测，监测结果显示该监测对象外排口氨排放浓度约为 $30\text{ mg/m}^3\sim 40\text{ mg/m}^3$ 。在某水泥厂利用傅立叶变换红外光谱法和激光法对外排烟气氨开展了现场监测，监测浓度为 $12.1\text{ mg/m}^3$ 。

本标准的方法检出限为 $1\text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $4\text{ mg/m}^3$ ，具有较强的抗水分及其他化合物干扰的能力，实际排放浓度在方法检出限（ $1\text{ mg/m}^3$ ）以上的行业均可应用本方法开展监测，对于钢铁、火电氨逃逸监测同样适用。除此之外，根据目前排放标准管控要求及有关



氨逃逸管控要求，对氨的管控要求最低为  $2.28 \text{ mg/m}^3$ ，高于本方检出限，因此本标准适用范围能够保证污染物排放管控监测需求。

## 11 标准实施建议

本标准规定的便携式傅立叶变换红外光谱法适用于固定污染源废气中 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCl}$ 的现场监测，具有良好的灵敏度和较好的精密度，可以满足我国主要大气污染物排放标准，以及当前环境管理对于固定污染源废气中不同浓度条件下 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCl}$ 的监测需求。本标准为固定污染源废气中 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCl}$ 的现场监测增加了新的技术手段，有利于推动我国固定污染源废气现场监测技术的发展。

## 12 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] 国家环境保护局.大气污染物综合排放标准:GB 16297-1996[S].北京:中国环境科学出版社.1996.
- [3] 环境保护部.陶瓷工业污染物排放标准:GB 25464-2010[S].北京:中国环境科学出版社.2010.
- [4] 环境保护部.生活垃圾焚烧污染控制标准:GB 18485-2014 及修改单[S].北京:中国环境科学出版社.2014.
- [5] 环境保护部.水泥窑协同处置固体废物污染控制标准:GB 30485-2013[S].北京:中国环境科学出版社.2013.
- [6] 环境保护部.镁、钛工业污染物排放标准:GB 25468-2010[S].北京:中国环境科学出版社.2010.
- [7] 环境保护部.铜、钴、镍工业污染物排放标准:GB 25467-2010[S].北京:中国环境科学出版社.2010.
- [8] 环境保护部.电镀污染物排放标准:GB 21900-2008[S].北京:中国环境科学出版社.2008.
- [9] 国家环境保护总局.危险废物焚烧污染控制标准:GB 18484-2001[S].北京:中国环境科学出版社.2008.
- [10] 环境保护部.火葬场大气污染物排放标准:GB 13801-2015[S].北京:中国环境科学出版社.2015.
- [11] 环境保护部.玻璃工业大气污染物排放标准:GB 26453-2022[S].北京:中国环境科学出版社.2022.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 国家环境保护局.矿物棉工业大气污染物排放标准:GB 41617-2022[S].北京:中国环境科学出版社.2022.
- [18] 国家环境保护局.石灰、电石工业大气污染物排放标准:GB 41618-2022[S].北京:中国环境科学出版社.2022.
- [19] 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>.

- [20] 北京市环境保护局. 大气污染物综合排放标准:DB 11/501-2007[S/OL].2007.<https://www.doc88.com/p-3827648366136.html><https://www.doc88.com/p-3827648366136.html>.
- [21] 山东省环境保护厅. 山东省建材工业大气污染物排放标准:DB 37/2373-2018[S/OL].2018.  
[https://wenku.baidu.com/view/4591eeb9182e453610661ed9ad51f01dc3815700.html?\\_wkt\\_s\\_](https://wenku.baidu.com/view/4591eeb9182e453610661ed9ad51f01dc3815700.html?_wkt_s_)  
[=1675061080743&bdQuery=%E5%BB%BA%E6%9D%90%E5%B7%A5%E4%B8%9A%E5%A4%A7%E6%B0%94%E6%B1%A1%E6%9F%93%E7%89%A9%E6%8E%92%E6%94%BE%E6%A0%87%E5%87%86%E3%80%8B%28DB+37%2F2373%E2%80%942018%29..](https://wenku.baidu.com/view/4591eeb9182e453610661ed9ad51f01dc3815700.html?_wkt_s_)
- [22] 生态环境部.火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性催化还原法:HJ562-2010.<https://jz.docin.com/p-1869961792.html>.
- [23] 生态环境部.火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性非催化还原法:HJ563-2010.<https://www.doc88.com/p-9082832408351.html>.
- [24] 生态环境部.火电厂污染防治可行技术指南:HJ2301-2017.[https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/wrfzjszc/201706/t20170609\\_415755.shtml](https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/wrfzjszc/201706/t20170609_415755.shtml).
- [25] 生态环境部.工业锅炉污染防治可行技术指南:HJ1178-2021.<https://www.doc88.com/p-24387156900672.html>.
- [26] 北京市环境保护局. 锅炉大气污染物排放标准:DB11/139-2015[S/OL].2015.<https://wenku.baidu.com/view/a3b2abb152e79b89680203d8ce2f0066f53364bd.html>.
- [27] 环境保护部.固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法:HJ 548-2016[S].北京:中国环境科学出版社.2016.
- [28] 国家环境保护总局.固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞分光光度法:HJ/T 27-1999 [S].北京:中国环境科学出版社.1999.
- [29] 环境保护部.环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法:HJ 549-2016[S].北京:中国环境科学出版社.2016.
- [30] 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.
- [31] 宋占军,沈世杰,赵晓光.傅立叶变换红外光谱及其图像技术在生物医学中的应用 [J].现代仪器,2003,05:9~12.
- [32] 郭杰,张涵,于志伟,等.基于傅里叶变换红外光谱技术垃圾焚烧烟气在线监测[J/OL].中国仪器仪表,2018 (5) :63~65.
- [33] 张帅,钱江,李传新,等.傅里叶变换红外光谱技术在多组分烟气在线监测中的应用[J/OL].大气与环境光学学报,2011,11(1):31~36.
- [34] 张晓勇,杨国庆,李程,等.傅里叶红外便携式气体分析仪在应急监测中的应用[J/OL].光谱学与光谱分析,2018,38(10):3106~3110.
- [35] 罗明星,李相贤,高闽光,等.FTIR 技术在环境大气监测中的应用[J/OL].现代科学仪器,2016,6:98~102.
- [36] 于至伟,潘玉珏,王倩,等.傅里叶红外光谱技术在恶臭气体检测中的应用[J/OL].中国仪器仪表,2019,02:38~40.

