

附件 5

《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法  
(征求意见稿)》编制说明

《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》标准编制组

二〇二〇年九月

项目名称：环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法

项目统一编号：2018-2

承担单位：中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心、青海省环境监测中心站和广州市环境监测中心站

编制组主要成员：张杨、钟琪、王强、李铭煊、薛瑞、景宽、侯冬利、  
窦筱艳、高海鹏、裴成磊

标准所技术管理负责人：顾闫悦、郭敏

生态环境监测司质管处项目负责人：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 标准制修订的必要性分析.....	3
2.1 环境空气总悬浮颗粒物污染的环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	5
2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	6
3 国内外相关监测方法标准研究.....	7
3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准研究.....	7
3.2 国内相关标准研究.....	11
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	12
4.1 标准修订的基本原则.....	12
4.2 标准制订的技术路线.....	13
5 方法研究报告.....	14
5.1 适用范围.....	18
5.2 规范性引用文件.....	20
5.3 术语和定义.....	21
5.4 方法原理.....	21
5.5 试剂和材料.....	21
5.6 仪器和设备.....	22
5.7 样品.....	24
5.8 分析步骤.....	28
5.9 结果计算与表示.....	33
5.10 精密度.....	33
5.11 质量控制和质量保证.....	34
6 方法验证.....	35
6.1 方法验证方案.....	35
6.2 方法验证过程.....	37
7 与开题报告的差异说明.....	37
8 标准实施建议.....	38
9 标准开题论证情况.....	38
10 参考文献.....	38
附一 方法验证报告.....	41

# 《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法（征求意见稿）》 编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

根据生态环境部《关于开展2018年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2018〕225号），按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）的有关要求，生态环境部下发了修订《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法（GB/T 15432-1995）》项目计划，项目的统一编号为2018-2。

标准的修订由中国环境监测总站牵头，合作单位北京市生态环境监测中心（原“北京市环境保护监测中心”）、河北省生态环境监测中心（原“河北省环境监测中心”）、青海省环境监测中心站和广州市环境监测中心站。方法验证单位为北京鹏宇昌亚环保科技有限公司（北京地区）、河北省廊坊市环境监测中心站（河北地区）、西宁市环境监测站（西宁地区）、青岛崂山应用技术研究所和青岛容广电子有限公司（青岛地区，其中崂山应用研究所负责该地区的采样，青岛容广负责该地区的称量）、武汉天虹仪器仪表有限公司（武汉地区）、深圳市环境监测中心站（广东地区）。

### 1.2 工作过程

#### （1）成立标准编制小组

2018年6月承担了“环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法（GB/T 15432-1995）”标准的修订工作。接到该标准修订工作任务后，立即组织合作单位北京市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心、青海省环境监测中心站和广州市环境监测中心站成立了标准编制组，召开了标准修订内部工作启动会。

#### （2）查询国内外相关标准和文献资料

2018年6月-11月查询国内外相关TSP监测标准和文献资料。结合现行的PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>监测方法标准、各类采样器、滤膜等标准和技术规范，综合分析相关资料。调研国内外TSP采样器、滤膜保存和处理以及称量分析等仪器设备的技术现状和环境监测使用要求。结合当前我国的环境监测和管理要求，仔细分析现行总悬浮颗粒物监测分析方法标准存在的问题，

提出相应的解决方案。通过对总悬浮颗粒物的应用研究及需求情况进行了广泛的调研，并进行了分类、归纳和总结，在此基础上完成了开题报告和标准草案。

### （3）完成标准草案和编制说明

2018年11月1日，中国环境监测总站科技处组织召开中国环境监测总站内部的专家审议会，专家们详细听取了该标准的技术路线、主要研究内容、开题报告和标准（草案）内容，认为该标准修订的技术路线可行。

### （4）开题论证，确定标准制订的技术路线

2018年12月27日，生态环境部监测司和环境标准研究所在湖北大厦组织召开了开题论证会，与会专家通过质询、讨论，认为本标准定位准确，适用范围合理，主要内容及编制标准的技术路线可行，同时提出具体修改意见。论证意见主要有：

- 1、样品分析中滤膜的两次称量偏差需经验证后，重新确定；
- 2、综合考虑我国不同区域气候条件，确定方法的适用性和方法指标；
- 3、适用范围中增加“适用于无组织排放总悬浮颗粒物手工监测”。

### （5）开展实验研究工作，组织方法验证

2019年1月，课题组进一步研究TSP采样、样品保存、处理、称量以及结果计算等各个环节的技术内容，对方法各项技术参数和条件进行优化设计，确定标准方法具体的技术细节及检出限、称量偏差等方法性指标，完善方法质控措施要求，在此基础上完善了标准草案和研究报告。

考虑颗粒物监测没有标准物质且其浓度情况具有区域代表性，因此，在开展验证实验前，选取国内典型的有代表性的区域，如重点关注地区（京津冀地区）、TSP污染较高地区（西北地区）、TSP污染较轻背景地区（华南地区），以及不同气候条件。同时对各个验证实验室的监测能力、设备水平进行充分了解，并编制了详细的验证实验方案。

2019年6月，在验证实验的基础上，编制标准征求意见稿、编制说明和方法验证报告。

### （6）编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

标准编制组于2019年7月编制完成并提交标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告。2019年8月14日，中国环境监测总站科技处组织召开标准征求意见稿的内部审议会，专家们详细听取了该标准的内容和修订情况，并对标准中的重点难点问题进行讨论，形成以下意见：

- 1、方法验证中的测试样品为实际的环境大气中的总悬浮颗粒物，且没有标准物质。因此，本标准只给出实验室内的精密度，无需给出实验室间的精密度和准确度；

- 2、 “结果计算与表示”中建议针对环境空气和无组织排放分别给出浓度计算公式；
- 3、 对于采样后滤膜无效性判断，应详细说明无效的情况；
- 4、 给出滤膜的平衡温湿度条件中的参考温度值为 20℃。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 环境空气总悬浮颗粒物污染的环境危害

环境空气总悬浮颗粒物（Total Suspended Particle, TSP）指能悬浮在空气中，空气动力学当量直径 $\leq 100\ \mu\text{m}$ 的颗粒物，它是大气质量评价中的一个重要的污染指标。

颗粒物在大气中的作用取决于其物理和化学性质。物理性质包括颗粒物的质量浓度、数量浓度、单个颗粒大小和形貌、粒度分布、表面积及体积、显微形貌、颗粒的聚集特性等以及颗粒物的吸附性、吸湿性以及光的吸收和散射性等；化学性质包括颗粒物元素组成、无机和有机化学组分及分布、化学成分的可溶性、颗粒物表面非均相反应及矿物组成等。

颗粒物浓度及粒子谱的变化，受当地悬浮物排放流的影响，还受到各种大气物理因素的制约。同一个地区，在某种特定的天气条件下，环境空气总悬浮颗粒物的含量可以是常规天气的数倍，甚至达一个数量级的变化。在诸如气压、湿度、温度等物理因素中，我们认为大气热物理现象是环境空气总悬浮颗粒物浓度变化的一个重要因素。在冷空气过境时，大气的对流方式是比较复杂的，冷热空气的密度差造成了冷空气过境时北来的寒流紧贴地面向南方移动。由于在冷空气过境前地面的温度比较高，使冷空气过境时，垂直于地面的温度场形成特殊的分布形式。随着冷空气前锋的向前推移，地面的温度不断下降，地面与冷空气中心区的温度梯度开始减小，原来悬浮在空中的微粒受重力作用开始下沉，这样导致近地面的悬浮物浓度曾一度达到最大值，大粒子浓度的百分比也达最大值。待冷空气前锋移过后，大气属冷高压控制的稳定天气，大气中温度场的分布又属正常，地面发生的尘埃又可以随着上升的气流携至高空。这就是我们测到的冷空气过境后，环境空气总悬浮颗粒物浓度明显降低，以及粒子谱也恢复正常的原因。

颗粒物的质量和数量能使我们了解究竟人们吸入多少颗粒物会让人感到不适；颗粒的大小决定其进入人体的位置，直径小于  $2.5\ \mu\text{m}$  的颗粒能够进入人体肺部的气体交换系统，颗粒越细，其比表面积也越大，会吸附更多有害物质。颗粒的大小在几个数量级上变化，要有效地表征颗粒物，就必须用不同粒度分布函数去描述数量和质量浓度，即需要定义颗粒物的表面积和体积的粒度分布。事实上，颗粒物所有的物理化学性质都与粒径有关，所以大气颗

颗粒物粒度的时空分布规律也一直是人们注意的焦点。不同的地区由于污染源的不同，其环境空气总悬浮颗粒物粒度分布规律也各异，同时其  $PM_{2.5}$  在  $PM_{10}$  中所占的比例也不同。大气颗粒物的化学成分分析是 20 世纪 60 年代至今做得最多的研究之一，目前已知的  $PM_{10}$  的化学成分包括无机成分、有机成分、微量重金属元素、碳元素等。不同化学组分的颗粒物对气候、健康和大气能见度的影响亦不相同，这些影响还与化学成分在颗粒物内部和表面存在状态有关。此外，不同来源的颗粒物，其化学组成亦有不同，因此颗粒物的化学组成可用于来进行颗粒物的来源分析。

颗粒物的来源分为自然来源及人为来源。人为来源又包括工业源及非工业源；工业源由工业燃料燃烧、工业窑炉及生产性粉尘（包括冶金、建材、机械制造、建筑业等产出的粉尘）组成；非工业源为二次扬尘及民用燃料燃烧所产生的粉尘。由于不同地方颗粒物的来源及形成条件不同，其化学组成和物理化学性质差异较大。在我国甘肃、新疆、陕西、山西的大部分地区，河南、吉林、青海、宁夏、内蒙古、山东、四川、河北、辽宁的部分地区，总悬浮颗粒物污染较为严重。

颗粒物中粒径大于  $10\ \mu m$  的物质，几乎都可被鼻腔和咽喉所捕集，不进入肺泡，对人体危害较小。而  $10\ \mu m$  以下的浮游状颗粒物（又称“飘尘”或“可吸入颗粒物”），一般可以在大气中飘浮几小时乃至几年，对人体危害最大。飘尘可经过呼吸道，直接进入支气管，并沉积于肺泡，对肺的气体交换功能造成影响。据研究表明，长年接触颗粒物浓度高于  $0.2\ \mu g/m^3$  的空气，胸闷、哮喘、支气管炎等呼吸疾病的发病率明显增加，甚至还会引起心血管病症。另外，颗粒物中还有大量的污染物，对于机体同样有损害作用。如多环芳烃(PAHs)是一类对生物具有致癌、致畸和致突变作用的半挥发性有机物，对于环境和人体的危害最大，而国内外研究人员通过对大气颗粒物的研究发现，颗粒物可以携带大量的 PAHs。

大量的科学研究表明，暴露于污染的空气可以造成长期的健康危害，影响心血管和呼吸系统功能，进而导致早逝。短时间、高剂量的空气颗粒污染物暴露显著增加因病就诊和住院人数，造成对空气污染水平变化敏感人群的早逝。欧洲空气污染暴露研究揭示，欧洲国家轻度污染暴露导致人群预期寿命缩短 8 个月，重污染城市空气暴露导致人群寿命减少 2 年。空气污染对生存环境产生显著的负面影响，如污染物直接影响植物生长，通过改变土壤和水的酸碱度、营养状况对生态系统造成间接影响。空气中颗粒污染物显著降低能见度、腐蚀建筑材料和导致气候变化。美国全国范围的流行病学数据显示， $PM_{2.5}$  的 24 h 平均浓度超过  $13\ \mu g/m^3$ ，短时间暴露导致死亡的概率为 0.47%~0.85%。美国和加拿大的研究显示，每增加  $10\ \mu g/m^3$  的  $PM_{2.5}$ ，会增加 1.2%~2.7%因心血管疾病导致的死亡和 0.8%~2.7%与呼吸疾

