

附件 9

《环境空气 颗粒物的测定 β 射线法
(征求意见稿)》
编制说明

《环境空气 颗粒物的测定 β 射线吸收法》

标准编制组

二〇一八年七月

项目名称：环境空气 颗粒物的测定 β 射线吸收法

项目统一编号：864

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：邢巍巍、刘景泰、姜峰、刘顺、纪德钰、张慧丽

标准所技术管理负责人：顾闫悦

监测司项目负责人：李江

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制定的必要性分析.....	3
2.1	颗粒物的危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2	国内相关分析方法研究.....	9
3.3	主要颗粒物仪器情况.....	10
4	标准制定的基本原则和技术路线.....	11
4.1	标准制定的基本原则.....	11
4.2	标准制定的技术路线和工作路线.....	12
5	方法研究报告.....	13
5.1	方法研究的目标.....	13
5.2	规范性引用文件.....	14
5.3	术语和定义.....	14
5.4	方法原理.....	14
5.5	干扰和消除.....	15
5.6	试剂和材料.....	15
5.7	仪器和设备.....	16
5.8	分析步骤.....	16
5.9	结果计算与表示.....	17
5.10	实验室内方法性能指标.....	18
5.11	质量保证和质量控制.....	22
5.12	注意事项.....	23
5.13	附录.....	23
6	方法验证.....	26
6.1	方法验证方案.....	26
6.2	方法验证过程.....	26
6.3	方法验证结论.....	26
7	与开题报告的差异说明.....	27
8	参考文献.....	28
附一	方法验证报告.....	29

《环境空气 颗粒物的测定 β 射线法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原国家环境保护部下达的《2009 年度国家环境保护标准制修订项目计划》，确定《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀ 自动采样-连续自动分析方法》标准的制定工作由大连市环境监测中心承担。项目统一编号为 864。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

大连市环境监测中心接到制定《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀ 自动采样-连续自动分析方法》的任务以后，成立了标准编制小组，小组成员由多年从事环境空气自动监测工作，具有丰富研究经验的同志组成。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2009 年 9 月~2011 年 8 月，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006 年，第 41 号公告）的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，明确了标准需要解决的主要问题，建立了制定新标准的指导思想，确定了制定新标准的技术路线，形成了开题报告和标准草案，并制定了初步的验证方案。

1.2.3 组织专家进行开题论证，开展方法研究

2011 年 9 月，由原环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，会议纪要如下：标准编制小组提供的材料齐全、内容详实完整；对国内外相关标准及文献调研充分；标准制定的指导思想和技术路线合理、可行，论证委员会通过了该标准的开题论证。专家还提出如下修改意见：按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；鉴于《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀

的自动采样—连续自动分析方法》（项目统一编号 864）和《环境空气 NO₂、O₃的测定—化学发光法》（项目统一编号 859）NO₂、O₃ 等内容重复，建议将项目名称改为《环境空气 SO₂、CO、颗粒物的自动采样—连续自动分析方法》，内容做相应调整；标准名称确定为《环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法》、《环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法》、《环境空气 颗粒物的测定 β射线法》；完善开题报告中技术路线和研究内容；在项目实施过程中加强仪器设备及性能指标的调研，方法标准中技术指标和质控措施要和国内的监测技术水平相匹配。

开题之后，我单位进行了相关资料的查询，包括《空气质量 定义和确定自动测量方法的性能特性》（ISO 9169:2006）和《环境空气滤膜介质上颗粒物质量测定 β射线吸收法》（ISO 10473:2000）（以下简称 ISO 10473:2000），因为《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）没有自动监测方法的性能指标验证方法，因此我单位按照《空气质量 定义和确定自动测量方法的性能特性》（ISO 9169:2006）进行方法的实验室内部验证。但《空气质量 定义和确定自动测量方法的性能特性》（ISO 9169:2006）是确定仪器的性能指标的方法，而不是确定检测方法性能指标的方法。为此我单位组织了专家讨论会，就方法的检出限、精密度和准确度如何确定咨询了专家意见，但会议未给出明确意见。2013 年《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）颁布，编制小组讨论认为其不适宜作为确定方法性能指标的依据。编制小组结合工作实际，借鉴《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013）部分内容，编制了《环境空气 颗粒物的测定 β射线法》方法验证方案。2016 年 9 月 17 日，大连市环境监测中心在大连组织了专家研讨会，会上讨论了文本、编制说明和验证方案（单独材料），专家意见如下：建议将方法的名称改为《β射线法连续自动测定环境空气中颗粒物的技术指南》；编制说明中增加与重量法进行方法比对的数据；颗粒物浓度计量单位用微克/立方米表示；补充方法验证方案，增加实际样品平行测定的精密度；增加采样部分的内容。考虑到标准名称在由环境保护部科技标准司组织的标准开题论证会已定，该条建议未予以采纳。

1.2.4 组织方法验证

2016 年 10 月至 12 月，我单位组织了广州市环境监测中心站、哈尔滨市环境监测中心站、辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、营口市环

境监测中心站等六家单位进行了本方法的实验室间方法验证,各单位在 2017 年 1 月 18 日前提供了方法验证报告。

1.2.5 完善标准征求意见稿和编制说明

在六家验证报告基础上,对标准文本和编制说明进行了补充和修改。形成了标准征求意见稿和编制说明,在 2017 年 1 月 25 日向标准研究所进行了提交。

1.2.6 召开征求意见稿技术审查会

2017 年 3 月 15 日,在北京召开了《环境空气 颗粒物的测定 β 射线法》(864)征求意见稿技术审查会。会议由原环境保护部环境监测司主持,专家组听取了标准主编单位关于标准征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程、方法验证情况等内容的汇报,经质询和讨论,专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。并提出了修改意见和建议如下:规范性引用文件去掉 HJ 656;试剂和材料里增加标准膜片;去掉 8.4.1 和 8.4.3 中注。

我单位根据征求意见稿技术审查会修改意见和建议,对标准文本和编制说明进行了完善和修改。

2 标准制定的必要性分析

2.1 颗粒物的危害

颗粒物 (Particulate Matter), 简称 PM。依据空气动力学直径分类,如 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 。 PM_{10} 是指空气动力学直径小于或等于 $10\ \mu m$ 的颗粒物, $PM_{2.5}$ 是指空气动力学直径小于或等于 $2.5\ \mu m$ 的颗粒物。

颗粒物对环境产生的危害主要包括人体健康效应、植物和生态系统影响、能见度降低以及材料的腐蚀等^[1-2]。颗粒物对光线具有散射和吸收作用,使能见度下降,细颗粒物的影响更为显著,而且颗粒物的浓度、组分及环境湿度都对能见度下降产生影响^[3-4]。颗粒物通过干、湿沉降一方面对生态系统产生影响,另一方面对建筑材料产生腐蚀作用。颗粒物在植物和土壤上的沉积可以直接或间接产生生态系统反应,导致生态系统结构形态和生态过程功能改变。颗粒物中的硫酸盐和硝酸盐通过沉降进入土壤后,改变能量流和营养物质循环,抑制营养物质吸收,改变生态系统结构和影响生态系统多样性^[5-6]。

细颗粒物的成分很复杂,主要是有机碳化合物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐,其它常见的成分包括各种金属元素,既有钠、镁、钙、铝、铁等地壳中含量丰富的元素,也有铅、锌、

砷、镉、铜等主要源自人类污染的重金属元素。这些颗粒粒径小，质量轻，悬浮于空气的时间长，传播距离远，并富含大量有毒有害物质，造成严重的空气污染，从而影响人类的身体健康。空气中细颗粒物对人体的危害非常大。人类在呼吸的过程中，直径为5 μm 以上的颗粒可以到气管支气管，但是5 μm 以下，特别是1~3 μm 的颗粒，会进入肺泡里，肺泡在进行气体交换的同时，这些颗粒被巨噬细胞吞噬，停留在肺泡里，或者溶解在血液，随血液循环到达全身各处，此外它还可以作为细菌病毒的载体，对人体造成危害。空气中的细颗粒物不仅对呼吸系统有危害，对心血管、神经系统等也有严重影响。当污染较轻时，首先对易感人群，即儿童、老人、呼吸性疾病及心血管疾病患者产生影响，随着雾霾的增加污染也不断增加，继而影响到全体人群。