- [37] U.S. Environmental Protection Agency. Measurement of Vapor Phase Organic and Inorganic Emissions by Extractive Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy:Method 320[S/OL]. ECFR.2019.[http://www.epa.gov/sites/default/files/2019-06/documents/method\\_320.pdf](http://www.epa.gov/sites/default/files/2019-06/documents/method_320.pdf).
- [38] U.S. Environmental Protection Agency. Measurement of Gaseous Hydrogen Chloride Emissions at Portland Cement Kilns By Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy:Method 321[S/OL].ECFR.2017.[https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/method\\_321.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/method_321.pdf).
- [39] U.S. Environmental Protection Agency. Extractive FTIR Method for Measurement of Emissions from the Mineral Wool and Wool Fiberglass Industries:Method 318[S/OL].ECFR.2017.[https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/method\\_318.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-08/documents/method_318.pdf).
- [40] U.S. Standard Test Method for Determination of Gaseous Compounds by Extractive Direct Interface Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy:ASTM. D 6348 2003[S/OL].<https://www.astm.org/d6348-12e01.html>.
- [41] US. NIOSH. Organic and Inorganic Gases by Extractive FTIR Spectroscopy:NIOSH Method 3800[S/OL].<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/3800.pdf>.
- [42] UK Environment Agency. Measuring stack gas emissions using FTIR instruments:M22[S/OL].
- [43] ISO:Toxicity testing of fire effluents—Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis:19702:2006[S/OL].<https://img.antpedia.com/standard/pdf/C80/ISO%2019702-2006.pdf>.
- [44] 环境保护部.环境空气应急监测 无机有害气体的测定 便携式傅立叶红外仪法:HJ 920-2017[S].北京:中国环境科学出版社.2017.
- [45] 环境保护部.环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅立叶红外仪法:HJ 919-2017[S].北京:中国环境科学出版社.2017.
- [46] 环境保护部.环境空气和废气 挥发性有机物组分 便携式傅立叶红外监测仪技术要求及检测方法:HJ 1011-2018[S].北京:中国环境科学出版社.2018.
- [47] 山东省环境保护厅.固定污染源废气低浓度排放监测技术规范:DB37/T 2706-2015[S/OL].2015.<https://ishare.iask.sina.com.cn/f/Qptxo8fdSr.html>
- [48] 浙江省人民政府.燃煤电厂大气污染物排放标准:DB33/T 2147-2018[S/OL],2018.<https://wenku.baidu.com/view/037edcb82c3f5727a5e9856a561252d381eb206c.html>.
- [49] 浙江省质量技术监督局.燃煤电厂固定污染源废气低浓度排放监测技术规范:DB33/T 2167-2018[S/OL],2018.<https://max.book118.com/html/2020/1225/5101044212003100.shtm>.
- [50] 生态环境部.固定污染源废气 气态污染物 (SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>) 的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法:HJ 1240-2021[S].北京:中国环境科学出版社.2021.
- [51] 江西省市场监督管理局.固定污染源废气 氨、氯化氢的测定 便携式傅里叶红外吸收法:DB33/T 1387-2021[S/OL],2021.<https://www.zixin.com.cn/doc/72263.html>.
- [52] 重庆市生态环境监测协会.固定污染源废气 氯化氢的测定 傅立叶变换红外分光光度法 (T/CQEEMA 3-2021) [S/OL].<http://down.foodmate.net/standard/yulan.php?itemid=99526>.

- [53] 连晨舟,吕子安,徐旭常.典型毒害气体的 FTIR 吸收光谱分析[J/OL].中国环境监测,2004,20(2):17~20.
- [54] 杨锐明.便携式烟气分析仪的现状和在环境监测中的应用[J/OL].分析仪器,2018,5:144~147.
- [55] Jaakkola P T,Vahlman T A,Roos A A,et al.On-line analysis of stack gas composition by a low resolution FT-IR gas analyzer [J] .Water Air Soil Pollution,1998,101(1-4) :79~92.
- [56] Bacsik Z,Mink J,Keresztury G.FTIR spectroscopy of the atmosphere Part 2.Applications [J] . Applied Spectroscopy Reviews,2005,40(4) :327~390.
- [57] 李天津,嵯玉群,陈昌和,等.含水条件下多组分污染气体的 FTIR 同时在线测量[J/OL].清华大学学报(自然科学版),2008,48(11):1795~1799.
- [58] 黄建飞,张华静,古佩.便携傅里叶红外仪测定采样管材质对样品采集的影响[J/OL].绿色科技,2021,23(4):52~54.
- [59] 冯永超,胡勇,彭逸,等.便携式傅里叶红外分析仪在 SNCR 脱硝监测中的应用[J/OL].产业与科技论坛,2016,15(16):67~68.
- [60] 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](http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/other/qt/201002/t20100225_186126.shtml).
- [61] 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](http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk02/202012/t20201218_813921.html).

附件一

# 方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 氨、氯化氢的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法

项目主编单位：中国环境监测总站、重庆市生态环境监测中心  
浙江省生态环境监测中心

验证单位：上海市环境监测中心、浙江省台州生态环境监测中心  
杭州谱育检测科技有限公司、福建省环境监测中心站  
山东省生态环境监测中心、浙江省绍兴生态环境监测中心

项目负责人及职称：杨伟伟（高级工程师）

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：010-84943214

报告编写人及职称：杨伟伟（高级工程师）

报告日期：2022 年 7 月 10 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、标准气体购置及验证试验标准气体使用情况见附表 1-1~附表 1-4。其中实验室编号 1 为上海市环境监测中心，编号 2 为山东省生态环境监测中心，编号 3 为福建省环境监测中心站，编号 4 为浙江省台州生态环境监测中心，编号 5 为浙江省绍兴生态环境监测中心，编号 6 为杭州谱育检测有限公司。

编制组使用配气装置（质量流量计）对高浓度标准气体进行稀释配气，获得满足本方法研究所需的低浓度标准气体（ $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCl}$  均为  $5 \text{ mg/m}^3$ ），经测试数据统计发现  $5 \text{ mg/m}^3$  的标准气体无法满足要求（标准气体浓度值应为方法检出限 3~5 倍），编制组再次通过稀释配气获得了更低浓度的标准气体（ $\text{NH}_3$  为  $1.5 \text{ mg/m}^3$ 、 $\text{HCl}$  为  $2.5 \text{ mg/m}^3$ ），进行了方法检出限补充验证试验。

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	实验室名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关工作年限
实验室 1	上海市环境监测中心	杨文雨	男	26	助工	环境工程	4
实验室 2	山东省生态环境监测中心	卢守舟	男	42	高工	工程力学	10
实验室 3	福建省环境监测中心站	林显华	男	40	工程师	环境管理	10
实验室 4	浙江省台州生态环境监测中心	陈宜钦	男	38	工程师	环境工程	18
实验室 5	浙江省绍兴生态环境监测中心	徐立枫	男	32	助工	生物技术	4
实验室 6	杭州谱育检测有限公司	周新奇	男	40	高级工程师	分析化学	15

附表 1-2 验证试验使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
便携式傅立叶变换红外气体分析仪	Dx4000	31907	灵敏度： $\text{NH}_3$ ( $0.13 \mu\text{mol/mol}$ ) $\text{HCl}$ ( $0.26 \mu\text{mol/mol}$ ) 量程范围： $\text{NH}_3$ ( $0 \mu\text{mol/mol} \sim 200 \mu\text{mol/mol}$ ) $\text{HCl}$ ( $0 \mu\text{mol/mol} \sim 200 \mu\text{mol/mol}$ )	实验室 1
	Dx4000	132493	灵敏度： $\text{NH}_3$ ( $0.13 \mu\text{mol/mol}$ ) $\text{HCl}$ ( $0.26 \mu\text{mol/mol}$ ) 量程范围： $\text{NH}_3$ ( $0 \mu\text{mol/mol} \sim 150 \mu\text{mol/mol}$ ) $\text{HCl}$ ( $0 \mu\text{mol/mol} \sim 200 \mu\text{mol/mol}$ )	实验室 3
	Dx4000	30696	灵敏度： $\text{NH}_3$ ( $0.13 \mu\text{mol/mol}$ ) $\text{HCl}$ ( $0.26 \mu\text{mol/mol}$ ) 量程范围： $\text{NH}_3$ ( $0 \mu\text{mol/mol} \sim 350 \mu\text{mol/mol}$ )	实验室 4