病相关的死亡。现有证据显示 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 剂量效应曲线没有效应浓度阈值，在 PM<sub>10</sub> 浓度为 80~100 μg/m<sup>3</sup>，PM<sub>2.5</sub> 浓度为 14.7~21 μg/m<sup>3</sup> 时，对健康的影响效应随着浓度的升高而增加。

环境空气总悬浮颗粒物对人类和动物的毒性作用可通过三个方面表现出来：

(1) 由颗粒物本身的化学和物理特性决定的内在毒性，如有毒颗粒石棉、BeO、Pb、Cd、As、Hg、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及多环芳烃等；

(2) 吸入颗粒物后对呼吸道清理机制的干扰；

(3) 由于颗粒物表面携带和吸附了有毒物质而带来的毒性，如煤烟是一种良好的吸附剂，常常会吸附像 SO<sub>2</sub> 那样的有害气体。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

环境空气总悬浮颗粒物监测是我国环境空气质量监测中的污染物指标，《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）标准中对环境空气总悬浮颗粒物的标准限值作了明确的规定。2017 年，国务院《打赢蓝天保卫战三年行动计划》明确要求“修改《环境空气质量标准》中关于监测状态的有关规定，实现与国际接轨”，并于 2018 年正式发布《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）修改单，规定颗粒物及其组分按照实际监测时的大气温度和压力开展监测。

表 1 环境空气质量标准对总悬浮颗粒物监测限值的要求

标准号	标准名称	项目	平均时间	标准限值(μg/m <sup>3</sup> )	
				一级	二级
GB 3095-2012	环境空气 质量标准	总悬浮颗粒物	年平均	80	200
			24 小时平均	120	300
注：环境空气功能区分为二类：一类为自然保护区、风景名胜区和需要特殊保护的区域；二类区为居住区、商业交通居民混合区、文化区、工业区和农村地区。一类区适用一级浓度限值，二类区适用二级浓度限值。					

《国家环境保护“十二五”规划》指出“从客观反映环境质量的需求出发，环境监测网络布局需要进一步优化，环境质量评价方法需要进一步改进。随着环境管理日趋严格及环境污染治理技术不断进步，尤其是全国大气污染源自动监测工作已全面开展，当前环境空气总悬浮颗粒物的污染已经得到有效改善。环境空气总悬浮颗粒物的准确测量仍然在一些沙尘天气频发地区（如我国西北地区）以及大气颗粒物来源解析、环境空气质量预报预警以及环境



影响评价等监测工作中不可或缺。环境空气总悬浮颗粒物手工监测方法作为参比方法，其监测结果好是判定自动监测结果是否准确的砝码，也是评价环境空气质量中环境空气总悬浮颗粒物是否达标的依据。

### 2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题

该标准 1995 年制定，从实施以来，全国环境监测工作者按照此标准开展环境空气总悬浮颗粒物监测工作，是我国开展环境空气总悬浮颗粒物监测的重要技术基础。

近年来，随着多地大气灰霾频发，环境空气颗粒物尤其是细颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）的监测管理成为环保重点工作，国家相继颁布实施了《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定 重量法》（HJ 618-2011）和《环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656-2013）。而环境空气总悬浮颗粒物监测方法标准已经实施了二十多年，标准中的监测技术、方法、仪器设备和质控措施要求等内容，随着监测技术的进步存在一定的滞后，有些已经不能满足环境监测和管理需求，与新颁布的 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 监测方法标准和技术规范存在差异。

#### 1) 标准的结构组成和质控手段滞后

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，标准的要求应符合标准中“6 标准的结构要素”的要求。该标准将样品、分析步骤、结果计算与表示、质量保证和质量控制 4 个必备要素统一为“总悬浮颗粒物含量测试”一个部分，对于监测方法的过程描述不够清晰，不符合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，与现行的环境管理和监测技术之间存在滞后。

同时随着近年来对环境空气颗粒物监测数据准确性要求不断强化，现行标准中质量控制与质量保证措施与实际需求存在较大差距，对滤膜采样、滤膜保存、滤膜处理和称量等关键环节的处置措施未有具体要求，难以保证方法的可靠性和一致性。

#### 2) 环境空气颗粒物监测管理的需求

2017 年，国务院《打赢蓝天保卫战三年行动计划》明确要求“修改《环境空气质量标准》中关于监测状态的有关规定，实现与国际接轨”，并于 2018 年正式发布《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）修改单，规定颗粒物及其组分按照实际监测时的大气温度和压力开展监测。配合《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）的修订，该标准也以修改单的形式将标准中采样体积由标况体积修改为工况体积，基本实现了总悬浮颗粒物监测浓度由标况向工况转换。但是该标准中流量校准等涉及标况向工况转换问题，若不及时修订，会产生监测误导，不能保证环境空气 TSP、PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 监测浓度的一致性。

#### 3) 材料和仪器

经过 20 多年的发展，标准中使用的仪器设备、滤膜材料等随着仪器水平的提高和材质的进步已经发生了变化。(1) 采样器：采样器采样流量控制技术提升，采样体积的计算更加智能合理准确。采样器不再只监测采样时的单点流量，而是实时监测采样瞬时流量，并根据采样流量和采样时间，每隔几分钟计算一次采样体积，并将这些采样体积叠加处理后作为该次采样的采样体积。可以直接从采样器中读取到采样体积信息，不需要手工计算。(2) 流量计：2000 年之前的流量计大多属于传统的孔口流量计，需要单独用气压表和温度计测量大气压和温度，并通过手工计算将流量与孔口流量计的压差  $\Delta H$  进行转换。近年来仪器多采用智能流量计，原理也包括差压式流量计、质量流量计等，普遍采用将大气压和温度测量功能内置，并实现流量和压差的自动换算，可直观读取瞬时流量值。流量计的发展也带来了流量校准程序的简化，并减少人为误差。(3) 滤膜材质：随着颗粒物监测工作的广泛开展及监测目的多样化，石英、特氟龙等多种材质滤膜被应用到颗粒物手工监测中。尤其在南方高温高湿情况下，质量差的玻纤滤膜采样会有很多残渣，直接影响手工监测的准确性。(4) 称量天平：随着国家大力建设生态文明建设，加强环保监测和监管，环保监测部门不断加强能力建设，硬件配置水平普遍提升。原有以千分之一为主的称量实验室水平大大改善，省市级监测站均配备了十万分之一天平，部分较强的监测站具备百万分之一称量能力。

因此，为深入贯彻《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)，进一步改善环境空气质量，总悬浮颗粒物作为环境空气质量监测中的一项重要指标，修订其科学准确的监测方法是环境保护工作的必然需要。通过修订该监测标准分析方法，将进一步保证环境空气总悬浮颗粒物监测数据的准确可靠，同时确保大气颗粒物监测中 TSP、PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 监测数据和方法的科学可比，为环境空气质量评价、颗粒物来源解析以及空气质量预报预警等环保重点工作提供有力的技术支撑。

### 3 国内外相关监测方法标准研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

##### 3.1.1 美国

20 世纪 50 年代工业国家爆发的空气污染事件对健康、生态环境和经济造成的严重影响，促使美国政府开始研究空气污染问题并着手建立空气质量管理系统。美国政府于 1955 年出台了空气污染控制行动计划，开始为地方和州政府提供研究和培训经费；1963 年又制订了《清洁空气行动计划》，并于 1967 年颁布了《空气质量行动计划》，1971 年 4 月美国颁

布了第一个颗粒物环境质量标准。采用总悬浮颗粒物作为颗粒物标志物，其一级标准的日均浓度为  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，且规定每年超标浓度不得超过一次，年均浓度  $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。TSP 浓度二级标准的日均浓度为  $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，且规定每年超标浓度不得超过一次。2013 年 3 月颁布了新修订的环境空气质量标准：1) 修订  $\text{PM}_{2.5}$  的一级质量标准年均浓度为  $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，保留二级质量标准年均浓度  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；2) 保留  $\text{PM}_{2.5}$  的一级质量标准日均浓度为  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，修订空气质量指数来对应新修订的标准浓度；3) 保留  $\text{PM}_{10}$  日均浓度，保留  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  的二级标准浓度。明确  $\text{PM}_{2.5}$  日均浓度可达到对能见度保护的要求。

美国 EPA 在开展颗粒物的监测中，已形成一套相对完整的仪器设备检测、现场性能评估的技术规范、质量保证和质量控制标准，体系健全，并且已经被广泛运用。主要包括法规 40 的 part50、part53 和 part58，对颗粒物监测过程中质量控制和质量保证提出了技术要求，对颗粒物监测仪器和采样器提出了技术指标和检测方法。同时，EPA 颁布的一系列颗粒物现场性能评估的标准操作规程，规定了手工监测中实验室和现场操作时的技术要求。与颗粒物监测有关的主要标准文件有：

**【1】US EPA Cfr40 part50--NATIONAL PRIMARY AND SECONDARY AMBIENT AIR QUALITY STANDARDS**

译文：环境空气质量标准

主要内容：该法规详细规定了美国的环境空气气态污染物、颗粒物的一级和二级质量标准，并针对气态污染物、TSP、 $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  标准分析方法做了明确的规定。其中附录 B 《Appendix B to Part 50—Reference Method for the Determination of Suspended Particulate Matter in the Atmosphere (HIGH-VOLUME METHOD)》规定了采用大流量手工采样器进行 TSP 手工重量监测的方法。附录 J 《Appendix J to Part 50—Reference Method for the Determination of Fine Particulate Matter as  $\text{PM}_{10}$  in the Atmosphere》规定了  $\text{PM}_{10}$  手工重量法监测的方法。附录 L 《Appendix L to Part 50—Reference Method for the Determination of Fine Particulate Matter as  $\text{PM}_{2.5}$  in the Atmosphere》规定了  $\text{PM}_{2.5}$  手工重量法监测的方法。手工监测重量法的原理为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的空气，使环境空气中 TSP、 $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  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 TSP、 $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  浓度，采样时长 24 h，并给出 TSP 测量范围  $2\text{--}750 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ； $\text{PM}_{10}$  测量上限值大于等于  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ； $\text{PM}_{2.5}$  的测量下限是  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测量上限值大于等于  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

**【 2 】 US EPA Cfr40 part53--AMBIENT AIR MONITORING REFERENCE AND EQUIVALENT METHODS**

译文：环境空气质量监测方法——参比和等效方法

主要内容：该法规详细规定了环境空气颗粒物监测的手工重量法为参比方法，并给出一级等效方法、二级等效方法和三级等效方法。一级和二级等效方法仍为手工方法，三级等效方法为自动监测方法。提出了自动监测仪器的主要技术指标和检测方法。

**【 3 】 US EPA: PM<sub>2.5</sub> Mass Weighing Laboratory Standard Operating Procedures for the Performance Evaluation Program**