细颗粒物引起的灰霾天气增多，导致农作物的日照百分比减小，从而减弱了农作物的光合作用。并且出现灰霾天气时，空气湿度多在80%~90%之间，这使农作物的蒸腾作用大大降低，进而直接影响到了它们对土壤矿物质的吸收。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准中对颗粒物监测要求

标准编制组对现行的各类环境质量标准进行了查阅，国内相关环保标准中涉及颗粒物的标准限值见表1^[7-8]；国外相关环保标准中涉及颗粒物的标准限值见表2^[9-13]。

1996年实施的《环境空气质量标准》（GB 3095-1996）中，规定了PM₁₀的浓度标准限值，但未包括PM_{2.5}浓度限值。2008年，原环境保护部下达了修定《环境空气质量标准》（GB 3095-1996）项目计划，2012年2月《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）发布实施。新标准中规定了PM_{2.5}短期暴露的健康效应（24小时平均浓度标准限值）和长期暴露的健康效应（年平均浓度标准限值），这是我国首次制定PM_{2.5}标准。其中：一级标准PM_{2.5} 24小时浓度限值35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，二级标准PM_{2.5} 24小时浓度限值为75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。新标准同时对原标准中PM₁₀的年平均浓度二级标准进行了调整，采用WHO过渡期第1阶段目标值，即年平均浓度限值由原来的100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 调整为70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，24小时平均浓度限值仍为150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2012年新颁布的《环境空气质量指数（AQI）日报技术规定（试行）》（HJ 633-2012）中，规定了包括PM₁₀与PM_{2.5}在内的空气质量指数日报的内容、数据统计处理方法及结果发布形式等，也规定了各空气污染物实时报工作的相关要求。

2.2.2 环境保护重点工作涉及的颗粒物监测要求

2011年12月20日，中共中央政治局常委、国务院副总理李克强在第七次全国环境保护大会中指出：要抓紧制定和发布环境空气质量标准，改进空气质量评价方法，依据各地空气污染特征、经济发展水平和空气质量要求分期实施，逐步与国际标准接轨，使评价结果与人民群众切身感受相一致。

2012年全国环境保护工作会议上，原环境保护部周生贤部长对我国环境空气中PM_{2.5}、O₃、CO等指标的监测工作提出三步走、分步实施的明确要求，要求2012年在京津冀、长三角、珠三角等重点区域及直辖市和省会城市开展PM_{2.5}和O₃监测，2013年在113个环保重点城市和环保模范城市开展监测，2015年在所有地级以上城市开展监测。

2012年3月，原环境保护部印发《关于加强环境空气质量监测能力建设的意见》，要求各地充分认识加强环境空气质量监测能力建设的重要性和紧迫性，加强城市环境空气自动监测系统能力建设。各省、地市级监测站及环境空气监测点位，应建立健全数据传输与网络化监控平台，进一步加强各省区城市空气自动监测的质量控制。

2012年5月，原环境保护部印发《关于印发<空气质量新标准第一阶段监测实施方案>的通知》，要求2012年底前，第一批包括直辖市、省会城市、计划单列市和京津冀、长三角、珠三角区域其它地级以上城市在内的74个城市，应完成所在辖区共计496个国家环境空气监测网监测点位的PM_{2.5}、O₃、CO等新增项目能力建设并实现监测数据的实时发布。其余城市将按照原环境保护部确定的实施新标准的“三步走”方案逐渐实现监测数据的实时发布。

国内目前还没有PM₁₀和PM_{2.5}连续自动监测的相关方法标准，2012年新《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）的发布直接将PM₁₀和PM_{2.5}连续自动监测方法的编制提上日程。为推动我国环境空气颗粒物连续自动监测的实施，适应目前的环境监测技术和管理的需求，《环境空气颗粒物的测定 β射线法》的出台势在必行。2013年《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）采样器技术要求及检测方法》（HJ 93-2013）和《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）的发布，为本标准编制奠定了基础。

表1 国内环境空气质量标准中颗粒物的标准限值

标准名称	标准标号	污染物项目	取值时间	浓度限值 (单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
环境空气质量标准	GB 3095-2012	颗粒物 PM ₁₀	功能区分类	一级	二级
			年平均 24小时平均	40 50	70 150
		颗粒物 PM _{2.5}	功能区分类	一级	二级
			年平均 24小时平均	15 35	35 75
		总悬浮颗粒物	功能区分类	一级	二级
			年平均 24小时平均	80 120	200 300
食用农产品产地环境质量评价标准	HJ/T 332-2006	总悬浮颗粒物	日均值 植物生长季平均值	300	

表2 国外环境空气质量标准中颗粒物的标准限值

国家	PM ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		PM _{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	年平均	24小时平均	年平均	24小时平均
WHO(过渡期目标-1)	70	150	35	75
WHO(过渡期目标-2)	50	100	25	50
WHO(过渡期目标-3)	30	75	15	37.5
WHO 空气质量指导值	20	50	10	25
美国	-	150	15	35
欧盟	40	50	25	-
英国	40	50	25	-
德国	40	50	-	-
法国	40	50	-	30
日本	-	100	-	-
韩国	50	100	-	-
加拿大	-	30	-	-
中国香港	60	180	-	-

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

EPA 的同类标准中,大部分是对采样器参考方法与等效方法的相关技术要求。其中 PM_{10} 只有参考方法与等效方法, PM_{10} 仪器属于 PM_{10} 等效方法。 $PM_{2.5}$ 规定了三类: 第一类参考方法与等效方法、第二类参考方法与等效方法、第三类参考方法与等效方法。采样入口、切割器、采样滤膜装置都与标准规定一致的采样器可定义为第一类等效方法, 只要有一项不一致都定义为第二类等效方法, 监测仪属于第三类等效方法, 对第三类等效方法的技术要求与性能指标应符合第一类与第二类的要求, 但是针对监测仪的特点, 又不可能完全符合, 因此国外标准中没有统一规定仪器的技术要求与性能指标, 例如欧盟的做法就是只做参比测试(主要是使用不确定度计算)。

对于颗粒物的自动采样-连续自动分析目前国内外主要采用振荡天平法、 β 射线法和 β 射线光散射法。

3.1.1 振荡天平法

该方法是在质量传感器内使用一个振荡空心锥形管, 在空心锥形管振荡端上安放可更换的滤膜, 振荡频率取决于锥形管特性和他的质量。当采样气流通过滤膜, 其中的颗粒物沉积在滤膜上, 滤膜质量变化导致振荡频率变化, 通过测量振荡频率的变化计算出沉积在滤膜上颗粒物的重量, 再根据采样流量、采样现场环境温度和气压计算出该时间的颗粒物标态质量浓度。该方法对空气湿度变化较为敏感, 为降低湿度影响, 对振荡天平室一般进行 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热, 这样会损失一部分不稳定的半挥发性物质。

3.1.2 β 射线法

利用 β 射线衰减量测试采样期间增加的颗粒物重量。样气由采样泵吸入采样管, 经过滤膜过滤后排出。颗粒物沉淀在采样滤膜上, 当 β 射线通过沉积着颗粒物的滤膜时 β 射线能量衰减, 通过对衰减量的测定计算出颗粒物的浓度。 β 射线吸收法是国际上使用较为广泛的标准方法。

3.1.3 β 射线光散射法

β 射线光散射法是一种将 β 射线数据与光散射数据进行同步修正计算,从而得到更加精确的瞬时颗粒物浓度的方法。此方法又被称为:SHARP法,即:Synchronized Hybrid Ambient Real-time Particulate Monitor。