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
			HCl (0 μmol/mol~200 μmol/mol)	
	Dx4000	173712	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.13 μmol/mol) HCl (0.26 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~200 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~200 μmol/mol)	实验室 5
	MODEL3080FT	H500-190501	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.66 μmol/mol) HCl (0.37 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~264 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~184 μmol/mol)	实验室 2
	EXPEC1680	D4112070004	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.2 μmol/mol) HCl (0.5 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~200 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~200 μmol/mol)	实验室 6
	9100FIR	2112	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.06 μmol/mol) HCl (0.32 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~66 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~61 μmol/mol)	仅参与仪器性能指标 测试试验
	FT-2000PH	FTPH220502	灵敏度: NH <sub>3</sub> (0.15 μmol/mol) HCl (0.25 μmol/mol) 量程范围: NH <sub>3</sub> (0 μmol/mol~200 μmol/mol) HCl (0 μmol/mol~200 μmol/mol)	参与检出限和实际样 品精密度补充验证试 验

附表 1-3 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				
		标称值 (mg/m <sup>3</sup> )	标称值 (μmol/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%	2021.09	重庆神开 气体技术 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%		
9	氮气 中氯化氢	3.91	5.15	203412005, 5%	2022.12.14	中国计量 科学研究 院
10		38.1	50.2	203412039, 2%	2023.6.14	
11		113.8	150	203412045, 2%	2023.6.14	
12		19.84	12.18	L208908136, 2%	2022.3.9	
13	80.81	49.59	L194504129, 2%			
14	79.97	49.08	L208908007, 2%			
15	80.49	49.40	L194503034, 2%			
16		118	72.42	L207106054, 2%	2021.6.15	中昊光明



序号	标准气体	气体浓度定值信息					
		标称值 (mg/m <sup>3</sup> )	标称值 (μmol/mol)	编号及不确定度	有效期	生产厂家	
17		118	72.42	L1911109148, 2%		化工研究设计院有限公司	
18		149	91.44	L197011184, 2%			
19		149	91.44	L207106045, 2%			
20		298	182.88	L204111199, 2%			
21		308	189.02	L1911109016, 2%	2023.11.30		
22		7.94	4.87	L217504047, 2%			
23		80.54	49.43	L217504045, 2%	2023.5.30		大连大特气体有限公司
24		227.6	139.69	L217504053, 2%			

附表 1-4 方法验证标准气体试验浓度表

序号	标气类型	标准气体种类	标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				
			低浓度	中低浓度	中高浓度	高浓度	
1	单组分气体	NH <sub>3</sub>	1.50	5.00	20.0	60.0	100
2	单组分气体	HCl	2.50	5.00	19.8	147	293

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照HJ 168-2020的有关规定，6家实验室采用标准编制组配制的5.00 mg/m<sup>3</sup>的NH<sub>3</sub>、HCl标准气体，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。最终的方法检出限为各验证单位所得数据的最高值。6家实验室计算出的NH<sub>3</sub>方法检出限最大值为0.4 mg/m<sup>3</sup>，HCl方法检出限为0.7 mg/m<sup>3</sup>。

6家验证实验室采用标准编制组配制的1.5 mg/m<sup>3</sup>的NH<sub>3</sub>标准气体和2.5 mg/m<sup>3</sup>的HCl标准气体，开展了方法检出限补充验证试验。6家实验室所得检出限最高值NH<sub>3</sub>为0.4 mg/m<sup>3</sup>，HCl为0.7 mg/m<sup>3</sup>，根据HJ 168“只入不舍”的要求，方法检出限均确定为1 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为4 mg/m<sup>3</sup>。

6家验证实验室的方法检出限、测定下限测试数据见附表1-5~附表1-10。

附表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：实验室1

测试日期：2021年3月22日（第一次验证）

2022年6月20（补充验证）

平行测定编号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )		HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	
	5.00	1.50	5.00	2.50
1	4.87	1.14	4.91	2.46
2	4.94	1.14	4.81	2.29
3	5.07	1.18	4.73	2.56
4	5.11	1.19	4.81	2.56
5	5.12	1.22	4.78	2.54
6	5.17	1.21	4.76	2.81

平行测定编号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )		HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	
	5.00	1.50	5.00	2.50
7	5.14	1.22	4.76	2.51
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.06	1.19	4.79	2.53
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.112	0.035	0.059	0.15
<i>t</i> 值	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.4	0.2	0.2	0.5
仪器检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.1	0.1	0.4	0.4
方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.4	0.2	0.4	0.5
测定下限/ (mg/m <sup>3</sup> )	1.6	0.8	1.6	2.0

备注：  
1) 检出限计算公式：MDL=3.143S<sub>i</sub>，式中：MDL为检出限，S<sub>i</sub>为标准偏差；  
2) 测定下限计算公式：MQDL=K\*MDL，式中：MQDL为测定下限浓度，MDL为方法检出限，K为系数（表中化合物均取4）；  
3) 附表 1-6~附表 1-10 中各项参数计算方法同附表 1-5。

附表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：实验室2

测试日期：2021年3月22日（第一次验证）

2022年6月20（补充验证）

平行测定编号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )		HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	
	5.00	1.50	5.00	2.50
1	5.05	1.53	4.99	2.75
2	5.02	1.46	4.91	2.39
3	5.03	1.43	4.90	2.69
4	5.03	1.38	4.91	2.46
5	5.03	1.30	4.88	2.72
6	5.01	1.32	4.92	2.48
7	5.11	1.26	4.88	2.76
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.04	1.38	4.91	2.61
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.033	0.096	0.035	0.16
<i>t</i> 值	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.2	0.4	0.2	0.5
仪器检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.2	0.2	0.7	0.7
方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.2	0.4	0.7	0.7
测定下限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.8	1.6	2.8	2.8

附表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：实验室3

测试日期：2021年3月22日（第一次验证）

2022年6月20（补充验证）

平行测定编号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )		HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	
	5.00	1.50	5.00	2.50

平行测定编号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )		HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	
	5.00	1.50	5.00	2.50
1	4.70	1.57	4.47	2.86
2	4.74	1.59	4.40	3.23
3	4.76	1.71	4.34	3.23
4	4.74	1.57	4.37	2.84
5	4.78	1.62	4.47	3.18
6	4.80	1.46	4.40	3.00
7	4.76	1.43	4.50	3.06
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	4.75	1.56	4.42	3.06
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.032	0.095	0.059	0.17
<i>t</i> 值	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.2	0.3	0.2	0.6
仪器检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.1	0.1	0.4	0.4
方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.2	0.3	0.4	0.6
测定下限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.8	1.2	1.6	2.4

附表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：实验室4

测试日期：2021年3月22日（第一次验证）

2022年6月20（补充验证）

平行测定编号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )		HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	
	5.00	1.50	5.00	2.50
1	5.11	1.37	4.73	2.59
2	5.18	1.34	4.61	2.86
3	5.23	1.34	4.54	2.43
4	5.26	1.36	4.54	2.68
5	5.28	1.35	4.53	2.49
6	5.29	1.35	4.52	2.47
7	5.30	1.36	4.49	2.69
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.24	1.35	4.57	2.60
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.069	0.011	0.082	0.15
<i>t</i> 值	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.3	0.1	0.3	0.5
仪器检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.1	0.1	0.4	0.4
方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.3	0.1	0.4	0.5
测定下限/ (mg/m <sup>3</sup> )	1.2	0.4	1.6	2.0