译文：环境空气 PM<sub>2.5</sub> 手工监测方法——实验室标准操作程序

主要内容：该操作程序是对手工监测方法标准的技术补充，针对手工监测中的实验室称量部分，详细介绍了颗粒物手工监测中涉及实验室环节相关的所有程序，包括实验室的建立、维护，滤膜的处理、平衡和称量，以及采样后滤膜的运输和存储程序。实验室的建立和维护规定了恒温恒湿实验室建设的温度、湿度、面积和其他干扰要求；滤膜的处理规定了滤膜入库后进行滤膜筛查以及滤膜操作的规范；滤膜的平衡和称量详细规定了滤膜称量过程中如何确认环境条件、天平稳定以及其他不确定因素带来干扰的情况，提出标准滤膜等必要质控措施。

**【 4 】 US EPA: Field Standard Operating Procedures for the PM<sub>2.5</sub> Performance Evaluation Program**

译文：环境空气 PM<sub>2.5</sub> 手工监测方法——现场标准操作程序

主要内容：该操作程序与上述程序共同配合使用，作为手工监测方法中现场采样部分的重要技术指南，详细介绍了颗粒物手工监测中涉及现场采样环节的所有程序，包括采样前、采样设置和采样后的质量保证与质量控制，提出了滤膜的生命周期。

### 3.1.2 欧洲

欧洲大气污染的控制开展较早，早期为解决由燃煤引起的煤烟型污染问题，以英国为首的欧洲国家普遍采取了提高烟囱高度，消除低矮源和大规模使用除尘、脱硫技术的控制策略，并通过对燃煤电厂实施天然气替代等方式，改变能源结构，控制煤炭燃烧过程二氧化硫和烟尘的排放。考虑到大气污染物会导致跨界污染现象，欧盟经济委员会于 1979 年签署了大气污染远程跨界公约，目的是为了控制大气跨界污染，作为该公约的延伸，随后签订了 8 个议定书，按时间顺序分别对硫、颗粒物、氮氧化物、挥发性有机物、持久性污染物、重金属等进行排放控制或削减。

欧盟于 20 世纪 70 年代早期开始着手环境保护工作,1987 年环境保护写进了宪法条文。1980 年欧盟依据 80 号指令颁布了空气质量限值,并制订二氧化硫、悬浮颗粒物的指导值,随后相继颁布了铅、二氧化氮和臭氧的限值;1996 年颁布了空气质量框架指令和相关指令,目标是要建立对欧盟成员国空气质量进行评估和管理的统一机构;2001 年正式通过了减排指令,该指令强制性地明确了欧盟成员国对二氧化硫、氮氧化物、氨气和挥发性有机物的减排目标。世界卫生组织欧洲区办公室于 1987 年、2000 年和 2005 年相继颁布了欧洲空气质量导则,为空气颗粒污染物制订基准。

欧洲现行的环境空气质量标准和监测体系基于 2008 年欧洲议会和欧盟理事会共同颁布的欧洲环境空气质量及清洁空气指令(2008/50/EC)。该指令在空气质量标准、监测点位布设、污染物监测方法、空气质量评价与管理、清洁空气计划、信息发布、空气质量报告等方面做出了原则性的技术规定,是欧洲各国开展空气质量监测、评价、管理的指导性文件。大气颗粒物(PM,包括 PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)是欧洲环境空气质量监测和达标管理的重点之一,2008/50/EC 指令中详细规定了大气颗粒物的浓度限值、布点原则、监测方法等一系列监测管理相关内容。

欧洲的大气颗粒物质量浓度的参比监测方法(基准方法)为重量法,并针对 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>均制定了相应的方法标准,分别为 EN 12341:1998、EN14907:2005,目前这 2 项标准已由欧洲标准委员会修订归纳为一项标准(EN 12341:2014)。大气颗粒物的参比方法标准对重量法监测的原理、质量控制和质量保证措施、采样系统构成、称重设备、滤膜条件、采样和称重过程等基础内容,以及包括天平室、空白膜称重、采样时间、样品保存和输送、采样膜称重等在内的一系列技术要求做出了详细阐述和规定。

**【5】Directive 2008 /50 /EC The European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe**

译文:欧洲 2008 /50 /EC 指令

主要内容:规定了欧洲的环境空气质量标准、监测点位布设、污染物监测方法、空气质量评价与管理、清洁空气计划、信息发布、空气质量报告等。

**【6】BS EN 12341-2014 Ambient air-Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>10</sub> or PM<sub>2.5</sub> mass concentration of suspended particulate matter**

译文:环境空气颗粒物 PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>的质量浓度测量——手工重量分析法

主要内容：对重量法监测的原理、质量控制和质量保证措施、采样系统构成、称重设备、滤膜条件、采样和称重过程等基础内容，以及包括天平室、空白膜称重、采样时间、样品保存和输送、采样膜称重等在内的一系列技术要求做出了详细阐述和规定。

### 3.1.3 日本

日本环境监测和治理工作分为三个历史阶段：（1）公害对策阶段。这一阶段从上世纪60年代初期到70年代中期。日本政府于1965年成立了公害审议会开始着手解决公害问题。1967年通过了《公害对策基本法》，确立了政府公害对策的基本原则。到1970年，日本内阁设立的公害对策本部提出了包括《公害对策基本法》在内的14项法律交付国会讨论并一举获得通过。（2）从单纯“防止公害”到全面“环境保护”阶段。其重要标志是1972年日本政府制定的《自然环境保护法》。日本在这一时期引进了美国的环境影响评价制度，以达到防止公害和保护环境的双重目标。（3）80年代以后，日本进入了以能源环境问题为重点，解决全球环境问题的阶段。日本不同时期的环境政策也体现在其对颗粒物浓度水平的要求上：在1973年制定的悬浮颗粒物标准为小时浓度不得超过 $0.2 \text{ mg/m}^3$ ，并且日均浓度不得超过 $0.1 \text{ mg/m}^3$ ；2009年制定的 $\text{PM}_{2.5}$ 标准为年平均值不得超过 $15 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ ，这相当于世界卫生组织《空气质量准则》第三阶段的水平。

日本在颗粒物监测方面，主要参考EPA的经验，以手工监测方法为基础，建立标准分析方法，相关的标准JIS Z8814。详细描述了颗粒物的测定过程和分析方法，从采样前准备、采样、称重、校准等详细过程。方法原理与美国、欧洲相同，在称量温湿度控制指标为温度（ $18\sim 22$ ） $^{\circ}\text{C}$ ，湿度为（ $45\sim 55$ ）%RH。

## 3.2 国内相关标准研究

我国环境空气颗粒物监测工作同样经历了由大颗粒监测向细颗粒物监测的发展过程。1995年，制定了关于总悬浮颗粒物的手工监测标准《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》（GB/T 15432-1995）。2007年，修订完成总悬浮颗粒物采样器的技术要求《总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法》（HJ/T 374-2007）。2012年雾霾频发后，全面开展颗粒物多粒径的监测工作，逐步将颗粒物监测的重心转向细颗粒物监测，制定了 $\text{PM}_{10}$ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 手工监测重量法标准《环境空气  $\text{PM}_{10}$ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的测定 重量法》（HJ 618-2011）、《环境空气颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656-2013）和采样器技术要求《环境空气颗粒物（ $\text{PM}_{10}$ 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）采样器技术要求及检测方法》（HJ 93-2013）。

【1】《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》（GB/T 15432-1995）：采用重量方法，它的原理将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  $\mu\text{m}$  的悬浮颗粒物，被截留在以恒重的滤膜上，根据采样前、后滤膜重量之差及采样体积，计算总悬浮颗粒物的浓度，方法的检出限为  $0.001 \text{ mg/m}^3$ 。

【2】《工作场所空气中粉尘测定 第1部分：总粉尘浓度》（GBZ/T 192.1-2007）：同 GB/T 15432-1995 的重量法，适用于工业场所空气中总粉尘浓度的测定。

【3】《环境空气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  的测定 重量法》（HJ 618-2011）：主要适用于环境空气中  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  浓度的手工测定。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，使环境空气中的总悬浮颗粒物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，计算总悬浮颗粒物的浓度。检出限为  $0.010 \text{ mg/m}^3$ （以检定分度值为  $0.01 \text{ mg}$ ，样品负载量为  $1.0 \text{ mg}$ ，采集  $108 \text{ m}^3$  空气样品计）。

【4】《总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法》（HJ/T 374-2007）：对大流量和中流量两类总悬浮颗粒物采样器的技术要求及检测方法。提出采样器结构、采样口抽气速度及精度、采样器抽气调节性能和无故障运行时间等指标。

【5】HJ 656-2013 同 GB/T 15432-1995 的重量法，规定环境空气颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）手工监测方法（重量法）的采样、分析、数据处理、质量控制和质量保证等方面的技术要求。方法原理与 HJ 618 相同，针对采样和称量环节提出更详细的操作程序和质控措施。

【6】HJ 93-2013，规定了大流量、中流量和小流量三类颗粒物（ $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$ ）采样器的技术要求、性能指标和检测方法。

我国颗粒物手工监测重量法标准已经形成了全国的体系，从 TSP、 $\text{PM}_{10}$  到  $\text{PM}_{2.5}$  均有详细的规范，综合以上内容，国内大部分标准方法均参照 GB/T 15432-1995 中颗粒物的重量法，因此修订 GB/T 15432-1995 中对总悬浮颗粒物的测定方法，对我国总悬浮颗粒物测量规范具有重要意义。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准修订的基本原则

本次标准修订，本着科学性、先进性和可操作性为原则，在原《环境空气总悬浮颗粒物的测定重量法》（GB/T15432-1995）基础上，根据《关于开展 2018 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2018〕225 号），按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的有关要求，体现其管理思路，将管理技术化和规范化，同时参考美国、欧盟、日本的相关标准，在我国现有标准、规范和各监测站的实际要求

的基础上，结合我国实际情况和当前世界的科学技术水平，不断深入研究和完善，修订本标准。

本标准技术要求的修订原则是：

- 1、方法的测定内容、基本要求、测定原理等需满足相关环保标准和环保工作的要求；
- 2、测定方法具有可实施性，通过标准规定的检测方法有效监测国家规定的排放标准限值，保证高准确度，满足目前环保工作的需要；
- 3、测定方法具有普遍适用性，功能完整性，适于不同领域有关该标准的检测要求。

#### 4.2 标准制订的技术路线

标准制修订严格遵守《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关要求，本标准研究的技术路线见图 1：