3.1.4 不同国家方法比对

在国外的同类标准中,EPA关于 PM_{10} 的手工监测方法见40 CFR 50 Appendix J, $PM_{2.5}$ 的手工监测方法见40 CFR 50 Appendix L (Appendix L to Part 50-Reference Method for the Determination of Fine Particulate Matter as $PM_{2.5}$ in the Atmosphere),总悬浮颗粒物的手工监测方法见40 CFR 50 Appendix B。对于颗粒物连续自动监测使用联邦等效方法。

美国的标准《大气细粒子 $PM_{2.5}$ 测定参比方法》、《Appendix L to Part 50—Reference Method for the Determination of Fine Particulate Matter as $PM_{2.5}$ in the Atmosphere》、《环境空气质量监测参比方法和等效方法》、《Part 53—Ambient air monitoring reference and equivalent methods》出台的时间最早。日本《环境空气 $PM_{2.5}$ 测定》(大気中の $PM_{2.5}$ 測定用サンプル) (JIS Z8851-2008)和欧盟《环境空气质量 $PM_{2.5}$ 测定方法》(《Ambient air quality — Standard gravimetric measurement method for the determination of the $PM_{2.5}$ mass fraction of suspended particulate matter》)的标准与美国的标准差异较大,相比美国标准,性能指标较少,注重现场比对。国际标准认证方法为ISO 10473:2000。

国外相关分析方法标准见表3。

表 3 国外相关分析方法对比情况

来源	标准号	方法名称	检出限	应用领域
ISO	ISO10473:2000	β射线吸收法	-	环境空气
EPA	EPA 40 CFR 50 Appendix L	参比方法 PM _{2.5}	-	环境空气
EPA	EPA 40 CFR 50 Appendix J	手工法 PM ₁₀		环境空气
EPA	EPA 40 CFR 50 Appendix B	手工法 TSP		环境空气
日本	JIS Z8851-2008	室温下 PM _{2.5} 的取样器	-	环境空气
EPA 等效 方法	EQPM-0308-170	Met One BAM-1020 Monitor – PM _{2.5} FEM Configuration ; Horiba APDA-371– PM _{2.5} FEM Configuration		环境空气
	EQPM-0609-182	Thermo Scientific TEOM® 1405-DF Dichotomous Ambient Particular Monitor with FDMS®		环境空气
	EQPM-0404-151 (PM ₁₀)	Environnement S.A. Model MP101M PM ₁₀ Monitor		环境空气
	EQPM-0609-183 (PM _{2.5})	Thermo Scientific Model 5014i or Thermo Scientific FH62C14-DHS Continuous Ambient Particle Monitor		环境空气
	EQPM-0609-184 (PM _{2.5})	Thermo Scientific Model 5030 SHARP Monitor		环境空气
	EQPM-0609-181	Thermo Scientific TEOM® 1400a Ambient Particular Monitor with Series 8500C FDMS®; Thermo Scientific TEOM® 1405-F Ambient Particular Monitor with FDMS®		环境空气
	EQPM-0311-195	Grimm Model EDM 180 PM _{2.5} Monitor		

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内没有环境空气颗粒物连续自动监测相关国家标准。分析方法主要参考《空气和废气监测分析方法》（第四版），主要是TEOM微量振荡天平仪和Beta射线仪。

现行颗粒物的手工测量方法主要有：《环境空气 PM₁₀和PM_{2.5}的测定 重量法》（HJ 618-2011）、《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》（GB/T 15432-1995）及《公共场所空气中可吸入颗粒物(PM₁₀) 测定方法光散射法》（WS/T 206-2001），国内相关分析方法标准见表4。

表4 国内相关分析方法对比情况

监测方式	标准号	方法名称	检出限	应用领域
手工监测	HJ 618-2011	环境空气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 的测定 重量法	0.010mg/m ³	环境空气
	GB/T 15432-1995	环境空气总悬浮颗粒物的测定 重量法	0.001mg/m ³	环境空气
	WS/T 206-2001	公共场所空气中可吸入颗粒物(PM ₁₀)测定方法光散射法	—	公共场所空气
自动监测	《空气和废气监测分析方法》（第四版） 国家环境保护部	TEOM 微量振荡天平仪	—	环境空气
	《空气和废气监测分析方法》（第四版） 国家环境保护部	Beta 射线仪	—	环境空气

3.2.1 《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5}的测定 重量法》（HJ 618-2011）方法原理是：分别通过具有一定切割特性的采样器，以恒速抽取定量体积空气，使环境空气中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 被截留在已知质量的滤膜上，根据采样前后滤膜的重量差和采样体积，计算出 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 浓度。该方法主要适用于环境空气中 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 浓度的手工测定。方法检出限为 0.010 mg/m³。

3.2.2 《环境空气总悬浮颗粒物的测定重量法》（GB/T 15432-1995）方法原理是：通过具有一定切割特性的采样器，以恒速抽取定量体积的空气，空气中粒径小于 100 μm 的悬浮颗粒物，被截留在已恒重的滤膜上。根据采样前、后滤膜重量之差及采样体积，计算总悬浮颗粒物浓度。滤膜经处理后，进行组分分析。该方法适合于用大流量或中流量总悬浮颗粒物采样器进行空气中总悬浮颗粒物的测定。方法检出限为 0.001 mg/m³。

3.2.3 《公共场所空气中可吸入颗粒物（PM₁₀）测定方法光散射法》（WS/T 206-2001）方法原理是：当光照射在空气中悬浮的颗粒物上时，产生散射光。在颗粒物性质一定的条件下，颗粒物的散射光强度与其质量浓度成正比，通过测量散射光强度，应用质量浓度转换系数 K 值，求得颗粒物质量浓度。本标准规定了用光散射式粉尘仪测定公共场所中可吸入颗粒物（PM₁₀）的浓度和质量控制要求。适用于公共场所空气中可吸入颗粒物（PM₁₀）浓度的快速测定，也适用于其他室内空气中可吸入颗粒物（PM₁₀）浓度的快速测定。

3.3 主要颗粒物仪器情况

标准编制过程中，对主要颗粒物自动监测仪器情况进行了调研，具体情况见表 5。

表 5 主要颗粒物自动监测仪器情况一览表

序号	生产厂家	型号	测量量程	测定项目
1	ThermoFisher	5030	0-10 mg/m ³	TSP/PM ₁₀ /PM _{2.5}
2	ThermoFisher	5030i	0-10 mg/m ³	PM ₁₀ /PM _{2.5}
3	ThermoFisher	TEOM 1405	0-10 mg/m ³	PM ₁₀ /PM _{2.5}
4	聚光	BPM-200	0-10 mg/m ³	PM ₁₀ /PM _{2.5}
5	MetOne	BAM-1020	0-1 mg/m ³	TSP/PM ₁₀ /PM _{2.5}
6	ENVIRONNEMENT	MP101M	0-10 mg/m ³	PM ₁₀ /PM _{2.5}
7	天虹	TH-2000PM	0-10 mg/m ³	PM ₁₀ /PM _{2.5}
8	先河	XHPM2000E	0-10 mg/m ³	PM ₁₀ /PM _{2.5}
9	天瑞	EPM-2050	0-10 mg/m ³	TSP/PM ₁₀ /PM _{2.5}

3.4 与本方法标准的关系

本方法的主要技术内容参考 ISO 10473:2000, 质量保证和质量控制引用《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ XX) 最新版本, 切割器性能指标引用《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 采样器技术要求及检测方法》(HJ 93-2013)。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

4.1.1 编制符合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求, 确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

4.1.2 方法的检出限、测定范围、准确度和精密度满足相关环保标准和环保工作的要求。

4.1.3 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标要求。

4.1.4 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

4.2 标准制定的技术路线和工作路线

4.2.1 技术路线

主要内容按 ISO 10473:2000 进行转化,同时补充和参考《环境空气颗粒物(PM₁₀和 PM_{2.5})连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2013)和《环境空气颗粒物(PM₁₀和 PM_{2.5})连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ XX)最新版本的相关内容。本标准制定的具体技术路线见图 1。