附表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：实验室5

测试日期：2021年3月22日（第一次验证）

2022年6月20（补充验证）

平行测定编号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )		HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	
	5.00	1.50	5.00	2.50
1	4.39	1.56	4.19	2.35
2	4.37	1.57	4.27	2.49
3	4.44	1.56	4.34	2.37
4	4.46	1.55	4.34	2.39
5	4.46	1.53	4.37	2.41
6	4.41	1.56	4.40	2.39
7	4.44	1.55	4.38	2.38
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	4.42	1.55	4.33	2.40
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.035	0.013	0.073	0.045
<i>t</i> 值	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.2	0.1	0.3	0.2
仪器检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.1	0.1	0.4	0.2
方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.2	0.1	0.4	0.2
测定下限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.8	0.4	1.6	0.8
备注：1. 2021年3月第一次验证使用 DX4000（仪器编号 173712）； 2. 2022年6月补充验证使用 FT-2000PH（仪器编号 FTPH220502）。				

附表 1-10 方法检出限测定下限测试数据

验证单位：实验室6

测试日期：2021年3月22日（第一次验证）

2022年6月20（补充验证）

平行测定编号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )		HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	
	5.00	1.50	5.00	2.50
1	5.32	1.32	4.99	4.34
2	5.57	1.30	4.91	4.27
3	5.30	1.45	4.90	4.15
4	5.40	1.31	4.91	4.16
5	5.57	1.18	4.88	4.12
6	5.50	1.47	4.92	4.21
7	5.52	1.35	4.88	4.45
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.45	1.34	4.91	4.24
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.114	0.098	0.035	0.119
<i>t</i> 值	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.4	0.4	0.2	0.6
仪器检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.2	0.2	0.7	0.7
方法检出限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.4	0.4	0.7	0.7
测定下限/ (mg/m <sup>3</sup> )	1.6	1.6	2.8	2.8

### 1.3 方法精密度测试数据

#### 1.3.1 标准气体测试

分别选择低、中、高3个区间4个浓度水平的标准气体样品，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。编制组对标准气体的精密度验证数据进行统计。

4个浓度水平标准气体样品6家验证实验室的测试数据见附表1-11~附表1-16。

附表 1-11 标准气体精密度测试数据表

验证单位：实验室1

测试日期：2021年3月23日

平行测定序号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	4.87	20.6	60.0	100.6	4.91	19.2	148.0	306.1
2	4.94	20.7	61.1	100.8	4.81	19.4	149.5	307.3
3	5.07	20.7	61.8	100.9	4.73	19.4	150.0	296.2
4	5.11	20.7	62.2	100.8	4.81	19.6	150.3	296.8
5	5.12	20.8	62.3	100.6	4.78	19.6	150.6	297.8
6	5.17	20.8	62.6	100.8	4.76	19.4	149.7	300.9
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.05	20.7	61.7	100.8	4.80	19.4	149.7	300.8
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.12	0.075	0.97	0.12	0.062	0.15	0.92	4.8
相对标准偏差/%	2.3	0.36	1.6	0.12	1.3	0.77	0.61	1.6

附表 1-12 标准气体精密度测试数据表

验证单位：实验室2

测试日期：2021年3月23日

平行测定序号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	5.05	20.2	59.8	99.8	4.99	19.7	146.5	292.6
2	5.02	20.2	59.9	100.0	4.91	19.9	146.2	293.1
3	5.03	20.3	60.0	100.0	4.90	19.8	146.4	293.9
4	5.03	20.3	60.1	100.2	4.91	19.8	146.3	294.0
5	5.03	20.3	60.2	100.4	4.88	19.8	146.4	293.4
6	5.01	20.3	60.4	100.5	4.92	19.5	146.3	293.9
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.03	20.3	60.1	100.2	4.92	19.8	146.4	293.5
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.013	0.052	0.22	0.27	0.038	0.14	0.10	0.56
相对标准偏差/%	0.26	0.25	0.36	0.27	0.77	0.70	0.072	0.19

附表 1-13 标准气体精密度测试数据表

验证单位：实验室3

测试日期：2021年3月23日

平行测定序号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	4.70	19.2	57.9	99.1	4.47	20.5	149.5	296.5
2	4.74	19.2	57.8	99.1	4.40	20.7	149.6	296.8
3	4.76	19.2	57.8	99.2	4.34	20.6	149.4	297.8
4	4.74	19.3	57.8	99.2	4.37	20.6	151.4	298.0
5	4.78	19.3	58.6	99.4	4.47	20.5	150.1	299.5
6	4.80	19.2	58.6	99.4	4.40	20.6	149.7	300.7
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	4.75	19.2	58.1	99.2	4.41	20.6	150.0	298.2
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.035	0.052	0.40	0.14	0.053	0.075	0.75	1.6
相对标准偏差/%	0.74	0.27	0.69	0.14	1.2	0.37	0.50	0.54

附表 1-14 标准气体精密度测试数据表

验证单位：实验室4

测试日期：2021年3月23日

平行测定序号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	5.11	19.0	61.8	101.2	4.73	20.2	144.3	298.5
2	5.18	19.2	62.5	101.5	4.61	20.4	145.6	300.1
3	5.23	19.3	62.8	101.6	4.54	20.5	146.4	301.4
4	5.26	19.3	63.4	101.7	4.54	20.5	147.0	302.1
5	5.28	19.3	63.8	101.7	4.53	20.6	147.5	303.3
6	5.29	19.3	63.7	102.0	4.52	20.6	147.6	304.4
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.23	19.2	63.0	101.6	4.58	20.5	146.4	301.6
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.069	0.12	0.78	0.26	0.081	0.15	1.3	2.1
相对标准偏差/%	1.3	0.63	1.2	0.26	1.8	0.74	0.87	0.71

附表 1-15 标准气体精密度测试数据表

验证单位：实验室5

测试日期：2021年3月23日

平行测定序号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	4.39	20.8	60.9	100	4.19	21.2	141.0	294.2
2	4.37	20.8	61.2	101.2	4.27	21.4	141.2	294.6
3	4.44	20.9	61.4	101.4	4.34	21.6	141.3	295.0
4	4.46	20.9	61.5	101.5	4.34	21.7	141.3	295.2
5	4.46	20.9	61.6	101.7	4.37	21.9	141.5	295.3
6	4.41	20.9	61.2	101.7	4.4	21.9	141.7	295.6
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	4.42	20.9	61.3	101.3	4.32	21.6	141.3	295.0
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.038	0.052	0.25	0.64	0.076	0.28	0.24	0.51
相对标准偏差/%	0.85	0.25	0.41	0.63	1.8	1.3	0.17	0.17

附表 1-16 标准气体精密度测试数据表

验证单位：实验室6

测试日期：2021年3月23日

平行测定序号	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	5.32	22.0	60.3	99.0	4.34	20.0	147.7	296.3
2	5.57	22.2	60.4	98.7	4.27	19.8	150.6	295.9
3	5.30	22.1	60.3	99.0	4.15	20.8	150.3	296.3
4	5.40	22.2	60.5	98.9	4.16	18.4	150.6	296.0
5	5.57	22.3	60.4	99.0	4.12	18.7	149.3	300.5
6	5.50	22.2	60.6	99.0	4.21	20.5	148.6	297.2
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.44	22.2	60.4	98.9	4.21	19.7	149.5	297.0
标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.12	0.10	0.12	0.12	0.083	0.96	1.2	1.8
相对标准偏差/%	2.2	0.47	0.19	0.12	2.0	4.9	0.80	0.59