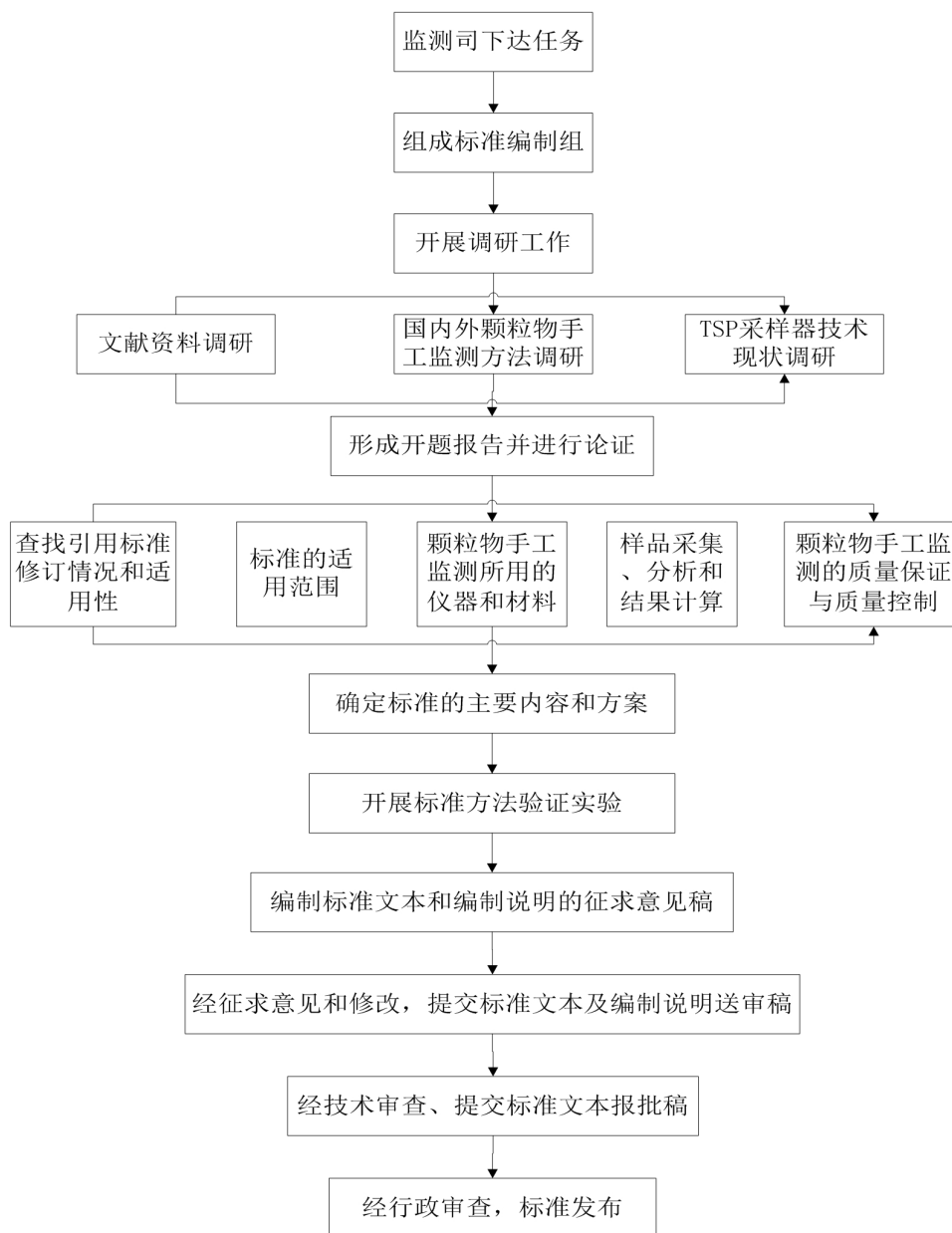


图 1 本标准研究技术路线图

## 5 方法研究报告

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，将原标准 7 部分内容修订为 11 部分内容，如表 5-1。

表 5-1 标准框架修订情况

类型	原标准框架	修订后标准框架
保留	1 主题内容和适用范围	1 适用范围
新增	/	2 规范性引用文件

类型	原标准框架	修订后标准框架
新增	/	3 术语和定义
保留	2 原理	4 方法原理
拆分	3 仪器和材料	5 试剂和材料
		6 仪器和设备
删除	4 采样器的流量校准	/
拆分	5 总悬浮颗粒物含量测定	7 样品
		8 分析步骤
		9 结果计算与表示
保留	6 测量方法的再现性	10 精密度
新增	/	11 质量保证与质量控制
保留	附录	附录

根据修订后标准框架结构，对原标准的内容进行修订、增加、删除和调整，如表 5-2。

表 5-2 标准修订的情况

内容	变更情况说明	原标准	修订后标准草案
1 适用范围	文字修订	1.1 主题内容：本标准规定个了测定总悬浮颗粒物的重量法。	1 适用范围：本标准规定了测定环境空气中总悬浮颗粒物的重量法。
	扩展适用范围	1.2 适用范围：适用于大流量或中流量总悬浮颗粒物采样器(简称采样器)进行空气中总悬浮颗粒物的测定。	1 适用范围：本标准适用于环境空气中总悬浮颗粒物浓度的手工测定，也适用于无组织排放中总悬浮颗粒物的手工测定。
	修订方法检出限	1.2 适用范围：该方法检出限为 0.001 mg/m <sup>3</sup>	1 适用范围：当采样体积为 1512 m <sup>3</sup> 、天平分辨率为 0.0001 g 时，方法检出限为 7 μg/m <sup>3</sup> ；当采样体积为 144 m <sup>3</sup> 、天平分辨率为 0.00001 g 时，方法检出限为 7 μg/m <sup>3</sup> 。
	删除测定上限的描述	1.2 适用范围 总悬浮颗粒物含量过高或雾天采样器使滤膜阻力大于 10 kPa 时，本方法不适用	/
2 规范性引用文件	新增两条引用文件	/	增加相关的引用文件
3 术语和定义	新增两条术语定义	/	3.1 总悬浮颗粒物；3.2 标准状态；3.3 实际状态
4 方法	删除，与原	2 原理	/

内容	变更情况说明	原标准	修订后标准草案
原理	理无关	滤膜经处理后, 进行组分分析。	
5 试剂和材料	扩展滤膜材质; 增加滤膜尺寸的要求	3.7 滤膜 超细玻璃纤维, 对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99%, 在气流速度为 0.45 m/s 时, 单张滤膜阻力不大于 3.5 kPa, 在同样气流速度下, 抽取经高效过滤器净化的空气 5 h, 1 cm <sup>2</sup> 滤膜失重不大于 0.012 mg。	5.1 滤膜: (1) 材质: 根据样品采集目的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、混合纤维等有机滤膜; (2) 尺寸: 200 mm × 250 mm 的方形滤膜或直径 90 mm 的圆形滤膜; (3) 滤膜阻力: 不大于 3.5 kPa; (4) 捕集效率: 对于直径为 0.3 μm 的标准粒子, 滤膜的捕集效率不低于 99%。
6 仪器和设备	更新采样器引用的标准	3.1 大流量或中流量采样器, 应按 HYQ1.1-89《总悬浮颗粒物采样器技术要求(暂行)》的规定。	6.1 采样器: 可选用大流量采样器和中流量采样器等, 其性能和技术指标应符合 HJ/T 374 的有关规定。
	删除流量计原理限制	3.2 孔口流量计	6.2 流量计: 用于对不同流量的采样器进行流量校准。大流量采样器: 量程在 0.7~1.4 m <sup>3</sup> /min 范围内, 相对误差 ±2%; 中流量采样器: 量程在 70~160 L/min 范围内, 相对误差 ±2%。
	提高天平的精度	3.11 天平 3.11.1 总悬浮颗粒物大盘天平, 用于大流量采样滤膜称量。称量范围 ≥10 g; 感量 1 mg; 再现性 ≤2 mg。3.11.2 分析天平, 用于中流量采样滤膜称量。称量范围 ≥10 g; 感量 0.1 mg; 再现性 ≤0.2 mg。	6.3 分析天平: 用于对滤膜进行称量, 不同采样器选配不同精度的分析天平。大流量采样器: 天平的分辨率不超过 0.0001 g; 中流量采样器: 天平的分辨率不超过 0.00001 g。
	保持不变	3.10 恒温恒湿箱	6.4 恒温恒湿设备(室): 设备(室)内空气温度控制(15~30)℃任意一点, 控温精度 ±1℃, 相对湿度应控制在(50±5)%RH 范围内。恒温恒湿设备(室)可连续工作。
7 样品	新增	/	7.1.1 采样前, 应对采样器的采样流量进行检查。若流量测试误差超过采样器设定流量的 ±2%, 应对采样流量进行校准。
	保持不变	5.2 安放滤膜及采样 5.2.1	7.1.2 打开采样头顶盖, 取出滤膜夹。用清洁无绒干布擦去采样头内及滤膜夹的灰尘。
	保持不变	5.2 安放滤膜及采样 5.2.2	7.1.3 将已称重的滤膜放入洁净采样夹内的滤网上, 滤膜毛面应朝向进气方向, 将滤膜牢固压紧至不漏气。安装好采样头顶盖, 按照采样器使用说明, 设置采样时间, 即启动采样。

内容	变更情况说明	原标准	修订后标准草案
	新增和调整	5.3 尘膜的平衡及称量 5.3.2 滤膜增重, 大流量滤膜不小于 100 mg, 中流量滤膜不小于 10 mg。	7.1.4 采样时长: (1) 测定颗粒物日平均浓度, 按 GB 3095 规定, 每日采样时间为 24 h; (2) 监测时, 可根据需要设置采样时长, 但采样时间不能过短, 应确保滤膜增重不小于分析天平分辨率的 100 倍。当分析天平的分辨率为 0.0001 g 时, 滤膜增重不小于 10 mg; 当分析天平的分辨率为 0.00001 g 时, 滤膜增重不小于 1 mg。
	修订采样后滤膜回收方式	5.2 安放滤膜及采样 5.2.3 样品采完后, 将滤膜对折, 放入滤膜袋中。	7.1.5 采样结束后, 打开采样头, 取出滤膜。使用大流量采样器采样时, 将有尘面两次对折, 放入滤膜盒/袋中; 使用中流量采样器采样时, 将滤膜尘面朝上, 平放入滤膜盒中。
	修订采样后滤膜检查内容	5.2 安放滤膜及采样 5.2.3 取滤膜时, 如发现滤膜损坏, 或滤膜上尘的边缘轮廓不清晰, 滤膜安装歪斜 (说明漏气), 则本次采样作废。	7.1.6 滤膜取出时, 若发现滤膜损坏, 则本次采样作废; 若滤膜上采样区域的边缘轮廓不清晰, 说明采样过程存在漏气现象, 则本次采样作废; 若滤膜上粘有飞虫、柳絮等异物, 则本次采样作废。
	新增		7.2 样品的运输
	新增	/	7.3 样品的保存
8 分析步骤	保持不变	5.1 滤膜准备 5.1.1	8.1 采样前滤膜检查
	保持不变	5.1 滤膜准备 5.1.2	8.2.1 将滤膜放在恒温恒湿箱 (室) 中平衡至少 24 h 后称量。平衡条件为: 温度取 15~30℃中任何一点 (一般设置为 20℃), 相对湿度控制在 45%~55% RH 范围内。
	保持不变	5.1 滤膜准备 5.1.2	8.2.2 记录恒温恒湿设备的平衡温度与湿度。
	删除, 重复	5.1 滤膜准备 5.1.3 称量精度	/
	新增	/	8.2.3 滤膜平衡后用分析天平对滤膜进行称量, 每个样品称量 2 次, 两次称量间隔 1 h。当天平分辨率为 0.0001 g 时, 两次重量之差小于 1 mg; 当天平分辨率为 0.00001 g 时, 两次重量之差小于 0.1 mg; 以两次称量结果的平均值作为滤膜称量值。当两次称量偏差超出以上范围时, 可将相应滤膜再平衡至少 24 h 后称量, 若两次称量偏差仍超过以上范围, 则该滤膜作废。记录滤膜的质量和编号等信息。

内容	变更情况说明	原标准	修订后标准草案
	保持不变	5.1 滤膜准备 5.1.4	8.2.4 滤膜称量后，将滤膜平放至滤膜袋或滤膜盒中，不得将滤膜弯曲或折叠，待采样。
	文字简化	5.3 尘膜的平衡及称量	8.3 采样后滤膜称量
9 结果计算与表示	修订计算公式和浓度表示结果	5.4 计算 总悬浮颗粒物含量（标况浓度）	9.1.1 总悬浮颗粒物标准状态浓度 9.1.2 总悬浮颗粒物实际状态浓度
10 精密度	新增	/	10.1 实验室内精密度
11 质量保证与质量控制	新增	/	11.1~11.3 样品采样环节的质控
	新增	/	11.4~11.9 样品分析称量环节的质控