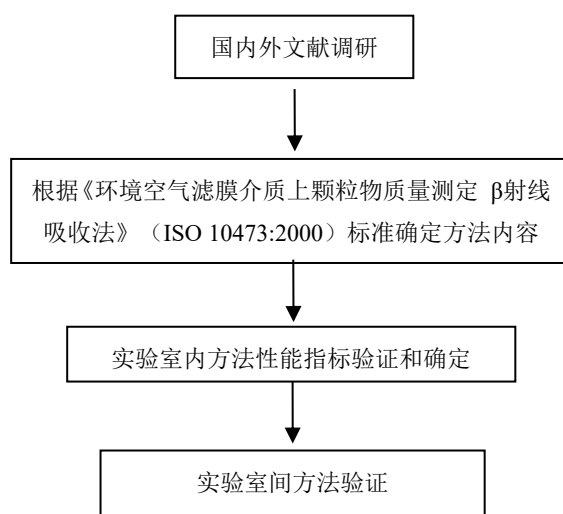


图 1 标准制定技术路线图

4.2.2 工作路线

4.2.2.1 查询资料,进行实验,确定方法的检出限、准确度和精密度指标;在进行标准编制工作的同时,对国内环境空气自动监测子站所用的颗粒物仪器进行调研,对其性能参数进行逐一统计,并与实验所得结果对比,在此基础上对标准进行修改逐步完善;

4.2.2.2 组织专家讨论会,确定方法的验证方案;

4.2.2.3 编制标准文本征求意见稿和编制说明;

4.2.2.4 对征求的意见进行汇总,编制标准文本的送审稿和编制说明;

4.2.2.5 送审稿经审查合格后,提交标准文本的报批稿和编制说明;

4.2.2.6 报批稿经审查后标准发布。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 适用范围

《环境空气 滤膜介质上颗粒物质量测定 β射线吸收法》(ISO 10473:2000)关于适用范围的描述为:该标准描述了采用β射线吸收法对滤膜介质上颗粒物质量进行测量的方法。本方法适用于城市、农村或工业区内空气中颗粒物浓度的测定,浓度范围在几微克每立方米到几毫克每立方米之间。依据 ISO 10473:2000 中 3.2 描述,大颗粒物(粒径大于 20 μm)对β射线吸收有一定影响。原环境保护部下达的任务为《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀的自动采样—连续自动分析方法》(项目统一编号 864),其中 PM₁₀为连续自动分析方法。

因此本标准在适用范围中规定:

本标准规定了测定环境空气中颗粒物的β射线法。

本标准适用于环境空气中颗粒物的连续自动测定。

本方法仪器检出限为 1 μg/m³,测定下限为 4 μg/m³。

5.1.2 检出限

ISO10473:2000 中未给出检出限的具体限值,而是给出了一个范围,即:

此方法检出下限沉淀质量通常在 12 μg 至 30 μg 每平方米滤膜(滤膜表面积用 S 表示)。这意味着,在取样时间 t 为 3 h,流量 q 为 1 m³/h 时,浓度检测的范围在 5 μg/m³ 至 10 μg/m³ 之间,计算方法如下:

$$C(\mu\text{g}/\text{cm}^2) \cdot \frac{S(\text{cm}^2)}{q(\text{m}^3/\text{h})} \cdot \frac{1}{t(\text{h})}$$

《环境空气 颗粒物(PM₁₀和 PM_{2.5})连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2013)未给出检出限的性能指标。本标准检出限及测定下限参考了《环境空气 气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)的要求:待仪器稳定后,通入零空气,每 2 min 读取该时间段的平均值记为 1 个数据,共获取至少 25 个数据,计算所得数据的标准偏差 S₀,即为该仪器的零点噪声。本标准采用了如下方法:将颗粒物采样器取下,安装高效过滤器,运行稳定后测试。取下颗粒物切割器,安装高

效空气过滤器。仪器运行稳定后，以 1 小时间隔读取 25 个小时平均值数据，计算标准偏差，以标准偏差的 2 倍，作为方法检出限，检出限的 4 倍作为测定下限。

5.1.3 本标准拟达到的性能指标

本方法仪器检出限应小于《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）表 1 中 PM_{2.5} 年平均值一级标准 15 μg/m³ 的十分之一 1.5 μg/m³。其他性能指标应符合《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）规定的颗粒物仪器性能参数。

5.2 规范性引用文件

ISO 10473:2000 无此部分内容。根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求，本标准增加此部分内容，引用标准如下：

HJ 93 环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）采样器技术要求及检测方法

HJ 653 环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法

HJ 655 环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范

HJ 817 环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范

5.3 术语和定义

本标准规定了 1 个定义，为β射线(beta-ray)。β射线定义和注参考 ISO 10473:2000 中 2.1，即放射性元素核衰变过程中发出的电子流。注：β射线源可以使用 ¹⁴⁷Pm、¹⁴C 或 ⁸⁵Kr 等放射源。

5.4 方法原理

本标准方法原理参考 ISO 10473:2000 中第 3 部分内容，具体描述如下：

样品空气通过切割器以恒定的流量经过进样管，颗粒物截留在滤膜上。β射线通过滤膜时，能量发生衰减，通过对衰减量的测定计算出颗粒物的质量。β射线衰减量与颗粒物的质量遵循以下吸收定律：

$$N = N_0 \cdot e^{-km} \quad (1)$$

式中：N—单位时间内通过滤膜的β射线量；

N₀—单位时间内发射的β射线量；

k —单位质量吸收系数, cm^2/mg ;

m —颗粒物单位面积质量, mg/cm^2 。

颗粒物质量经如下方法测得:

步骤 1: 空白滤膜的测定

$$N_1 = N_0 \cdot e^{-km_0} \quad (2)$$

式中: N_1 —单位时间内通过空白滤膜的 β 射线量;

m_0 —空白滤膜颗粒物单位面积质量, mg/cm^2 。

步骤 2: 颗粒物截留后滤膜的测定

$$N_2 = N_0 \cdot e^{-k(m_0 + \Delta m)} \quad (3)$$

式中: N_2 —单位时间内通过颗粒物截留后滤膜的 β 射线量;

Δm —截留在滤膜的颗粒物单位面积质量, mg/cm^2 。

合并公式 (2) 和 (3):

$$N_1 = N_2 \cdot e^{k\Delta m} \quad (4)$$

或

$$\Delta m = \frac{1}{k} \ln \left[\frac{N_1}{N_2} \right] \quad (5)$$

5.5 干扰和消除

本标准干扰和消除参考 ISO 10473:2000 中 3.2 内容。具体描述如下:

5.5.1 β 射线电子流的空间分布不规则及采样系统磨损会导致颗粒物沉积不均匀, 测量过程中可能产生误差。

5.5.2 颗粒物的元素组成和化学成分对单位质量吸收系数 k 的影响很小。

5.5.3 颗粒物放射性对 β 射线的影响很小。在氡及其子体低浓度的区域, β 射线的测量会受到一定的影响。

5.6 试剂和材料

5.6.1 滤膜

引用《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})采样器技术要求及检测方法(试行)》(HJ 93-2003)中内容, “可选用玻璃纤维滤膜、石英滤膜等无机滤膜或聚氯乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、混合纤维素等有机滤膜”, 以及HJ 653中滤膜要求, “滤膜应边缘平整、厚薄均匀、无毛刺、

无污染，不得有针孔或任何破损。在规定膜面流速下，PM₁₀采样滤膜要求对0.3 μm颗粒物的截留效率≥99%，PM_{2.5}采样滤膜要求对0.3 μm颗粒物的截留效率≥99.7%”。

5.6.2 标准膜片

参考 ISO 10473:2000 中 5.2.1 的描述，校准膜片由惰性材料（如聚碳酸酯、铝、金等）制成，用精度为 0.01 mg 的天平称量确定质量。

5.7 仪器和设备

本标准仪器和设备参考《环境空气 滤膜介质上颗粒物质量测定 β射线吸收法》（ISO 10473:2000）中第 4 部分，增加了“仪器性能指标应符合《环境空气 颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）的要求”。β射线仪器系统组成示意图见附录 A。