## 1.3.2 实际样品测试

2021年3月，6家验证实验室在生活垃圾焚烧厂焚烧炉、电子产品生产企业酸洗工段中选择两种不同浓度（高、低）HCl，在化工厂排放烟气中选择两种不同浓度（高、低）NH<sub>3</sub>，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。由于高浓度NH<sub>3</sub>测试过程中波动过大，无法计算精密度，编制组于2022年6月22日对某水泥厂进行了实际样品的精密度补充试验。

6家验证实验室对实际样品中NH<sub>3</sub>和HCl的测试结果见附表1-17~附表1-21。

附表 1-17 某化工厂 1#排放口 NH<sub>3</sub>测试实验室内及实验室间精密度汇总表（低浓度 NH<sub>3</sub>）

测试日期：2021年3月25日

实验室号	测试序号及测试值/ (mg/m <sup>3</sup> )						实验室内 平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内相 对标准偏差 /%
	1	2	3	4	5	6			
实验室 1	23.9	24.0	24.2	23.9	24.2	24.7	24.1	0.30	1.2
实验室 2	24.3	24.3	24.7	24.2	24.5	25.1	24.5	0.33	1.3
实验室 3	24.5	24.7	24.9	24.5	24.8	25.4	24.8	0.34	1.4
实验室 4	25.1	24.9	24.8	24.4	24.4	24.5	24.7	0.30	1.2
实验室 5	24.7	24.9	25.1	24.6	24.8	25.4	24.9	0.30	1.2
实验室 6	25.5	25.4	25.4	25.0	25.0	25.2	25.2	0.22	0.87
实验室间平均 值/ (mg/m <sup>3</sup> )	24.7								
实验室间标准 偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.38								
实验室间相对 标准偏差/%	1.5								
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.8								
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	1								

附表 1-18 某化工厂 2#排放口 NH<sub>3</sub> 监测实验室内及实验室间精密度汇总表（高浓度 NH<sub>3</sub>）

测试日期：2021年3月26日

实验室号	测试序号及测试值/ (mg/m <sup>3</sup> )					
	1	2	3	4	5	6
实验室 1	68.6	78.2	100.4	111.0	117.4	113.5
实验室 2	63.9	71.8	93.9	105.3	112.3	109.9
实验室 3	72.3	72.6	99.3	116.5	123.1	123.8
实验室 4	71.7	82.6	106.4	117.4	118.9	124.3
实验室 5	69.3	73.5	99.2	112.6	120.1	120.0
实验室 6	72.9	79.1	104.9	119.0	123.0	125.7

备注：被测气体在 6 组同步测试过程中浓度波动较大，故未计算精密度。

附表 1-19 某水泥厂低浓度 NH<sub>3</sub> 排口测试实验室内及实验室间精密度汇总表

测试日期：2022年6月22日

实验室号	测试序号及测试值/ (mg/m <sup>3</sup> )						实验室内 平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 相对标准 偏差/%
	1	2	3	4	5	6			
实验室 1	33.2	33.4	31.7	30.8	29.8	25.2	30.7	3.0	9.9
实验室 2	31.3	31.2	29.5	28.8	26.7	25.3	28.8	2.4	8.4
实验室 3	30.9	29.3	29.6	28.1	31.9	31.0	30.1	1.4	4.6
实验室 4	32.7	32.9	31.2	29.3	30.4	23.8	30.1	3.4	11
实验室 5	33.8	30.7	31.1	28.8	33.5	31.1	31.5	1.9	5.9
实验室 6	29.5	31.1	30.6	28.9	30.9	34.5	30.9	1.9	6.3
实验室间平 均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	30.3								
实验室间标 准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.92								
实验室间相 对标准偏差 /%	3.0								
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	7								
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	7								

附表 1-20 某生活垃圾焚烧厂焚烧炉排放口 HCl 监测实验室内及实验室间精密度汇总表（低浓度 HCl）

测试日期：2021年3月24日

实验室号	测试序号及测试值/ (mg/m <sup>3</sup> )						实验室内 平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 相对标准 偏差/%
	1	2	3	4	5	6			
实验室 1	5.45	6.21	4.98	3.85	4.48	4.69	4.94	0.82	17
实验室 2	6.83	5.50	5.68	4.20	5.45	5.47	5.52	0.84	15
实验室 3	8.20	6.18	6.26	5.02	6.16	6.08	6.32	1.0	16



实验室号	测试序号及测试值/ (mg/m <sup>3</sup> )						实验室内 平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 相对标准 偏差/%
	1	2	3	4	5	6			
实验室 4	5.59	5.59	4.69	3.88	4.56	4.56	4.81	0.67	14
实验室 5	8.29	7.69	7.41	5.40	7.20	6.88	7.14	1.0	14
实验室 6	7.65	8.24	7.14	6.21	6.14	5.98	6.89	0.93	13
实验室间平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.94								
实验室间标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.99								
实验室间相对标准偏 差/%	17								
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	2								
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	4								

附表 1-21 某电子产品生产企业酸洗排放口 HCl 监测实验室内及实验室间精密度  
汇总表（高浓度 HCl）

测试日期：2021年3月25日

实验室号	测试序号及测试值/ (mg/m <sup>3</sup> )						实验室内 平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内标 准偏差 / (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内 相对标准 偏差/%
	1	2	3	4	5	6			
实验室 1	57.0	58.2	60.1	62.6	65.8	68.2	62.0	4.4	7.1
实验室 2	56.7	58.0	59.7	62.2	65.6	68.3	61.8	4.5	7.3
实验室 3	56.2	57.0	58.6	60.7	63.6	65.9	60.3	3.8	6.3
实验室 4	54.8	55.7	57.5	59.8	63.0	66.0	59.5	4.4	7.3
实验室 5	58.4	59.5	61.3	63.5	66.5	69.2	63.1	4.2	6.6
实验室 6	61.6	55.4	56.3	58.9	62.2	64.8	59.9	3.6	6.1
实验室间平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	61.1								
实验室间标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	1.4								
实验室间相对标准偏 差/%	2.3								
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	12								
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	12								

#### 1.4 方法正确度测试数据

分别选择低、中、高3个区间4个浓度水平的标准气体样品，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，对标准气体的精密度验证数据进行统计。

4个浓度水平标准气体样品浓度值详见附表1-4，6家验证实验室的测试数据见附表1-22~附表1-27。

附表 1-22 标准气体正确度测试数据表

验证单位：实验室1

测试日期：2021年3月23日

平行测定结果	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	4.87	20.6	60.00	100.6	4.91	19.2	148.0	306.1
2	4.94	20.7	61.1	100.8	4.81	19.4	149.5	307.3
3	5.07	20.7	61.8	100.9	4.73	19.4	150.0	296.2
4	5.11	20.7	62.2	100.8	4.81	19.6	150.3	296.8
5	5.12	20.8	62.3	100.6	4.78	19.6	150.6	297.8
6	5.17	20.8	62.6	100.8	4.76	19.4	149.7	300.9
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.05	20.7	61.7	100.8	4.80	19.4	149.7	300.9
相对误差/%	0.93	3.6	2.8	0.75	4.0	2.1	2.0	2.5