### 5.1 适用范围

本标准“适用范围”的要求是：

“本标准规定了测定环境空气中总悬浮颗粒物的重量法。本标准适用于环境空气中总悬浮颗粒物浓度的手工测定，同时适用于无组织排放中总悬浮颗粒物的手工测定。当采样体积为 1512 m<sup>3</sup>、天平分辨率为 0.0001 g 时，方法检出限为 7 μg/m<sup>3</sup>；当采样体积为 144 m<sup>3</sup>、天平分辨率为 0.00001 g 时，方法检出限为 7 μg/m<sup>3</sup>”。

#### (1) 扩展本标准的“适用范围”

原标准规定本方法“适用于大流量或中流量总悬浮颗粒物采样器（简称采样器）进行空气中总悬浮颗粒物的测定”，进行了两处修订：①对于采样器种类的描述已经在“6 仪器和设备”中有说明，因此，删除该处冗余的描述。②本标准适用于各级环境监测站及其他环境监测机构采用手工监测方法（重量法）对环境空气 TSP 进行监测的活动，主要保障《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）考核空气中总悬浮颗粒物的需求，但在实际使用中，各地监测人员也依据该标准进行扬尘工地、厂界等无组织排放中的 TSP 手工监测工作。同时，根据开题论证会专家意见，扩展适用范围至无组织排放 TSP 监测。

#### (2) 修订“方法检出限”

美国法规 40part50 的附录 B 中《Appendix B to Part 50—Reference Method for the Determination of Suspended Particulate Matter in the Atmosphere (HIGH-VOLUME METHOD)》规定了 TSP 重量法监测的检出限为 2 μg/m<sup>3</sup>，采样时长为 24 h，采样流量为 1.05 m<sup>3</sup>/min。我国《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定重量法》（HJ 618-2011）中对方法检出限的规定为“检出

限为 0.010 mg/m<sup>3</sup>（以检定分度值为 0.01 mg，样品负载量为 1.0 mg，采集 108 m<sup>3</sup> 空气样品计）”。显然，该方法的检出限与天平精度、采样器流量和采样时间相关。本标准中“6 仪器和设备”中明确了采样器流量和对应天平精度，因此应针对不同流量的采样器，分别给出限定体积条件下的方法检出限。

按照 HJ 168-2010 对方法精密度验证的要求，将 7 台采样器放置在室外，使用 7 张称量好的空白滤膜，放置在采样器中。在不启动抽气泵的条件下，带电运行 24 h 后，取回滤膜并称量。计算滤膜的增重  $\Delta m$ ，按照 24 h 的工况采样体积，估算每台采样器的浓度。通过计算该 7 台采样器颗粒物浓度的标准偏差，确定方法的检出限。因此，在 2019 年 4 月分别在北京、河北、青岛、西宁、武汉和广东进行了方法检出限的验证，六个实验室 7 个空白样品的标准偏差在 0.3~1.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间，按照 HJ168 的要求计算方法的检出限 ( $3.143 \cdot \sigma$ ) 在 0.8~3.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间（备注：使用没有修约之前的标准偏差数据为基础进行计算）。但六个实验室空白样品测量的均值不是 0，有一定偏差，考虑背景的影响，在 3.143 倍的标准偏差的基础上增加背景值的影响，计算方法检出限 ( $\bar{x} + 3.143 \cdot \sigma$ ) 在 3.5~6.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间（备注：使用没有修约之前的标准偏差数据为基础进行计算），如表 5-3。

表 5-3 方法检出限验证数据汇总

地区	实验室 硬件配置	浓度均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	标准偏差 std ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	检出限 (MDL) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
				$3.143 \cdot \sigma$	$\bar{x} + 3.143 \sigma$
北京	大流量采样器+万分之一天平	1.4	1.3	3.9	5.3
河北	中流量采样器+十分之一天平	3.9	0.4	1.4	5.3
青岛	中流量采样器+十分之一天平	2.7	0.3	0.8	3.5
西宁	中流量采样器+百分之一天平	2.4	0.7	2.2	4.6
武汉	中流量采样器+十分之一天平	3.7	0.8	2.6	6.3
广东	中流量采样器+十分之一天平	3.2	0.9	2.8	6.0

同时，按照《电子天平》（JJG 1036-2008）的规定，“对于检定分度值  $< 1 \text{ mg}$  的天平，最小称量增值是 100 倍检定分度值”的要求，获得天平精度和检出限的关系，如表 5-4 所示。使用大流量采样器采样、万分之一天平称量时的检出浓度为 6.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，使用中流量采样器采样、十万分之一天平称量时的检出浓度为 6.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，保留整数后检出浓度刚好都一致。

表 5-4 天平精度与方法检出限对应关系

采样器类型	采样时长 (h)	采样实况 体积 (m <sup>3</sup> )	天平精度 (mg)	最小增重 (mg)	检出浓度 (μg/m <sup>3</sup> )
大流量采样器	24	1512	0.1	10	6.6
中流量采样器	24	144	0.01	1	6.9

因此，综合考虑验证实验数据和最小检出浓度，确定本标准的方法检出限由“当采样体积为 1512 m<sup>3</sup>、天平分辨率为 0.0001 g 时，方法检出限为 7 μg/m<sup>3</sup>；当采样体积为 144 m<sup>3</sup>、天平分辨率为 0.00001 g 时，方法检出限为 7 μg/m<sup>3</sup>”。给定使用不同采样器、不同精度天平，在 24 h 采样体积条件下对应的方法检出限。若无组织排放中只采集 1 h，可根据该条件，换算出对应的方法检出限为 168 μg/m<sup>3</sup>。若当地无组织排放的浓度小于该检出限，应提高采样的时间，来达到增加采样量，提高检出浓度的目的。

### (3) 删除“测量上限”

美国法规 40part50 的附录 B 中《Appendix B to Part 50—Reference Method for the Determination of Suspended Particulate Matter in the Atmosphere (HIGH-VOLUME METHOD)》中规定了测量范围为 2~750 μg/m<sup>3</sup>，且明确本方法测量颗粒物的测量上限不是一个固定值，受到颗粒物本身浓度、环境温湿度条件、滤膜等多种因素的影响。

颗粒物手工监测并没有真正意义上的测量上限，只有最大样品负载量，主要是由于颗粒物负载量过大导致采样泵负载过大，无法保持工作点流量，此时采样无效，对应点的颗粒物浓度即为测量上限。但该上限受环境温湿度影响、颗粒物组分影响较大，测量上限不是一个唯一确定的值。

原标准“1.2 适用范围”规定：总悬浮颗粒物含量过高或雾天采样器使滤膜阻力大于 10 kPa 时，本方法不适用。含量过高和雾天这类描述只是定性的要求，没有定量的要求，对于使用者来说意义不大。而滤膜阻力上限要求，这跟不同的采样器性能有关，我们关心的也不单是滤膜阻力，而是采样器控制流量恒定的能力，只要流量超出恒定流量偏差限值，采样器停止工作则代表达到采样上限。因此，将原标准“1.2 适用范围：总悬浮颗粒物含量过高或雾天采样器使滤膜阻力大于 10 kPa 时，本方法不适用”删除。

## 5.2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 3095 环境空气质量标准

### 5.3 术语和定义

本标准中 3.1 新增“总悬浮颗粒物”的定义。原标准中“原理部分”描述采集空气中粒径小于 100  $\mu\text{m}$  的悬浮颗粒物，英文为“total suspended particulates”按照《环境空气质量标准》（GB3095-2012）中规定：总悬浮颗粒物指粒径小于等于 100  $\mu\text{m}$  的颗粒物，英文为“total suspended particle”。对于颗粒物的英文翻译，有 particulates、particulate matter 和 particle 三种，本标准参考《环境空气质量标准》（GB 3095-2012），规定“3.1 总悬浮颗粒物 total suspended particle（TSP）指环境空气中空气动力学当量直径小于等于 100  $\mu\text{m}$  的颗粒物。”

本标准 3.2 新增“标准状态”的定义，用于无组织排放监测使用。

本标准 3.3 新增“实际状态”的定义，用于环境空气质量监测使用。

### 5.4 方法原理

本标准中的方法原理规定是：

“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，使环境空气中的总悬浮颗粒物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，计算总悬浮颗粒物的浓度。”

美国法规 40part50 的附录 B 中《Appendix B to Part 50—Reference Method for the Determination of Suspended Particulate Matter in the Atmosphere（HIGH-VOLUME METHOD）》，欧洲 EN 12341-2014《Ambient air-Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>10</sub> or PM<sub>2.5</sub> mass concentration of suspended particulate matter》以及原标准中“2 原理”规定的方法原理均为重量法，且描述基本一致。但“滤膜经处理后，进行组分分析。”一句与原理不相关，因此删除。

### 5.5 试剂和材料

本标准涉及的材料没有试剂。

本标准 5.1 规定“滤膜：（1）材质：根据样品采集目的可选用玻璃纤维滤膜、石英滤膜等无机滤膜或聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、混合纤维等有机滤膜。（2）尺寸：200 mm × 250 mm 的方形滤膜或直径 90 mm 的圆形滤膜（3）滤膜阻力：在气流速度为 0.45 m/s 时，单张滤膜阻力不大于 3.5 kPa；（4）捕集效率：对于直径为 0.3  $\mu\text{m}$  的标准粒子，滤膜的捕集效率不低于 99%”；（5）滤膜失重：在气流速度为 0.45 m/s 时，抽取经高效过滤器净化的空气 5 h，滤膜失重不大于 0.012 mg。



原标准“3.7 滤膜”规定“超细玻璃纤维，对 0.3  $\mu\text{m}$  标准粒子的截留效率不低于 99%，在气流速度为 0.45 m/s 时，单张滤膜阻力不大于 3.5 kPa，在同样气流速度下，抽取经高效过滤器净化的空气 5 h，1  $\text{cm}^2$  滤膜失重不大于 0.012 mg”，进行了两处修订：①根据滤膜市场的调研和实际手工监测应用的情况，参考 HJ 618-2011 和 HJ 656-2013 标准中对滤膜材质的规定，将滤膜的种类由“玻纤滤膜”变为“玻璃纤维滤膜、石英滤膜等无机滤膜或四氟乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、混合纤维等有机滤膜”。②按照《总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 374) 中规定，大流量采样器滤膜为方形滤膜，尺寸为 200 mm $\times$ 250 mm（有效尺寸 180 mm $\times$ 230 mm）；中流量采样器滤膜为圆形滤膜，直径为 90 mm（有效尺寸 80 mm）。增加对滤膜尺寸的说明。

## 5.6 仪器和设备

### 5.6.1 采样器

本标准 6.1 规定“采样器：可选用大流量采样器和中流量采样器等，其性能和技术指标应符合 HJ/T 374 的有关规定”。

按照采样流量来分类，采样器可分为大流量采样器（一般工作点流量为 1.05  $\text{m}^3/\text{min}$ ，欧洲标准为 30  $\text{m}^3/\text{h}$ ）、中流量采样器（一般工作点流量为 100 L/min）和小流量采样器（一般工作点流量为 16.67 L/min，欧洲标准为 2.3  $\text{m}^3/\text{h}$ ）。最早颗粒物手工监测基本使用大流量和中流量采样器，2012 年开始全面  $\text{PM}_{2.5}$  监测后，小流量采样器逐步取代了大流量和中流量采样器的地位，在  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  手工监测中基本采用小流量采样器。虽然小流量采样器被广泛应用到细颗粒物的手工监测中，但没用 TSP 手工监测中有实际的应用。现行的《总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 374) 规定了 TSP 采样器种类为大流量和中流量，所以本次验证实验中没有关于小流量采样器手工监测效果的验证。但未来，如果有证明小流量采样器的性能和大流量、中流量采样器的性能一致，也可选用小流量采样器。