5.8 分析步骤

此部分内容结合了《环境空气 颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）、《环境空气 颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）和《环境空气 滤膜介质上颗粒物质量测定 β射线吸收法》（ISO 10473:2000）内容。

5.8.1 仪器的安装调试

引用《环境空气 颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）内容。即按照 HJ 655 要求安装调试仪器，依据操作手册设置各项参数。

5.8.2 切割器的选择

引用《环境空气 颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）6.1.2 和 6.2.2 连续测量系统切割性能的内容。即：根据所测颗粒物 PM₁₀ 或 PM_{2.5} 粒径大小选择合适的切割器。切割器性能指标应符合 HJ 93 要求。

5.8.3 校准

本部分参考 ISO10473:2000 中第 5 部分内容。因本标准适用于环境空气中颗粒物的连续自动测定，因此原文中非连续自动测定部分内容未予参考。

校准时泵停止工作，避免空气和颗粒物进入采样装置。分别安装空白膜片和标准膜片，按照仪器说明书要求进行校准。

5.8.4 分析步骤

5.8.4.1 采样时间的选择

参考 ISO 10473:2000 中 6.1 部分内容。即：选择适当的采样时间，使所测质量尽可能大，但β射线穿过滤膜的衰减量不能超过总量的 75%。

5.8.4.2 样品的测定

参考 ISO 10473:2000 中第 6 部分内容。即：测定空白滤膜的β射线量，按照选择采样时间，采集一定量的样品空气，之后再次测定β射线量，根据β射线衰减量计算颗粒物质量。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

因为目前市场上所有颗粒物仪器数据均为实况数据，考虑到数据延续性，本方法的结果计算规定为实况的测定值。

本标准结果计算与表示部分结合 ISO 10473:2000 中第 7 部分内容，依据方法原理增加了实际状况下的颗粒物浓度计算公式（6）。具体描述如下：

实际状态下的颗粒物浓度按照公式（6）进行计算：

$$\rho = \frac{\Delta m S}{t \times 16.67} \times 10^6 \quad (6)$$

式中： ρ —实际状态下环境空气中颗粒物的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

Δm —颗粒物单位面积质量， mg/cm^2 ；

S —滤膜面积， cm^2 ；

t —采样时间， min 。

16.67—实际状况下的采样流量， L/min ；

5.9.2 结果表示

依据《环境空气质量评价技术规范》（HJ 663-2013）表 3 污染物的浓度单位和保留小数位数规定，颗粒物保留小数位数为 0。本标准结果表示与此要求一致。即：当测定结果小于 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留整数位；当测定结果大于等于 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

5.10 实验室内方法性能指标

5.10.1 方法检出限及测定下限

《环境空气 颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）未给出检出限的性能指标。本标准检出限及测定下限参考了《环境空气 气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013）的要求：待仪器稳定后，通入零空气，每 2 min 读取该时间段的平均值记为 1 个数据，共获取至少 25 个数据，计算所得数据的标准偏差 S₀，即为该仪器的零点噪声。

同时参考了 EPA 《St. Louis – Midwest Fine Particulate Matter Supersite QUALITY ASSURANCE FINAL REPORT》中颗粒物检出限确定方法：安装高效过滤器，稳定后按照一定时间间隔读取一系列的零点数据，以 3 倍标准偏差作为检出限。

本方法参考 HJ 654 的方法，以标准偏差的 2 倍作为检出限。

本方法检出限确定方法如下：取下颗粒物切割器，安装高效空气过滤器。仪器运行稳定后，以 1 小时间隔读取 25 个小时平均值数据，计算标准偏差，以标准偏差的 2 倍，作为方法检出限，检出限的 4 倍作为测定下限。具体测定结果见表 6。

表 6 方法的检出限测试数据

平行号	小时均值: $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	2
2	2
3	2
4	2
5	2
6	2
7	2
8	2
9	2
10	2
11	2
12	1
13	1
14	1
15	1
16	1
17	1
18	2
19	2
20	2
21	2
22	2
23	2
24	2
25	2
平均值	2
标准偏差 (S_0)	0.4
检出限 (R)	0.8
测定下限 ($4R$)	3.2

5.10.2 方法精密度

以一组标准膜片对仪器进行校准后，对另外一组标准膜片进行测定，对测定结果剔除离群值后将各自平行测定 6 组的结果，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。精密度测试数据见表 7。

表 7 方法的精密度测试数据

单位：μg/cm²

平行测定次数	标准膜片浓度（编号 5516）	
	1336	2550
	测定结果	
1	1329	2518
2	1322	2530
3	1326	2530
4	1322	2527
5	1325	2526
6	1326	2522
平均值	1325	2526
标准偏差	1.8	3.2
相对标准偏差 RSD (%)	0.14	0.13

5.10.3 方法准确度

对一组标准膜片进行测定，取测定结果剔除离群值后将各自平行测定 6 组的结果，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。精密密度测试数据见表 8。

表 8 方法的准确度测试数据

单位：μg/cm²

平行号	标准膜片浓度 1210（编号 5526）
1	1252
2	1253
3	1254
4	1255
5	1256
6	1257
平均值	1256
误差	46
相对误差 (%)	3.8

5.10.4 实际样品测试

实际样品测试选取同一点位两台颗粒物仪器同时测定，取日均值。实际样品测试数据见表9。对两台仪器测试结果进行线性计算，其中回归系数0.98，相对偏差7.9%。实际样品测定结果有良好的一致性。

表9 实际样品日均值测试数据

测试日期：2016年10月-12月

单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

时间(天)	1号点位	2号点位	时间(天)	1号点位	2号点位
1	53	35	30	41	39
2	41	26	31	136	139
3	36	25	32	123	124
4	33	19	33	21	14
5	36	30	34	34	35
6	42	41	35	53	53
7	26	26	36	65	66
8	41	43	37	21	16
9	32	28	38	39	41
10	33	29	39	54	54
11	22	19	40	44	43
12	15	10	41	20	15
13	25	35	42	21	18
14	15	12	43	32	30
15	18	17	44	53	55
16	48	52	45	114	116
17	82	87	46	150	155
18	103	103	47	177	176
19	175	181	48	137	139
20	99	135	49	168	174
21	72	68	50	37	30
22	35	31	51	15	12
23	22	21	52	33	30
24	37	37	53	23	20
25	100	56	54	35	34
26	48	29	55	18	15
27	33	32	56	40	40
28	95	98	57	23	18
29	18	12	58	63	64
r 值	0.98				
相对偏差 (%)	7.9%				

5.10.5 与重量法比对

按照《国家环境监测网环境空气颗粒物（PM₁₀、PM_{2.5}）自动监测手工比对核查技术规范（试行）》，取不低于5对有效数据对儿。具体结果见表10。测定结果表明：手工监测与自动监测的标准偏差在0%~5.6%之间，回归系数0.99，两者有良好的一致性。

表10 与重量法比对数据

单位：μg/cm²

序号	1	2	3	4	5	6	
颗粒物浓度 平均值 手工监测结果	1#	37	25	30	65	34	40
	2#	28	26	32	67	40	37
	3#	36	25	33	66	37	39
	均值	34	25	32	66	37	39
颗粒物浓度平均值 仪器自动监测结果	38	27	30	68	40	39	
相对偏差（%）	5.6	3.8	3.2	1.5	3.9	0	
r 值	0.99						

5.11 质量保证和质量控制

本部分内容在ISO 10473:2000中没有，文本内容参考《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（最新版本）进行编写。

5.11.1 气路检漏。依据仪器说明书酌情进行流量检漏，每月1次；对仪器进行流量检查前进行检漏，更换滤纸带或者清洁垫块也应检漏。检漏时仪器示值流量≤1.0 L/min，通过检查。当示值流量≥1.0 L/min时，表明存在泄漏，需排查并解决泄漏问题，直至通过检查。