附表 1-23 标准气体正确度测试数据表

验证单位：实验室2

测试日期：2021年3月23日

平行测定结果	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	5.05	20.2	59.8	99.8	4.99	19.7	146.5	292.6
2	5.02	20.2	59.9	100.0	4.91	19.9	146.2	293.1
3	5.03	20.3	60.0	100.0	4.9	19.8	146.4	293.9
4	5.03	20.3	60.1	100.2	4.91	19.8	146.3	294.0
5	5.03	20.3	60.2	100.4	4.88	19.8	146.4	293.4
6	5.01	20.3	60.4	100.5	4.92	19.5	146.3	293.9
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.03	20.3	60.1	100.2	4.92	19.8	146.4	293.5
相对误差/%	0.60	1.4	0.15	0.17	1.6	0.20	0.20	0.034

附表 1-24 标准气体正确度测试数据表

验证单位：实验室3

测试日期：2021年3月23日

平行测定结果	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	4.70	19.2	57.9	99.1	4.47	20.5	149.5	296.5
2	4.74	19.2	57.8	99.1	4.4	20.7	149.6	296.8
3	4.76	19.2	57.8	99.2	4.34	20.6	149.4	297.8
4	4.74	19.3	57.8	99.2	4.37	20.6	151.4	298.0
5	4.78	19.3	58.6	99.4	4.47	20.5	150.1	299.5
6	4.8	19.2	58.6	99.4	4.40	20.6	149.7	300.7
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	4.75	19.2	58.1	99.2	4.41	20.6	150.0	298.2
相对误差/%	5.0	3.8	3.2	0.77	12	3.8	2.2	1.6

附表 1-25 标准气体正确度测试数据表

验证单位：实验室4

测试日期：2021年3月23日

平行测定结果	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	5.11	19.0	61.8	101.2	4.73	20.2	144.3	298.5
2	5.18	19.2	62.5	101.5	4.61	20.4	145.6	300.1
3	5.23	19.3	62.8	101.6	4.54	20.5	146.4	301.4
4	5.26	19.3	63.4	101.7	4.54	20.5	147.0	302.1
5	5.28	19.3	63.8	101.7	4.53	20.6	147.5	303.3
6	5.29	19.3	63.7	102.0	4.52	20.6	147.6	304.4
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.23	19.2	63.0	101.6	4.58	20.5	146.4	301.6
相对误差/%	4.6	3.8	5.0	1.6	8.4	3.2	0.22	2.8

附表 1-26 标准气体正确度测试数据表

验证单位: 实验室5

测试日期: 2021年3月23日

平行测定结果	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	4.39	20.8	60.9	100.0	4.19	21.2	141.0	294.2
2	4.37	20.8	61.2	101.2	4.27	21.4	141.2	294.6
3	4.44	20.9	61.4	101.4	4.34	21.6	141.3	295.0
4	4.46	20.9	61.5	101.5	4.34	21.7	141.3	295.2
5	4.46	20.9	61.6	101.7	4.37	21.9	141.5	295.3
6	4.41	20.9	61.2	101.7	4.40	21.9	141.7	295.6
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	4.42	20.9	61.3	101.3	4.32	21.6	141.3	295.0
相对误差/%	12	4.3	2.2	1.3	14	8.9	3.7	0.54

附表 1-27 标准气体正确度测试数据表

验证单位: 实验室6

测试日期: 2021年3月23日

平行测定结果	NH <sub>3</sub> 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )				HCl 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	5.00	20.0	60.0	100	5.00	19.8	147	293
1	5.32	22.0	60.3	99.0	4.34	20.0	147.7	296.3
2	5.57	22.2	60.4	98.7	4.27	19.8	150.6	295.9
3	5.30	22.1	60.3	99.0	4.15	20.8	150.3	296.3
4	5.40	22.2	60.5	98.9	4.16	18.4	150.6	296.0
5	5.57	22.3	60.4	99.0	4.12	18.7	149.3	300.5
6	5.50	22.2	60.6	99.0	4.21	20.5	148.6	297.2
平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.44	22.2	60.4	98.9	4.21	19.7	149.5	297.0
相对误差/%	8.8	11	0.67	1.1	16	0.60	1.9	1.2

## 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	NH <sub>3</sub>				HCl			
	计算出的检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	仪器检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	方法检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	测定下限/(mg/m <sup>3</sup> )	计算出的检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	仪器检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	方法检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	测定下限/(mg/m <sup>3</sup> )
实验室 1	0.2	0.1	0.2	0.8	0.5	0.4	0.5	2.0
实验室 2	0.4	0.2	0.4	1.6	0.6	0.7	0.7	2.8
实验室 3	0.3	0.1	0.3	1.2	0.6	0.4	0.6	2.4
实验室 4	0.1	0.1	0.1	0.4	0.5	0.4	0.5	2.0
实验室 5	0.1	0.1	0.1	0.4	0.2	0.2	0.2	0.8
实验室 6	0.4	0.2	0.4	1.6	0.6	0.7	0.7	2.8

结论：以6家验证实验室确定的方法检出限最高值作为本标准方法检出限，结果为：检出限最高值NH<sub>3</sub>为0.4 mg/m<sup>3</sup>，HCl为0.7 mg/m<sup>3</sup>，按照“只入不舍”的原则确定检出限NH<sub>3</sub>为1 mg/m<sup>3</sup>，HCl为1 mg/m<sup>3</sup>，测定下限NH<sub>3</sub>为4 mg/m<sup>3</sup>，HCl为4 mg/m<sup>3</sup>。

## 2.2 方法精密度数据汇总

### 2.2.1 标准气体测试

标准气体测试方法精密度汇总数据见附表 2-2~附表 2-3。

附表2-2 NH<sub>3</sub>标准气体精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (5.00 mg/m <sup>3</sup> )			浓度 2 (20.0 mg/m <sup>3</sup> )			浓度 3 (60.0 mg/m <sup>3</sup> )			浓度 4 (100 mg/m <sup>3</sup> )		
	均值/(mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/(mg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差/(%)	均值/(mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/(mg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差/(%)	均值/(mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/(mg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差/(%)	均值/(mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/(mg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差/(%)
实验室 1	5.05	0.12	2.3	20.7	0.075	0.36	61.7	0.97	1.6	100.8	0.12	0.12
实验室 2	5.03	0.013	0.26	20.3	0.052	0.25	60.1	0.22	0.36	100.2	0.27	0.27
实验室 3	4.75	0.035	0.74	19.2	0.052	0.27	58.1	0.40	0.69	99.2	0.14	0.14
实验室 4	5.23	0.069	1.3	19.2	0.12	0.63	63.0	0.78	1.2	101.6	0.26	0.26
实验室 5	4.42	0.038	0.85	20.9	0.052	0.25	61.3	0.25	0.41	101.3	0.64	0.63
实验室 6	5.44	0.12	2.2	22.2	0.10	0.47	60.4	0.12	0.19	98.9	0.12	0.12
<i>l</i>	6			6			6			6		
实验室间均值/(mg/m <sup>3</sup> )	4.99			20.4			60.8			100.3		
实验室间标准偏差/(mg/m <sup>3</sup> )	0.36			1.1			1.7			1.1		
实验室间相对标准偏差/%	7.2			5.6			2.7			1.1		
重复性限/(mg/m <sup>3</sup> )	0.2			0.2			2			0.9		
再现性限/(mg/m <sup>3</sup> )	1			3			5			3		