原标准 3.1 中引用的采样器性能标准“HYQ1.1-89《总悬浮颗粒物采样器技术要求（暂行）》的规定”，现已更新修订为 HJ/T 374《总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法》。

### 5.6.2 流量计

本标准 6.2 规定“流量计：用于对不同流量的采样器进行流量校准。大流量采样器：量程在 0.7~1.4  $\text{m}^3/\text{min}$  范围内，相对误差 $\pm$ 2%；中流量采样器：量程在 70~160 L/min 范围内，相对误差 $\pm$ 2%”。

参考原标准中 3.2 的规定，分别给出大流量采样器和中流量采样器进行流量校准时所用的流量计的量程和精度。这里删除了对流量计原理的限制。

### 5.6.3 分析天平

本标准 6.3 规定“分析天平：用于对滤膜进行称量，不同流量的采样器选配不同精度的分析天平。大流量采样器：天平的分辨率不超过 0.0001 g。中流量采样器：天平的分辨率为天平的分辨率不超过 0.00001 g”。

美国法规 40part50 的附录 B 中规定总悬浮颗粒物手工监测采用大流量采样器采样，万分之一天平称量；附录 J 中规定 PM<sub>10</sub> 手工监测采用万分之一天平（大流量采样器）或十万分之一天平（中小流量采样器）。欧洲标准 EN 12341-2014 中规定对于低流量采样（LVS，2.3 m<sup>3</sup>/h），采用十万分之一天平，对大流量采样（HVS，30 m<sup>3</sup>/h），采用万分之一天平。

为保证称量的精度，一般在颗粒物手工监测中均提出最小增重量的要求，原标准中也要求“5.3.2 滤膜增重，大流量滤膜不小于 100 mg，中流量滤膜不小于 10 mg”。按照此规定，计算出不同流量采样器、天平精度、增量和浓度的对应关系，如表 5-5 所示。

表 5-5 天平精度与最小增量对应关系

采样器类型	采样时长 (h)	采样实况 体积 (m <sup>3</sup> )	天平精度 (mg)	最小增重 (mg)	对应浓度 (μg/m <sup>3</sup> )
大流量采样器	24	1512	1	100	66
	24	1512	0.1	10	6.6
中流量采样器	24	144	0.1	10	69
	24	144	0.01	1	6.9

按照 GB3095 中表 2 的规定，我国 TSP 的一级标准限值为年均值 80 μg/m<sup>3</sup>，日均值为 120 μg/m<sup>3</sup>；二级标准限值为年均值 200 μg/m<sup>3</sup>，日均值 300 μg/m<sup>3</sup>。在验证实验中，六个地区的浓度均值和浓度区间分布情况如表 5-6，广东的浓度均值最低，日均浓度仅为 64 μg/m<sup>3</sup>，北方浓度较高，日均浓度可超过 300 μg/m<sup>3</sup>。按照原标准中大流量采样器采用千分之一天平，中流量采样器采用万分之一天平，则对于 66 μg/m<sup>3</sup> 以下浓度无法进行准确监测，不能满足环境空气质量标准和实际监测的需求。

因此，考虑大流量采样器的采样量是中流量采样器的 10 倍，针对不同流量采样器选择不同精度的天平，将原标准“3.11 天平 3.11.1 总悬浮颗粒物大盘天平，用于大流量采样滤膜称量。称量范围≥10 g；感量 1 mg；再现性≤2 mg。3.11.2 分析天平，用于中流量采样滤膜称量。称量范围≥10 g；感量 0.1 mg；再现性≤0.2 mg。”修订为“大流量采样器：天平的分辨率为 0.0001 g。中流量采样器：天平的分辨率为 0.00001 g”。

表 5-6 验证实验中各地区浓度分布情况

浓度范围/ 地区	0~80 μg/m <sup>3</sup>	80~120 μg/m <sup>3</sup>	120~200 μg/m <sup>3</sup>	200~300 μg/m <sup>3</sup>	>300 μg/m <sup>3</sup>	均值 (μg/m <sup>3</sup> )
北京		3 个	3 个	1 个		138
石家庄			3 个	3 个	1 个	236
西宁		1 个	5 个	1 个		153
青岛	1 个	2 个	1 个	1 个	2 个	190
武汉		1 个	4 个	1 个		151
广州	7 个					64

#### 5.6.4 恒温恒湿设备（室）

本标准 6.4 规定“恒温恒湿设备（室）：设备（室）内空气温度控制（15~30）℃任意一点，控温精度±1℃，相对湿度应控制在（50±5）% RH 范围内。恒温恒湿设备（室）可连续工作”，延用原标准“3.10 恒温恒湿箱”的规定。

#### 5.7 样品

##### 5.7.1 样品采集

（1）本标准 7.1.1 规定“采样前，应对采样器的采样流量进行检查。若流量测试误差超过采样器设定流量的±2%，应对采样流量进行校准”。

采样流量是影响数据准确性的重要因素。采样流量不稳定直接影响采集颗粒物的效率，同时影响采样体积的准确性，进而影响 TSP 浓度。原标准没有采样前进行流量检查的要求，因此，增加“在每次现场采样前，建议先对流量进行检查，确认采样流量的准确”的要求。参考《环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ656-2013）中对采样器流量检查和校准的要求，提出“流量测试误差应不超过采样器设定流量的±2%”。

（2）本标准 7.1.2 规定“打开采样头顶盖，取出滤膜夹。用清洁无绒干布擦去采样头内及滤膜夹的灰尘”，延用原标准中“5.2 安放滤膜及采样 5.2.1”的规定。

（3）本标准 7.1.3 规定“将已称重的滤膜放入洁净采样夹内的滤网上，滤膜毛面应朝向进气方向，将滤膜牢固压紧至不漏气。安装好采样头顶盖，按照采样器使用说明，设置采样时间，即启动采样”，延用原标准中“5.2 安放滤膜及采样 5.2.2”的规定。

（4）本标准 7.1.4 规定“采样时长：①测定颗粒物日平均浓度，按 GB 3095 规定，每日采样时间为 24 h；②监测时，可根据需要设置采样时长，但采样时间不能过短，应确保滤膜增重不小于分析天平分辨率的 100 倍。当分析天平的分辨率为 0.0001 g 时，滤膜增重不小于 10 mg；当分析天平的分辨率为 0.00001 g 时，滤膜增重不小于 1 mg”。

原标准中没有明确对采样时长进行要求，新增对采样时长的要求，以便使用者操作更加清晰。①按照 GB3095 规定，测量日均浓度一般 24 h。②进行其他短时间的监测时，可以根据需要控制采样时间。比如扬尘、厂界等无组织监测，采用 1 h 浓度值，或者进行其他非日均浓度的环境空气质量监测工作。但为保证本方法的监测精度，应确保滤膜增重不小于分析天平分辨率的 100 倍。沿用原标准中对采样增重为天平精度 100 倍的规定。

(5) 本标准 7.1.5 规定“采样结束后，打开采样头，取出滤膜。使用大流量采样器采样时，将有尘面两次对折，放入滤膜袋/盒中；使用中流量采样器采样时，将滤膜尘面朝上，平放入滤膜盒中”。

原标准“5.2 安放滤膜及采样”中规定“5.2.3 样品采完后，将滤膜对折，放入滤膜袋/盒中”，考虑到①大流量采样器所用的滤膜很大，滤膜本身相对来说较轻，平放保存不易操作，将滤膜尘面对折可将颗粒物包裹在滤膜中，并放入滤膜袋或盒子中存放。②中流量采样器所用的滤膜只有 90 mm 直径，对折操作反而会产生滤膜掉渣，带来颗粒物重量损失，造成手工监测的负偏差。对于中流量滤膜不应对折，同时由于颗粒物表面裸露，只可以存放在滤膜盒中。因此，修订后，针对大、中流量采样器，采样后滤膜采用不同处理方式。

(6) 本标准 7.1.6 规定“7.1.6 滤膜取出时，若发现滤膜损坏，则本次采样作废；若滤膜上采样的边缘轮廓不清晰，说明采样过程存在漏气现象，则本次采样作废；若滤膜上粘有飞虫或柳絮等异物，则本次采样作废”。

对采样后滤膜失效的情况，进行了详细的规定。在实际的监测工作中，除了滤膜破损以外，发现采样后的滤膜上会粘有飞虫或柳絮等异物，增加此类作废的规定。

## 5.7.2 样品的运输

本标准 7.2 规定“滤膜采集后，应妥善保存后运送至实验室。运输中不得倒置、挤压或发生较大的震动”。

在实际工作中，样品采集完成后，至实验室进行称量过程中，有一段距离，甚至需要运送至其他地区，统一进行称量。比如在我们平时的工作中，PM<sub>10</sub>六地试点比对测试中，就是将滤膜集中在北京称量，采用人坐火车的方式运输至各个地区，采集完成后再运送至北京称量。同样，国家的区域质控中心，在承担颗粒物手工监测中面临同样的问题。

因此，2019 年 4-5 月期间，就运输中损失问题开展了验证实验。首先，在武汉和西宁地区使用 3 台中流量采样器同时采样 24 h，连续采集 7 天，并在武汉实验室（配置十万分之一天平）和西宁实验室（配置百万分之一天平）进行原地称量，将称量获得的颗粒物的质量作为基准值。然后将武汉和西宁地区采样后的滤膜以快递的方式运送至青岛实验室（配置十

万分之一天平)进行称量,获得运输后颗粒物的质量。比较两个地区实验室之间称量数据的差异,作为运输过程中的损失。

在测试期间, TSP 浓度日均值在 95~268  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间, 颗粒物增重在 2~39 mg 之间。经过验证, 在快递运输过程中, 产生极大的震动和倒置行为, 这种运输导致颗粒物的损失甚至高达 10%以上, 损失绝对量高达 3 mg, 如表 5-7 所示。原标准没有对运输的要求, 修订后, 增加对样品运输的规定, 这就禁止了采用快递运输或者飞机托运这种运输方式。

表 5-7 不恰当运输对称量数据的影响

运送地区	颗粒物增重量 (mg)	损失量 (mg)	相对偏差 (%)
西宁-青岛	30-40	1.02~1.2	3%~5%
	20-30	1.02~1.3	4%~11%
	10-20	0.7~2.8	6%~17%
	< 10	0.2~0.3	8%~11%
武汉-青岛	30-40	0.4~0.7	1%~2%
	20-30	1.6~1.8	6%~7%
	10-20	0.6~2.3	4%~12%

### 5.7.3 样品的保存

本表 7.3 规定“滤膜采集后,应及时称量。若不能及时称量,应常温(不高于采样温度)条件下保存,最长不超过 30 天。若用于组分分析等,应符合相关监测方法的要求”。

在实际工作中,每天采样后的滤膜很多时候不会立刻就称量,一般每隔一周统一对上一周采样的滤膜进行称量,有时候各种因素的影响甚至更久。颗粒物本身只是载体,由硝酸盐、重金属等复杂的无机和有机组分组成,其中包含易挥发性有机物,若保存温度较高,带来颗粒物上的易挥发有机物挥发损失,则导致本方法的数据偏低。因此,要设置合理的保存措施,来减少易挥发性有机物挥发的影响。