5.11.2 流量检查。每月用标准流量计对仪器的流量进行检查，实测流量与设计流量的误差应在±5%范围内，且示值流量与实测流量的相对误差应在±2%范围内。当实测流量与设计流量的误差超过±5%，或示值流量与实测流量的误差超过±2%时，须对流量进行校准，校准后流量误差不超过设定流量的±2%。

5.11.3 气温测量结果检查。每季度对仪器测量的气温进行检查，仪器显示温度与实测温度的误差应在±2℃范围内，当仪器显示温度与实测温度误差超过±2℃时，应对温度进行校准。

5.11.4 气压测量结果检查。每季度对仪器测量的气压进行检查，仪器显示气压与实测气压误差应在±1 kPa范围内，当仪器显示气压与实测气压的误差超过±1 kPa时，应对气压进行校准。

5.11.5 配备外置校准膜的β射线法仪器每半年进行一次校准膜片检查，校准膜片的检查可在更换纸带时进行。检查结果与校准膜片的标称值误差应在±2%范围内。

5.11.6 仪器内部的气体湿度传感器应每半年检查一次，仪器读数与标准湿度计读数的误差应在±4%范围内，超过±4%时应进行校准。

5.11.7 仪器的运行维护参照相关规范执行。

5.12 注意事项

引用《环境空气 颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）5.3.3 β射线源安全。即：使用的β射线源应符合放射性安全标准。

5.13 附录

附录 A 内容引自 ISO 10473：2000 中 4.1.3。

附录 B 内容为检出限测定方法。

《环境空气 颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）未给出检出限的性能指标。本标准检出限及测定下限参考了《环境空气 气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013）的要求：待仪器稳定后，通入零空气，每 2 min 读取该时间段的平均值记为 1 个数据，共获取至少 25 个数据，计算所得数据的标准偏差 S₀，即为该仪器的零点噪声。同时参考了 EPA 《St. Louis – Midwest Fine Particulate Matter Supersite》QUALITY ASSURANCE FINAL REPORT 中颗粒物检出限测定方法：安装高效过滤器，定期测定，以 3 倍标准偏差作为检出限。

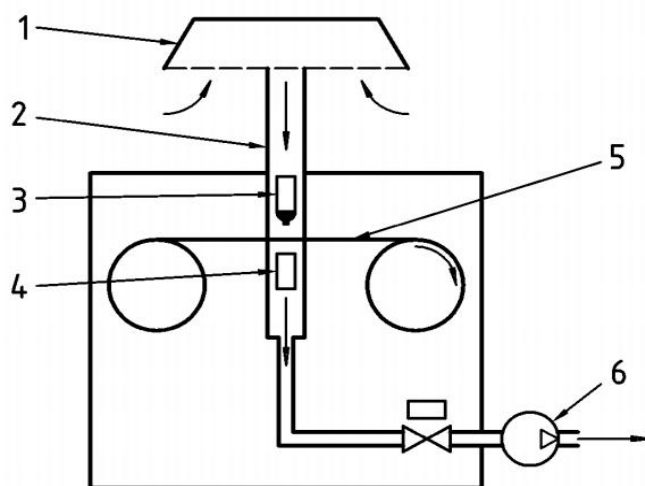
本方法参照 HJ 654 的方法，以标准偏差的 2 倍作为检出限。

本方法检出限确定方法如下：取下颗粒物切割器，安装高效空气过滤器。仪器运行稳定后，以 1 小时间隔读取 25 个小时平均值数据，计算标准偏差，以标准偏差的 2 倍，作为方法检出限，检出限的 4 倍作为测定下限。

附录 A

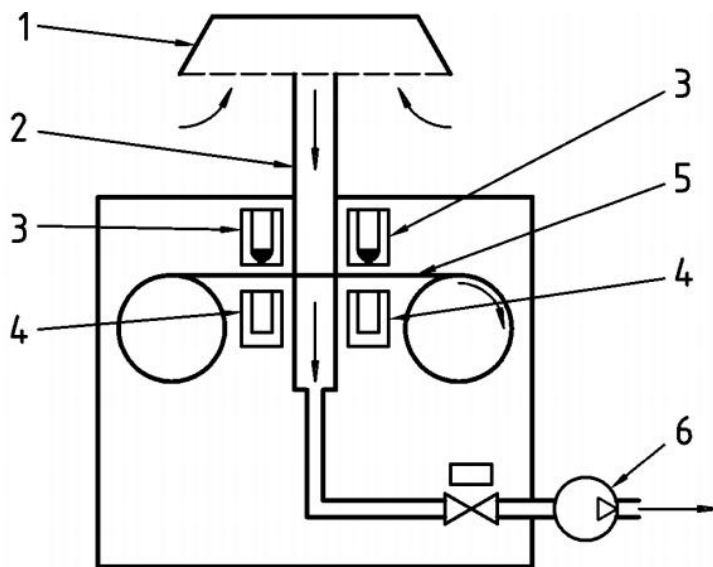
(资料性附录)

不同类型颗粒物仪器系统组成示意图



1—切割器；2—进样管；3— β 射线仪发射单元；4— β 射线接收单元；5—滤膜；6—泵

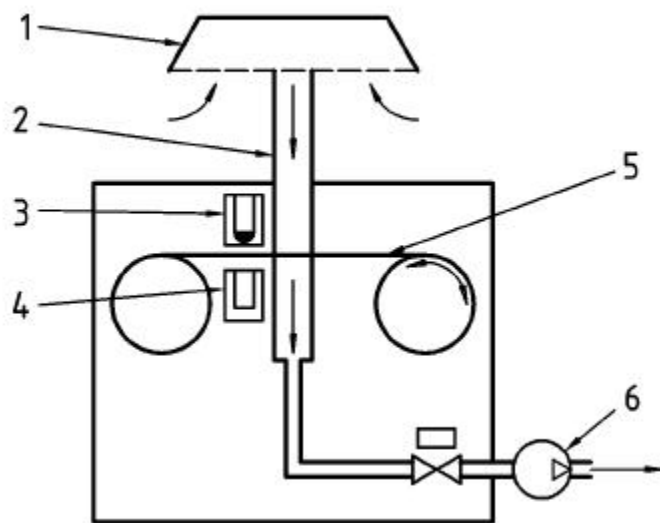
图 1 同时采样测量单 β 射线仪器



1—切割器；2—进样管；3— β 射线发射单元；4— β 射线仪器接收单元；5—滤膜；6—泵

注：空白滤膜通过第一个 β 射线监测系统测定后，滤膜穿过采样区域。采样完毕后，使用第二个 β 射线监测系统对滤膜进行测量，滤膜运行具有单向性。

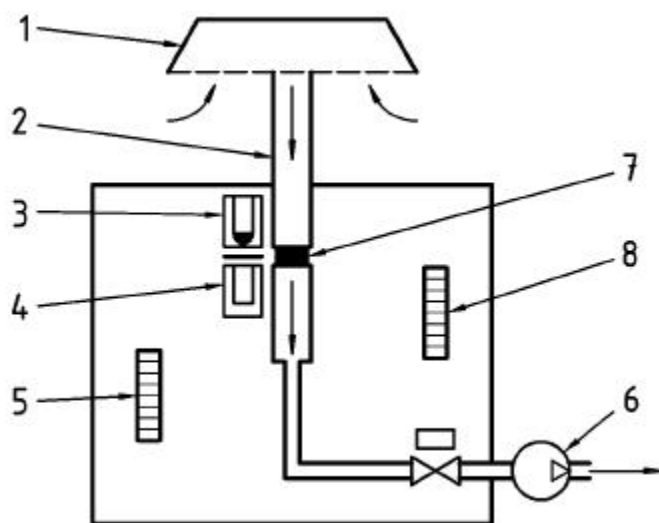
图 2 顺序采样测量双 β 射线仪器



1—切割器；2—进样管；3— β 射线发射单元；4— β 射线接收单元；5—滤膜；6—泵

注：采样前对滤膜的空白值进行测量。将滤膜放于采样系统，采样结束后，使用 β 射线测量系统进行测量，滤膜运行具有双向性。

图3 顺序采样测量单 β 射线仪器



1—切割器；2—进样管；3— β 射线监测系统发射单元；

4— β 射线监测系统接收单元；5—空白滤膜；6—泵；7—采样过程；8—采样滤膜

注：仪器不含齿轮，滤膜由合适的支架组件支撑。滤膜可以在 β 射线监测系统和采样区域移动，以此对相同滤膜进行测量，空白滤膜和采样后滤膜放置在载体中。

图4 顺序采样测量单 β 射线单滤膜仪器

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证单位和人员

由于自动监测子站已遍布全国各地，所以选择典型子站进行方法验证。方法验证单位应选择有资质的实验室，实验室人员应具有仪器的使用和维护经验。

目前国产仪器的性能指标与进口仪器基本一致，都在中国环境监测总站发布的环境空气自动监测系统认证检测合格产品名录中，仪器的性能指标不低于国外产品，由于国产仪器使用较少，因此未选取国产仪器进行方法验证。