结论：6家实验室对浓度为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>、60.0 mg/m<sup>3</sup> 和 100 mg/m<sup>3</sup> 的 NH<sub>3</sub> 标准气体样品的测试数据统计显示：实验室内相对标准偏差分别为 0.26%~2.3%、0.25%~0.63%、0.19%~1.6%、0.12%~0.63%；实验室间相对标准偏差分别为

7.2%、5.6%、2.7%、1.1%；重复性限分别为 0.2 mg/m<sup>3</sup>、0.2 mg/m<sup>3</sup>、2 mg/m<sup>3</sup>、0.9 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为 1 mg/m<sup>3</sup>、3 mg/m<sup>3</sup>、5 mg/m<sup>3</sup>、3 mg/m<sup>3</sup>。

附表 2-3 HCl 标准气体精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (5.00 mg/m <sup>3</sup> )			浓度 2 (19.8 mg/m <sup>3</sup> )			浓度 3 (147 mg/m <sup>3</sup> )			浓度 4 (293 mg/m <sup>3</sup> )		
	均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准 偏差/ (%)	均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准 偏差/ (%)	均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准 偏差/ (%)	均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准 偏差/ (%)
实验室 1	4.80	0.062	1.3	19.4	0.15	0.77	149.7	0.92	0.61	300.8	4.8	1.6
实验室 2	4.92	0.038	0.77	19.8	0.14	0.70	146.4	0.10	0.072	293.5	0.56	0.19
实验室 3	4.41	0.053	1.2	20.6	0.075	0.37	150.0	0.75	0.50	298.2	1.6	0.54
实验室 4	4.58	0.081	1.8	20.5	0.15	0.74	146.4	1.3	0.87	301.6	2.1	0.71
实验室 5	4.32	0.076	1.8	21.6	0.28	1.3	141.3	0.24	0.17	295.0	0.51	0.17
实验室 6	4.21	0.083	2.0	19.7	0.96	4.9	149.5	1.2	0.80	297.0	1.8	0.59
<i>l</i>	6			6			6			6		
实验室间均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	4.54			20.3			147.2			297.7		
实验室间标准 偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.28			0.80			3.3			3.2		
实验室间相对 标准偏差/%	6.1			4.0			2.3			1.1		
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.2			1			2			7		
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.8			2			10			11		

结论：6 家实验室对浓度为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、19.8 mg/m<sup>3</sup>、147 mg/m<sup>3</sup>、293 mg/m<sup>3</sup> 的 HCl 标准气体样品的测试数据统计显示：实验室内相对标准偏差分别为 0.77%~2.0%、0.37%~4.9%、0.072%~0.87%、0.17%~1.6%；实验室间相对标准偏差分别为 6.1%、4.0%、2.3%、1.1%；重复性限分别为 0.2 mg/m<sup>3</sup>、1 mg/m<sup>3</sup>、2 mg/m<sup>3</sup>、7 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为 0.8 mg/m<sup>3</sup>、2 mg/m<sup>3</sup>、10 mg/m<sup>3</sup>、11 mg/m<sup>3</sup>。

### 2.2.2 实际样品

实际样品测试方法精密度汇总数据见附表 2-4~附表 2-7。

附表 2-4 某化工厂排放口 NH<sub>3</sub> 测试精密度数据汇总表

实验室号	NH <sub>3</sub>		
	测定均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内相对标准偏 差/%
实验室 1	24.1	0.30	1.2
实验室 2	24.5	0.33	1.3
实验室 3	24.8	0.34	1.4
实验室 4	24.7	0.30	1.2
实验室 5	24.9	0.30	1.2
实验室 6	25.2	0.22	0.87
<i>l</i>	6		

实验室号	NH <sub>3</sub>		
	测定均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内相对标准偏差/%
实验室间均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	24.7		
实验室间标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.38		
实验室间相对标准偏差/%	1.5		
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.8		
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	1		

结论：6家实验室对NH<sub>3</sub>实际样品（平均浓度为24.7 mg/m<sup>3</sup>）的测试数据统计显示，实验室内相对标准偏差为0.87%~1.4%；实验室间相对标准偏差为1.5%；重复性限为0.8 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为1 mg/m<sup>3</sup>。

附表 2-5 某水泥厂排放口 NH<sub>3</sub>测试精密度数据汇总表

实验室号	NH <sub>3</sub>		
	测定均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内相对标准偏差/%
实验室 1	30.7	3.0	9.9
实验室 2	28.8	2.4	8.4
实验室 3	30.1	1.4	4.6
实验室 4	30.1	3.4	11
实验室 5	31.5	1.9	5.9
实验室 6	30.9	1.9	6.3
<i>l</i>	6		
实验室间均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	30.3		
实验室间标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.92		
实验室间相对标准偏差/%	3.0		
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	7		
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	7		

结论：6家实验室对NH<sub>3</sub>实际样品（平均浓度为30.3 mg/m<sup>3</sup>）的测试数据统计显示，实验室内相对标准偏差为4.6%~11%；实验室间相对标准偏差为3.0%；重复性限为7 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为7 mg/m<sup>3</sup>。

附表 2-6 某生活垃圾焚烧厂焚烧炉排放口 HCl 测试精密度数据汇总表

实验室号	HCl		
	测定均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差/%
实验室 1	4.94	0.82	17
实验室 2	5.52	0.84	15
实验室 3	6.32	1.0	16
实验室 4	4.81	0.67	14
实验室 5	7.14	1.0	14
实验室 6	6.89	0.93	13
<i>l</i>	6		
实验室间均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	5.94		

实验室号	HCl		
	测定均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差/%
实验室间标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	0.99		
实验室间相对标准偏差/%	17		
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	2		
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	4		

结论：6家实验室对HCl实际样品（平均浓度为5.94 mg/m<sup>3</sup>）的测试数据统计显示，实验室内相对标准偏差为13%~17%；实验室间相对标准偏差为17%；重复性限为2 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为4 mg/m<sup>3</sup>。

附表 2-7 某电子产品生产企业酸洗工段排放口 HCl 测试精密度数据汇总表

实验室号	HCl		
	测定均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差/%
实验室 1	62.0	4.4	7.1
实验室 2	61.8	4.5	7.3
实验室 3	60.3	3.8	6.3
实验室 4	59.5	4.4	7.3
实验室 5	63.1	4.2	6.6
实验室 6	59.9	3.6	6.1
<i>l</i>	6		
实验室间均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	61.1		
实验室间标准偏差/ (mg/m <sup>3</sup> )	1.4		
实验室间相对标准偏差/%	2.3		
重复性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	12		
再现性限/ (mg/m <sup>3</sup> )	12		

结论：6家实验室对HCl实际样品（平均浓度为61.1 mg/m<sup>3</sup>）的测试数据统计显示，实验室内相对标准偏差为6.1%~7.3%；实验室间相对标准偏差为2.3%；重复性限为12 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为12 mg/m<sup>3</sup>。

### 2.3 方法正确度数据汇总

使用有证标准气体或通过有证标准气体稀释配气测试所得方法正确度汇总统计数据见附表 2-8~附表 2-9。

附表 2-8 标准气体测试数据汇总表 (NH<sub>3</sub>)