不同的样品的保存方式不同,一般可采取常温保存、低温保存和冷藏保存三种不同的方式。对于颗粒物的保存而言,美国 EPA 标准《大气细粒子  $\text{PM}_{2.5}$  测定参比方法》《Appendix L to Part 50—Reference Method for the Determination of Fine Particulate Matter as  $\text{PM}_{2.5}$  in the Atmosphere》附录 L 中 8.3.6 规定:“采样后滤膜,应前十天保存在低于采样温度条件下,后二十天保存在 4℃条件下,并且不超过 30 天”;欧洲标准 EN 12341:2014 中规定 6.5 条规定:“滤膜在进行称重之前,应保持在低于 23℃且低于采样时环境温度条件下,最长存储时间为 15 天”;我国《环境空气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  的测定 重量法》(HJ618-2011)中 6.2 条样

品保存规定：“滤膜采集后，如不能立即称重，应在 4℃条件下冷藏保存”。通过对国内外标准要求的比较，我们发现存在两个问题：①从字面理解，我国要求采样后立即进行 4℃冷藏保存，比较后可见，该指标要求比美国欧洲的要求还要严格。在 PM<sub>2.5</sub> 手工监测中，对样品保存温度的争议最大，按照我国要求应采样后立刻放到 4℃条件下冷藏保存的可操作性很差，现场环境和样品运输中很难达满足这样的要求；而且本身滤膜称量时平稳的温度也是 20℃，对于 4℃保存的意义就更显得牵强。②样品保存的目的在于减少样品的挥发，细颗粒物（PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>）中挥发性组分占比相对较多（根据国家组分网监测的数据），但粗颗粒物（TSP）中的挥发性组分占比情况并没有数据支撑，从理论上分析，应相对较少。

因此，2019 年 4-6 月期间，为了确认采样后滤膜称量的时效性，开展验证实验。在河北、武汉（配置十万分之一天平）和西宁（配置百万分之一天平）三地实验室使用中流量采样器进行多次颗粒物手工采样（采样时长 24 h），并采样完成后立即对滤膜进行平衡称量，获得滤膜上采集的颗粒物重量  $m_0$ 。常温放置 10 天后再次对滤膜进行称量，获得此时滤膜上采集的颗粒物重量  $m_{10}$ ；常温放置 20 天和 30 天后再次称量，获得  $m_{20}$  和  $m_{30}$ 。比较  $m_{10}$ 、 $m_{20}$  和  $m_{30}$  和  $m_0$  之间的差值。

经验证，如表 5-8 所示，河北、武汉地区三十天内颗粒物重量的损失在 2%以内；西宁地区三十天内颗粒物重量的损失在 1%以内。可见，对于 TSP 监测中，可采用常温保存的方式。

从原理上分析，高温保存必然带来部分颗粒物挥发性的损失，为防止人为因素的影响，因此为保证称量时重量能够代表采样的重量。原标准没有相关的规定，修订后增加对样品保存的要求。经验证数据分析，不高于采样温度保存时间可为 30 天。但，若采集称量后还进行组分的监测，则保存方式应按照相关的监测方法标准要求执行。

表 5-8 采样后滤膜称量时间对称量数据的影响

样品编号	颗粒物重量 (mg)	十天后重量偏差 (mg)	二十天后重量偏差 (mg)	三十天后重量偏差 (mg)
河北 1	47.9	0.01	-0.14	-0.45
河北 2	50.81	-0.47	-0.68	-0.86
河北 3	54.87	0.16	0.04	-0.04
河北 4	35.06	-0.27	-0.30	-0.35
河北 5	37.6	-0.39	-0.48	-0.52
河北 6	42.76	-0.35	-0.46	-0.64
河北 7	26.02	-0.09	-0.28	-0.40

河北 8	26.98	-0.10	-0.26	-0.45
河北 9	30.66	-0.04	-0.18	-0.46
武汉 1	31.32	-0.76	-0.56	-0.70
武汉 2	31.57	-0.72	-0.56	-0.74
武汉 3	30.96	-0.35	-0.18	-0.28
武汉 4	26.80	-0.51	-0.33	-0.48
武汉 5	27.26	-0.54	-0.34	-0.52
武汉 6	26.65	-0.44	-0.26	-0.50
武汉 7	14.90	-0.44	-0.35	-0.55
武汉 8	14.96	-0.43	-0.33	-0.54
武汉 9	14.92	-0.54	-0.36	-0.56
西宁 1	38.213	-0.21	-0.18	-0.26
西宁 2	38.776	-0.21	-0.16	-0.25
西宁 3	37.546	-0.15	-0.11	-0.16
西宁 4	24.982	-0.12	-0.11	-0.18
西宁 5	23.437	-0.04	-0.06	-0.10
西宁 6	22.883	-0.09	-0.11	-0.15
西宁 7	13.745	-0.14	-0.16	-0.16
西宁 8	13.774	-0.23	-0.24	-0.24
西宁 9	13.329	-0.09	-0.12	-0.11

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 采样前滤膜检查

标准 8.1 规定“滤膜称量前，应对每片滤膜进行检查。滤膜应边缘平整，表面无毛刺、无针孔、无松散杂质，且没有折痕、受到污染或任何破损。检查合格后的滤膜，方能用于采样”。

采样前对滤膜的质量进行检查，是必要的环节。滤膜存在的主要问题：①玻纤材质的滤膜，质地比较松软，部分处理不好的滤膜边缘会有不平整，掉渣的现象。这种掉渣的现场产生，直接导致称量的负偏差。②部分滤膜长期不用，表面变色，受到污染。因此，为保证整个监测中数据的质量，应在滤膜使用前先检查滤膜的质量，检查方式为目测，参考了《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ194）中的要求，同时参考原标准“5.1 滤膜准备”中对滤膜检查的规定。

### 5.8.2 采样前滤膜称量

(1) 本标准 8.2.1 规定“将滤膜放在恒温恒湿设备（室）中平衡至少 24 h 后称量。平衡条件为：温度取 15~30℃中任何一点（一般设置为 20℃），相对湿度控制在 45%~55% RH

范围内”。

①滤膜平衡的温湿度控制

美国要求 TSP 滤膜称量时平衡的温度为 15℃~30℃ 一点，湿度为 50%RH 以下一点；PM<sub>10</sub> 滤膜称量时平衡的温度为 15℃~30℃ 一点，湿度为 20%~45%RH 一点；PM<sub>2.5</sub> 滤膜称量时平衡的温度为 20℃~23℃，湿度为 30%~40%RH；欧洲 EN 12341:2014 中要求膜称量时平衡的温度为 20℃~23℃，湿度为 45%~55%RH；日本 JIS Z8814 中要求膜称量时平衡的温度为 20℃~23℃，湿度为 45%~55%RH。本标准 and 《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定重量法》（HJ 618-2011）都规定滤膜的平衡条件为温度取 15~30℃ 中任何一点，相对湿度控制在 45%~55%RH 范围内。美国的监测要求特点是，随着颗粒物粒径变小，对温湿度控制的要求越来越严格。我国 TSP、PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 一贯规定温度取 15~30℃ 中任何一点，相对湿度控制在 45%~55%RH 范围内。

在湿度控制上，我国设置在 50%RH，与欧洲、日本相同，和美国的 35%RH 不同。因此，2019 年 4-5 月期间，就 50%RH 和 35%RH 两个湿度点对结果的影响开展验证实验。青岛地区实验室使用十万分之天平将空白滤膜分别在 50%RH 和 35%RH 两个湿度条件下平衡后称量，采样后，再将采样后滤膜 50%RH 和 35%RH 两个湿度条件下平衡后称量，将 50%RH 条件下的称量值作为基准，比较与 35%RH 条件下的称量值差异，作为湿度影响。验证数据详见表 5-9 所示。

表 5-9 滤膜平衡湿度对称量数据的影响

50% RH 条件颗粒物重量 (mg)	采样后滤膜质量偏差		颗粒物质量偏差	
	绝对偏差 (mg)	相对偏差 (%)	绝对偏差 (mg)	相对偏差 (%)
53.35	-1.08	-2.02%	-0.97	-1.82%
52.74	-0.9	-1.71%	-0.79	-1.50%
52.23	-1.08	-2.07%	-0.97	-1.86%
42.76	-0.52	-1.22%	-0.41	-0.96%
37.6	-0.56	-1.49%	-0.45	-1.20%
36.19	-0.6	-1.66%	-0.49	-1.35%
35.31	-0.81	-2.29%	-0.7	-1.98%
35.065	-0.61	-1.74%	-0.5	-1.43%
34.235	-0.79	-2.31%	-0.68	-1.99%



34.16	-0.74	-2.17%	-0.63	-1.84%
32.815	-0.58	-1.77%	-0.47	-1.43%

通过验证测试的数据分析,可获得如下结论: a、50%RH 条件下滤膜的质量要比 35%RH 条件下滤膜的质量大; b、对于空白滤膜, 50%RH 条件下滤膜的质量 ( $m_{50}$ ) 要比 35%RH 条件下滤膜的质量 ( $m_{35}$ ) 大 0.1~0.2 mg, 两者的平均偏差为 0.11 mg, 标准偏差为 0.03 mg; c、对于采样后滤膜, 两种条件下滤膜质量的偏差与颗粒物增重成正比, 偏差比例在 2%左右; d、对颗粒物增重(扣除湿度对滤膜本身重量的影响), 两种条件下滤膜质量的偏差与颗粒物增重成正比, 偏差比例可在 2%以内。

滤膜称量的温湿度条件就像一个尺子, 考虑到历史数据的延续性, 湿度控制点仍然延续原标准的要求, 控制在 45%~55%RH 之间。另外原标准规定温度控制在 15~30℃中任何一点, 设置在不同温度点, 会使得不同实验室之间数据不可比, 差异大。因此, 在原标准“5.1 滤膜准备 5.1.2”对温湿度控制要求的基础上, 结合实际工作中的现状, 增加“一般设置 20℃”的规范。

## ②滤膜平衡的时间

由于滤膜本身的温湿度与恒温恒湿箱设置的温湿度条件有差异, 滤膜放置到恒温恒湿箱后, 滤膜和滤膜上颗粒物和整个恒温恒湿室环境进行水平衡物理反应, 这个过程需要一定的时间, 滤膜才会平衡的目的。这个平衡时间和采样时的温湿度条件和颗粒物浓度有关, 因此要设定一个适用于绝大部分样品条件的平衡时间。

美国 Part 50 规定滤膜平衡时间至少 24 h; 欧洲 EN 12341:2014 规定滤膜平衡时间至少 48 h; 日本 JIS Z8814 规定滤膜平衡时间至少 24 h。我国颗粒物手工监测方法标准中均规定滤膜平衡时间至少 24 h。

2019 年 4 月, 在北京等 5 个地区开展验证实验。5 个实验室将滤膜(空白和采样后)平衡 24 h 后称量, 然后间隔 1 h 后再次称量。以两次称量偏差是否在 1 mg 或 0.1 mg 以内, 作为考核平衡时间是否足够的依据。我们把各地区每片滤膜的两次称量偏差值 ( $\Delta m$ ) 进行了统计, 并计算各地区  $\Delta m$  的均值和标准偏差, 如表 5-10 所示。滤膜经过 24 h 平衡后基本稳定, 两次称量偏差基本在 1 mg 或 0.1 mg 以内。其中, 北京地区使用万分之一天平, 两次称量偏差基本在 1 mg 以内; 河北、青岛和武汉使用十万分之一天平, 两次称量偏差基本在 0.1 mg 以内; 西宁使用百万分之一天平, 两次称量偏差基本在 0.05 mg 以内。