6.1.2 验证样品

由各实验室采用不同校准膜片进行方法验证。

6.1.3 方法检出限、测定下限、精密度和准确度测试

各实验室按照 5.10 的内容进行方法检出限、测定下限、精密度和准确度测试。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备试验用品，与验证单位确定验证时间。参加验证的操作人员均熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。六家验证实验室依据 6.1 验证方案进行检出限、精密度、准确度验证实验，同时进行了与重量法比对的相关实验。

《方法验证报告》见附件。

6.3 方法验证结论

6.3.1 方法检出限和测定下限

六家实验室对方法的检出限进行了验证，结果在 $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，实况检出限最大值为 $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，按照标况状态换算为 $0.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。因为目前市场上所有颗粒物仪器数据均为实况数据，考虑到数据延续性，本方法检出限规定以实况检出限为方法检出限，依据《环境空气质量评价技术规范》（HJ 663-2013）表 3 污染物的浓度单位和保留小数位数规定，颗粒物保留小数位数为 0，因此本方法检出限规定为 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。按照 HJ 168-2010 的规定，方法的测定下限为 4 倍方法检出限，因此将方法的测定下限为 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6.3.2 方法精密度

六家实验室对两种不同浓度校准膜片分别进行了6次测定，相对标准偏差为0.1%~2.1%。

6.3.3 方法准确度

六家实验室对不同浓度校准膜片分别进行了6次测定，相对误差为0.2%~1.4%。

6.3.4 重量法比对

六家实验室与重量法比对， r 值0.98~0.99，相对偏差0~18%之间。

方法具有良好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

本标准原标题为《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀自动采样—连续自动分析方法》，在2011年9月标准开题论证会上改为《环境空气 颗粒物的测定 β射线法》。

8 参考文献

- [1]WHO. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen (Global Update 2005).
- [2] US EPA. Air quality criteria for particulate matter (Volume I),2004.
- [3] 中国工程院,原环境保护部.中国环境宏观战略研究环境要素保护战略卷(上).北京,中国环境科学出版社, 2011:254-255.
- [4] 原环境保护部科技标准司.城市空气污染指数(API)改进和完善研究. 2011.
- [5] US EPA. Air quality criteria for particulate matter (Volume II).
- [6] 2004US EPA National ambient air quality standards for particulate matter; final rule,2006.
- [7] GB 3095-2012, 《环境空气质量标准》[S].
- [8] World Health Organization. Air quality guidelines-global update 2005[R]. Bonn:WHO Regional Office for Europe, 2005:9-19.
- [9] MS EPA. National ambient air quality standards (NAAQS)
- [10] European Commission. Air quality standards
- [11] Ministry of the Environment Government of Japan. Environmental quality standards in Japan: air quality
- [12] Government of Canada. National ambient air quality objectives(NAAQOs)
- [13] HJ 618-2011, 环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定-重量法[S].
- [14] HJ 93-2013, 环境空气颗粒物(PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 采样器技术要求及检测方法[S].
- [15] HJ 653-2013, 环境空气颗粒物(PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统技术要求及检测方法[S].
- [16] HJ 655-2013, 环境空气颗粒物(PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统安装和验收技术规范[S].
- [17] HJ 168-2010, 环境监测 分析方法标准制修订技术导则 [S] .
- [18] ISO 10473:2000(E), Ambient air – Measurement of the mass of particulate matter on a filter medium –Beta-ray absorption method [S] .
- [19] EPA 《St. Louis – Midwest Fine Particulate Matter Supersite》 QUALITY ASSURANCE FINAL REPORT》 .

附一

方法验证报告

方法名称：环境空气 颗粒物的测定 β 射线法

项目主编单位：大连市环境监测中心

验证单位：广州市环境监测中心站、哈尔滨市环境监测中心站、
辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、
抚顺市环境监测中心站、营口市环境监测中心站

项目负责人及职称：邢巍巍 工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街 58 号电话：0411-84671505

报告编写人及职称：邢巍巍 工程师

报告日期：2017 年 1 月 19 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，本方法组织六家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为广州市环境监测中心站，实验室 2 为哈尔滨市环境监测中心站，实验室 3 为辽宁省环境监测实验中心，实验室 4 为沈阳市环境监测中心站，实验室 5 为抚顺市环境监测中心站，实验室 6 为营口市环境监测中心站。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1~附表 2 为方法验证实验室基本情况。

附表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年限	所在单位名称
梁永健	男	32	高级工程师	测控技术	10	广州市环境监测中心站
李雷	男	35	工程师	分析化学	9	哈尔滨市环境监测中心站
祖彪	男	34	工程师	环境工程	8	辽宁省环境监测实验中心
梁云龙	男	35	助理工程师	网络工程	10	辽宁省环境监测实验中心
杜毅明	男	35	工程师	大气科学	12	沈阳市环境监测中心站
闫家鹏	男	44	高级工程师	环境工程	21	抚顺市环境监测中心站
王超	男	33	工程师	电子信息工程	9	抚顺市环境监测中心站
杨薇薇	女	35	工程师	分析化学	9	营口市环境监测中心站

附表 2 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	方法验证单位名称
赛默飞颗粒物仪器	5030	E-1410	良好	广州市环境监测中心站
青岛众瑞通道颗粒物采样器	ZR-3930D	15100297	良好	
分析天平	BSA224S-CW	23991467	分析天平	
赛默飞颗粒物仪器	5030	E-1374	良好	哈尔滨市环境监测中心站
颗粒物采样器	2000i	9700259	良好	
分析天平	BSA224S-CW	23512585	分析天平	
赛默飞颗粒物仪器	5030	CM1205	良好	辽宁省环境监测实验中心
百特颗粒物采样器	BTPM-HS	9700259	良好	
分析天平	梅特勒 E204E	200103	良好	
赛默飞颗粒物仪器	5030	CM0138	良好	沈阳市环境监测中心站
颗粒物采样器	1108A	1604086	良好	

分析天平	AL104	268901	良好	抚顺市环境监测中心站
赛默飞颗粒物仪器	5030i	CM13341005	良好	
赛默飞颗粒物采样器	2000i	203341303	良好	
分析天平	E204E	3131256	良好	营口市环境监测中心
赛默飞颗粒物仪器	5030	E-1476	良好	
颗粒物采样器	Intertek	6543259	良好	
分析天平	BSA224S-CW	23991467	良好	

1.2 方法的检出限数据

将颗粒物切割器取下，安装高效过滤器，运行稳定后进行测试。以1小时为间隔读取25个小时平均值数据，计算标准偏差，以标准偏差的2倍，作为方法的检出限。最终的方法检出限以各验证实验室所得数据的最高值计算。以4倍方法检出限为方法的测定下限。

六家实验室测定的检出限原始数据见附表3。

1.3 方法精密度

以一组标准膜片对仪器进行校准后，对另外一组标准膜片进行测定，对测定结果剔除离群值后将各自平行测定6组的结果，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