实验室号	5.00 mg/m <sup>3</sup>		20.0 mg/m <sup>3</sup>		60.0 mg/m <sup>3</sup>		100 mg/m <sup>3</sup>	
	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%
实验室 1	5.05	0.93	20.7	3.6	61.7	2.8	100.8	0.75
实验室 2	5.03	0.60	20.3	1.4	60.1	0.15	100.2	0.17
实验室 3	4.75	5.0	19.2	3.8	58.1	3.2	99.2	0.77
实验室 4	5.23	4.6	19.2	3.8	63.0	5.0	101.6	1.6
实验室 5	4.42	12	20.9	4.3	61.3	2.2	101.3	1.3

实验室号	5.00 mg/m <sup>3</sup>		20.0 mg/m <sup>3</sup>		60.0 mg/m <sup>3</sup>		100 mg/m <sup>3</sup>	
	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%
实验室 6	5.44	8.8	22.18	11	60.40	0.67	98.93	1.1
实验室间相对误差均值/%	5.3		4.7		2.3		0.95	
实验室间相对误差的标准偏差/%	4.4		3.3		1.8		0.50	
相对误差最终值/%	5.3±8.8		4.7±6.6		2.3±3.6		0.95±1.0	

结论：6家实验室对浓度为5.00 mg/m<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>、60.0 mg/m<sup>3</sup>和100 mg/m<sup>3</sup>的NH<sub>3</sub>标准气体样品的测试数据统计显示，相对误差分别为0.60%~12%、1.4%~11%、0.15%~5.0%、0.17%~1.6%；相对误差的最终值为5.3%±8.8%、4.7%±6.6%、2.3%±3.6%、0.95%±1.0%。

附表 2-9 标准气体测试数据汇总表 (HCl)

实验室号	5.00 mg/m <sup>3</sup>		19.8 mg/m <sup>3</sup>		147 mg/m <sup>3</sup>		293 mg/m <sup>3</sup>	
	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%	平均值/ (mg/m <sup>3</sup> )	相对误差/%
实验室 1	4.80	4.0	19.4	2.1	149.7	2.0	300.9	2.5
实验室 2	4.92	1.6	19.8	0.20	146.4	0.20	293.5	0.034
实验室 3	4.41	12	20.6	3.8	150.0	2.2	298.2	1.6
实验室 4	4.58	8.4	20.5	3.2	146.4	0.22	301.6	2.8
实验室 5	4.32	14	21.6	8.9	141.3	3.7	295.0	0.54
实验室 6	4.21	16	19.7	0.60	149.5	1.9	297.0	1.2
实验室间相对误差均值/%	9.3		3.1		1.7		1.4	
实验室间相对误差的标准偏差/%	5.7		3.2		1.3		1.1	
相对误差最终值/%	9.3±11.4		3.1±6.4		1.7±2.6		1.4±2.2	

结论：6家实验室对浓度为5.00 mg/m<sup>3</sup>、19.8 mg/m<sup>3</sup>、147 mg/m<sup>3</sup>和293 mg/m<sup>3</sup>的HCl标准气体样品的测试数据统计显示，相对误差分别为1.6%~16%、0.20%~8.9%、0.20%~3.7%、0.034%~2.8%；相对误差的最终值为9.3%±11.4%、3.1%±6.4%、1.7%±2.6%、1.4%±2.2%。

### 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：NH<sub>3</sub>为1 mg/m<sup>3</sup>，HCl为1 mg/m<sup>3</sup>。测定下限：NH<sub>3</sub>为4 mg/m<sup>3</sup>，HCl为4 mg/m<sup>3</sup>。



本标准按照 HJ 168 附录 A 计算出的 NH<sub>3</sub> 和 HCl 方法检出限分别为 0.4 mg/m<sup>3</sup> 和 0.7 mg/m<sup>3</sup>，所使用的标准气体浓度分别为 1.50 mg/m<sup>3</sup> 和 2.50 mg/m<sup>3</sup>，标准气体浓度在方法检出限 3~5 倍范围内，方法检出限确定合理，满足 HJ 168 要求。

## 3.2 精密度

### 3.3.1 标准气体

6 家实验室对浓度为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、20.00 mg/m<sup>3</sup>、60 mg/m<sup>3</sup> 和 100 mg/m<sup>3</sup> 的 NH<sub>3</sub> 标准气体样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.26%~2.3%、0.25%~0.63%、0.19%~1.6%、0.12%~0.63%；实验室间相对标准偏差分别为 7.2%、5.6%、2.7%、1.1%；重复性限分别为 0.2 mg/m<sup>3</sup>、0.2 mg/m<sup>3</sup>、2 mg/m<sup>3</sup>、0.9 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为 1 mg/m<sup>3</sup>、3 mg/m<sup>3</sup>、5 mg/m<sup>3</sup>、3 mg/m<sup>3</sup>。

6 家实验室对浓度为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、19.8 mg/m<sup>3</sup>、147 mg/m<sup>3</sup>、293 mg/m<sup>3</sup> 的 HCl 标准气体样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.77%~2.0%、0.37%~4.9%、0.072%~0.87%、0.17%~1.6%；实验室间相对标准偏差分别为 6.1%、4.0%、2.3%、1.1%；重复性限分别为 0.2 mg/m<sup>3</sup>、1 mg/m<sup>3</sup>、2 mg/m<sup>3</sup>、7 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为 0.8 mg/m<sup>3</sup>、2 mg/m<sup>3</sup>、10 mg/m<sup>3</sup>、11 mg/m<sup>3</sup>。

### 3.3.2 实际样品

6 家实验室对某化工厂排放的 NH<sub>3</sub> 实际样品（平均浓度为 24.7 mg/m<sup>3</sup>）测试的实验室内相对标准偏差为 0.87%~1.4%；实验室间相对标准偏差为 1.5%；重复性限为 0.8 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为 1 mg/m<sup>3</sup>。对某水泥厂排放的 NH<sub>3</sub> 实际样品（平均浓度为 30.3 mg/m<sup>3</sup>）测试的实验室内相对标准偏差为 4.6%~11%；实验室间相对标准偏差为 3.0%；重复性限为 7 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为 7 mg/m<sup>3</sup>。

6 家实验室对某生活垃圾焚烧厂排放的 HCl 实际样品（平均浓度为 5.94 mg/m<sup>3</sup>）测试的实验室内相对标准偏差为 13%~17%；实验室间相对标准偏差为 17%；重复性限为 2 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为 4 mg/m<sup>3</sup>。对某电子产品生产企业酸洗工段排放的高浓度 HCl 实际样品（平均浓度为 61.1 mg/m<sup>3</sup>）测试的实验室内相对标准偏差为 6.1%~7.3%；实验室间相对标准偏差为 2.3%；重复性限为 12 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为 12 mg/m<sup>3</sup>。

## 3.4 正确度

6 家实验室对浓度为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>、60.0 mg/m<sup>3</sup> 和 100 mg/m<sup>3</sup> 的 NH<sub>3</sub> 标准气体样品测定的相对误差分别为 0.60%~12%、1.4%~11%、0.15%~5.0%、0.17%~1.6%；相对误差的最终值为 5.3%±8.8%、4.7%±6.6%、2.3%±3.6%、0.95%±1.0%。

6 家实验室对浓度为 5.00 mg/m<sup>3</sup>、19.8 mg/m<sup>3</sup>、147 mg/m<sup>3</sup>、293 mg/m<sup>3</sup> 的 HCl 标准气体样品测定相对误差分别为 1.6%~16%、0.20%~8.9%、0.20%~3.7%、0.034%~2.8%；相对误差的最终值为 9.3%±11.4%、3.2%±6.4%、1.7%±2.6%、1.4%±2.2%。