六家实验室测定的方法精密度原始数据见附表4。

1.4 方法准确度

对一组标准膜片进行测定，取测定结果剔除离群值后将各自平行测定6组的结果，计算平均值、误差、相对误差。

六家实验室测定的方法精密度原始数据见附表5。

1.5 与重量法比对

按照《国家环境监测网环境空气颗粒物（PM₁₀、PM_{2.5}）自动监测手工比对核查技术规范（试行）》，取不低于5对有效数据对儿。

六家实验室测定的方法精密度原始数据见附表6。

附表3 方法检出限、测定下限测试数据表

单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

平行测定次数	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
测试日期	11.23-11.24	11.9-11.10	11.14-15	12.14-12.15	10.26-10.27	11.1-11.2
温度($^{\circ}\text{C}$)	14.6	-6.9	-6.6	-15.7	4.3	2.7
压强(kPa)	101.3	100.4	101.5	102.3	101.8	102.5
1	-0.8	2	0	-0.1	2	1
2	-1.1	2	0	0.0	2	1
3	-0.6	2	0	0.2	1	1
4	-0.4	1	0	0.3	1	0
5	-0.3	1	0	-0.1	1	1
6	-0.3	1	0	0.2	1	1
7	-0.3	1	0	-0.2	1	1
8	-0.1	1	0	0.3	1	0
9	-0.3	1	0	0.5	0	1
10	-0.2	1	0	0.3	1	1
11	-0.2	2	0	0.1	0	2
12	-0.2	1	0	-0.2	1	1
13	-0.3	1	0	0.2	1	1
14	-0.2	1	0	0.4	1	1
15	-0.3	1	0	0.2	1	1
16	-0.3	1	0	-0.2	1	1
17	-0.2	1	0	-0.1	1	1
18	-0.4	0	0	0.0	1	0
19	-0.3	1	0	0.2	1	1
20	-0.2	1	0	0.1	1	1
21	-0.3	1	0	-0.1	1	1
22	-0.4	1	0	0.3	1	1
23	-0.4	2	0	0.2	1	2
24	-0.3	1	0	0.1	1	1
25	-0.7	1	0	-0.1	1	1
平均值	-0.4	1.2	0	0.1	1	1
标准偏差 S	0.22	0.46	0	0.20	0.41	0.44
检出限 R	0.44	0.92	0	0.40	0.82	0.88
测定下限 4R	2	4	0	2	4	4

附表 4 方法的精密度测试数据

单位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

平行测定 次数	实验室 1		实验室 2		实验室 3		实验室 4		实验室 5		实验室 6	
	编号 5516		编号 2791		编号 4294		编号 5053		编号 5761		编号 5291	
标准膜片	1211	1468	1269	2569	1295	2546	1345	2469	1161	2497	1148	2590
1	1205	1496	1251	2554	1230	2545	1314	2469	1181	2477	1158	2573
2	1220	1499	1248	2531	1298	2540	1320	2480	1176	2534	1152	2570
3	1217	1497	1260	2546	1293	2541	1300	2495	1158	2544	1140	2614
4	1224	1490	1242	2533	1295	2545	1298	2463	1169	2472	1145	2582
5	1222	1491	1249	2568	1293	2545	1287	2478	1173	2521	1139	2621
6	1227	1483	1262	2539	1297	2543	1290	2481	1172	2516	1143	2616
平均值	1219	1493	1252	2545	1284	2543	1301	2478	1172	2511	1146	2596
标准偏差	7.73	5.89	7.61	14.0	26.7	2.22	11.9	10.1	7.83	29.7	6.83	21.4
相对标准 偏差 (%)	0.6	0.4	0.6	0.6	2.1	0.1	0.9	0.4	0.7	1.2	0.6	0.8

附表 5 方法的准确度测试数据

单位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

平行测定次数	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
	编号 5516	编号 2791	编号 4294	编号 5053	编号 5761	编号 5291
标准膜片	1211	1269	1295	2469	2497	2590
1	1205	1251	1230	2469	2477	2573
2	1220	1248	1298	2480	2534	2570
3	1217	1260	1293	2495	2544	2614
4	1224	1242	1295	2463	2472	2582
5	1222	1249	1293	2478	2521	2621
6	1227	1262	1297	2481	2516	2616
平均值	1219	1252	1284	2478	2511	2596
误差	8	17	11	9	14	6
相对误差 (%)	0.7	1.4	0.9	0.4	0.6	0.2

附表 6 参比方法比对测试数据汇总

单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

序号	指标	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
1	手工监测结果	13	72	46	45	19	76
	自动监测结果	10	79	47	39	17	69
	相对偏差 (%)	13	4.6	1.1	7.1	5.6	4.8
2	手工监测结果	13	48	66	37	50	162
	自动监测结果	9	52	71	33	47	150
	相对偏差 (%)	18	4.0	3.6	5.7	3.1	3.8
3	手工监测结果	6	51	57	73	66	154
	自动监测结果	8	58	58	64	65	164
	相对偏差 (%)	14	6.4	0.9	6.6	0.8	3.1
4	手工监测结果	27	70	56	98	92	352
	自动监测结果	24	78	56	77	92	373
	相对偏差 (%)	5.9	5.4	0.0	12	0.0	2.9
5	手工监测结果	49	32	127	82	87	134
	自动监测结果	43	41	125	75	85	146
	相对偏差 (%)	6.5	12	0.8	4.5	1.2	4.3
6	手工监测结果	46	25	108	109	42	123
	自动监测结果	41	33	110	100	40	134
	相对偏差 (%)	5.7	14	0.9	4.3	2.4	4.3
相关系数		0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99

2 方法验证数据汇总

2.1 方法的检出限和测定下限汇总

附表 7 方法检出限、测定下限汇总表

单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

实验室号	检出限	测定下限
1	0.5	2
2	1.0	4
3	0	0
4	0.4	2
5	0.9	4
6	0.9	4

2.2 方法精密度数据汇总

附表 8 方法精密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

平行测定 次数	实验室 1		实验室 2		实验室 3		实验室 4		实验室 5		实验室 6	
	编号 5516		编号 2791		编号 4294		编号 5053		编号 5761		编号 5291	
标准膜片	1211	1468	1269	2569	1295	2546	1345	2469	1161	2497	1148	2590
平均值	1219	1493	1252	2545	1284	2543	1301	2478	1172	2511	1146	2596
标准偏差	7.73	5.89	7.61	14.0	26.7	2.22	11.9	10.1	7.83	29.7	6.83	21.4
相对标准偏差 (%)	0.6	0.4	0.6	0.6	2.1	0.1	0.9	0.4	0.7	1.2	0.6	0.8

2.3 方法准确度数据汇总

附表 9 方法准确度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

平行测定次数	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
	编号 5516	编号 2791	编号 4294	编号 5053	编号 5761	编号 5291

标准膜片	1211	1269	1295	2469	2497	2590
平均值	1219	1252	1284	2478	2511	2596
误差	8	17	11	9	14	6
相对误差 (%)	0.7	1.4	0.9	0.4	0.6	0.2

3 方法验证结论

共六家实验室参加了方法验证工作，方法具有良好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

3.1 方法检出限和测定下限

六家实验室对方法的检出限进行了验证，结果在 $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，实况检出限最大值为 $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，按照标况状态换算为 $0.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。因为目前市场上所有颗粒物仪器数据均为实况数据，考虑到数据延续性，本方法检出限规定以实况检出限为方法检出限，依据《环境空气质量评价技术规范》（HJ 663-2013）表 3 污染物的浓度单位和保留小数位数规定，颗粒物保留小数位数为 0，因此本方法检出限规定为 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。按照 HJ 168-2010 的规定，方法的测定下限为 4 倍方法检出限，因此将方法的测定下限为 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

3.2 方法精密度

六家实验室分别对不同标准膜片分别进行了 6 次测定，相对标准偏差为 0.1%~2.1%。

3.3 方法准确度

六家实验室分别对不同标准膜片分别进行了 6 次测定，相对误差为 0.2%~1.4%。

3.4 重量法比对

六家实验室与重量法比对，R 值 0.98~0.99，相对偏差 0%~18%之间。