表 5-10 滤膜两次称量偏差

地区	空白滤膜		采样后滤膜	
	标准偏差 (mg)	均值 (mg)	标准偏差 (mg)	均值 (mg)
河北	0.03	0	0.05	0
青岛	0.02	0	0.03	0.03
武汉	0.02	0	0.02	0.01
青海	0.01	0	0.02	0
北京	0.4	0	0.3	0

通过验证实验，进一步验证了原标准中“5.1 滤膜准备 5.1.2”规定“平衡 24 h”的合理性。因此，与原标准保持一致。

(2) 本标准 8.2.2 规定“记录恒温恒湿设备（室）的平衡温度与湿度”。

沿用原标准“5.1 滤膜准备 5.1.2”中的操作规定。

(3) 本标准 8.2.3 规定“滤膜平衡后用分析天平对滤膜进行称量，记录滤膜的质量和编号等信息”。

沿用原标准“5.1 滤膜准备 5.1.2”中的操作规定。

(4) 本标准 8.2.4 规定“滤膜首次称重后，在相同条件平衡 1 h 后需再次称量。当天平分辨率为 0.0001 g 时，两次重量之差小于 1 mg；当天平分辨率为 0.00001 g 时，两次重量之差小于 0.1 mg；以两次称量结果的平均值作为滤膜称量值。当两次称量偏差超出以上范围时，可将相应滤膜再平衡至少 24 h 后称量，若两次称量偏差仍超过以上范围，则该滤膜作废”。

天平在称量过程中，受温湿度、振动、风速以及不确定因素影响、以及平衡时间和效果影响，称量结果有不确定性。因此，在滤膜首次称重后，需在同样条件平衡 1 h 后再次称量，两次称量的偏差不大，则说明称量时环境和天平都很稳定，数据可靠。在开题时，该指标设置为“当采用大流量采样器时两次重量之差小于 0.4 mg/当采用中流量采样器时两次重量之差小于 0.04 mg”，当时专家的意见，该指标过严格。

因此，就该指标开展验证实验。将四个空白滤膜分别使用十万分之一天平和万分之一天平进行称量，每隔 1 h 称量一次，共称量十次，计算十次称量的标准偏差。验证实验数据详见表 5-11 和 5-12。经过验证，十万分之一天平的称量标准偏差为 0.03~0.06 mg，万分之一天平的称量标准偏差为 0.1~0.3 mg。

表 5-11 十万分之一天平称量精度

测量次数	样品 1 (mg)	样品 2 (mg)	样品 3 (mg)	样品 4 (mg)
1	470.90	485.55	482.00	481.74

2	470.89	485.59	481.97	481.56
3	470.87	485.53	481.98	481.57
4	470.87	485.56	481.97	481.62
5	470.89	485.55	481.96	481.59
6	470.87	485.54	481.97	481.59
7	470.92	485.60	482.02	481.61
8	470.94	485.57	482.01	481.48
9	470.84	485.61	481.92	481.57
10	470.83	485.59	481.98	481.60
均值	470.88	485.57	481.98	481.59
标准偏差	0.03	0.03	0.03	0.06

表 5-12 万分之一天平称量精度

测量次数	样品 1 (mg)	样品 2 (mg)	样品 3 (mg)	样品 4 (mg)
1	471.0	485.7	481.8	481.5
2	470.7	485.7	481.9	481.3
3	470.6	485.6	481.6	481.2
4	470.7	485.6	482.0	481.3
5	470.7	485.5	482.2	481.4
6	470.6	485.3	481.7	481.5
7	470.5	485.1	481.6	481.1
8	470.7	484.9	481.7	481.2
9	470.5	485.2	481.6	481.4
10	470.6	485.2	481.6	481.5
均值	470.7	485.4	481.8	481.3
标准偏差	0.1	0.3	0.2	0.1

原标准没有两次称量的要求，修订后，新增两次称量的要求，并使用两次称量平均值作为称量结果。同时，考虑到有可能在南方高温高湿地区，极特殊情况湿度太大会导致 24 h 平衡后称量数据不稳定，补充提出可再次平衡 24 h 后称量。若数据还不稳定，则考虑是滤膜问题或采样问题，该滤膜作废。

(5) 本标准 8.2.5 规定“滤膜称量后，将滤膜平放至滤膜袋/盒中，待采样”。

沿用原标准“5.1 滤膜准备 5.1.3”中的操作规定。

### 5.8.3 采样后滤膜称量

本标准 8.3 规定“采样后滤膜的平衡时间、温湿度环境条件与采样前滤膜的平衡条件一致，称重步骤和要求同 8.2.1~8.2.3”。

采样后滤膜的称量要求和采样前滤膜的称量要求相同，将原标准内容进行简化处理。

## 5.9 结果计算与表示

本标准“9.1.1 总悬浮颗粒物标准状态浓度”中规定“总悬浮颗粒物标准状态下的浓度，按照公式（1）进行计算：

$$\rho_N = \frac{W_2 - W_1}{V_N} \times 1000 \quad (1)$$

式中： $\rho_N$ ——总悬浮颗粒物的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$W_1$ ——采样前滤膜的质量， $\text{mg}$ ；

$W_2$ ——采样后滤膜的质量， $\text{mg}$ ；

$V_N$ ——采样时的标准状态下的体积， $\text{m}^3$ 。

本标准“9.1.2 总悬浮颗粒物实际状态浓度”中规定“总悬浮颗粒物实际状态下的浓度，按照公式（2）进行计算：

$$\rho = \frac{W_2 - W_1}{V} \times 1000 \quad (2)$$

式中： $\rho$ ——总悬浮颗粒物的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$W_1$ ——采样前滤膜的质量， $\text{mg}$ ；

$W_2$ ——采样后滤膜的质量， $\text{mg}$ ；

$V$ ——采样时的实际状态下的体积， $\text{m}^3$ 。

原标准中用采样流量×采样时间计算采样体积，随着采样器的智能化，可以直接读取采样段内的采样体积，简化计算公式。

2018 年，《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）将颗粒物浓度状态由标准状态修订为实际状态浓度。而无组织排放中的颗粒物浓度仍为标准状态浓度。因此，综合环境空气质量评价和无组织排放的需求，分别给出总悬浮颗粒物的标准状态浓度和实际状态浓度。

## 5.10 精密度

2019 年 4-6 月期间，开展了实验室内精密度验证实验。使用 6 台采样器同时进行正常采样，采样时长为 24 h，计算该 6 台采样器颗粒物浓度的标准偏差，作为实验室内精密度。按照 HJ 618 的要求，需获取高、中、低浓度的精密度，因此每个实验室至少进行 7 天的测试，以尽量覆盖不同浓度。

经过 7 天的测试，六个地区的总悬浮颗粒物浓度均值如表 5-13 所示。南方地区浓度较低，广州最低，均值为 64  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，北方浓度整体较高。由于未赶上沙尘天气，根据往年的监测浓度经验，本次测试中的西宁地区的浓度相对地区年均值偏低。

从每日测试的相对标准偏差看，六个实验室测试的标准偏差基本小于 7%，在 0.8%~7.6%之间。该方法无法给出测量的量程，无法定量高、中、低浓度的范围，因此按照 GB 3095 中对总悬浮颗粒物限制的要求，按照日均浓度划定了范围，日均浓度在 0~80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  浓度段的相对标准偏差 0.8%~2.5%；日均浓度在 80~120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  浓度段的相对标准偏差 1.1%~7.6%；日均浓度在 120~200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  浓度段的相对标准偏差 0.8%~7.3%；日均浓度在 200~300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  浓度段的相对标准偏差 1.1%~6.5%；日均浓度在 >300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  浓度段的相对标准偏差 2.2%~4.6%。

表 5-13 实验室内的方法精密度验证数据汇总

浓度范围/地区	0~80	80~120	120~200	200~300	>300	均值 (mg)	相对标准偏差 (%)
北京		5%~7.6%	3.3%~6.7%	5.7%		138	3.5%~7.6%
河北			5.7%~7.3%	4.5%~6.5%	4.6%	236	4.5%~7.3%
西宁		2.9%	3.8%~5.9%	1.8%		153	1.8%~5.9%
青岛	2.3%	3%~3.4%	3.7%	3.6%	2.2%~2.6%	190	2.2%~3.7%
武汉		1.1%	0.8%~1.5%	1.1%		151	0.8%~1.1%
广东	0.8%~2.5%					64	0.8%~2.5%

按照 HJ 168 的要求进行实验室间精密度存在以下问题：①按照要求，6 个实验室，同时采集 6 个样品，那就要同时使用 36 台采样器进行采样；②即便 36 台采样器同时采样，还要在 6 个不同的实验室进行称量，那就要把滤膜运送至不同地区进行称量，这中间的偏差难以区分是实验室间的偏差还是运输中引入的误差，所以不能做到在同一尺度下进行评价；③要分别给出高、中、低浓度的精密度，该方法没有固定的测定上限，浓度的高低只是相对，没办法定量。因此，修订后标准仍不给出实验室间精密度，且实验室内精密度不区分高中低浓度差异。

### 5.11 质量控制和质量保证

本标准 11.1-11.3，针对采样部分提出质控要求和措施。提出“当多台采样器平行采样时，中流量采样器相互之间的距离为 1 m 左右，大流量采样器相互之间的距离为 2~4m”。

本标准 11.4-11.9，针对称量部分提出质控要求和措施。

本标准 11.6 规定“滤膜称量时，天平的工作条件应与恒温恒湿设备（室）的环境条件保持一致”。早期，具备良好的恒温恒湿设备（室）或自动称量系统环境的实验室较少，所以滤膜放入恒温恒湿箱平衡后，放置常规实验室条件下进行称量。这种称量环境一般为室温，这与 45%~55%RH 湿度控制条件要求有差异，称量时滤膜的水含量不能达到要求且不稳定。为此，进行了验证实验，获得以下结论：

(1) 42 片滤膜平衡 24 h 后，两次称量偏差在 0~0.5 mg 之间，其标准偏差为 0.2 mg，波动较大。短时间称量重复性不好，称量结果并不稳定，如表 5-14 所示。

表 5-14 滤膜两次称量偏差

地区	空白		采样后	
	标准偏差 (%)	均值 (mg)	标准偏差 (%)	均值 (mg)
广东	0.18	0.02	0.16	0.04

(2) 采样后滤膜，在采样后十天、二十天和三十天分别进行称量，称量偏差如表 5-15 所示。其三十天称量偏差高达 10%以上（绝对偏差 1.8 mg），而其他地区三十天内颗粒物称量偏差仅在 2%以内。

表 5-15 采样后滤膜称量时间对称量数据的影响

样品编号	颗粒物重量 (mg)	十天后重量偏差 (mg)	二十天后重量偏差 (mg)	三十天后重量偏差 (mg)
广东 1	11.39	-1.75	-1.20	-1.67
广东 2	10.85	-1.45	-1.06	-1.52
广东 3	10.875	-1.45	-1.00	-1.45
广东 4	9.755	-0.62	-0.94	-1.12
广东 5	9.90	-0.94	-1.03	-1.14
广东 6	9.86	-0.72	-0.91	-1.06
广东 7	7.515	-0.61	-0.60	-0.64
广东 8	7.625	-0.56	-0.56	-0.56
广东 9	7.76	-0.56	-0.52	-0.47

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 参与方法验证单位及验证人员情况

考虑到我国不同地区的气候特征和总悬浮颗粒物浓度特征,选择不同地区的六个实验室开展验证实验工作。包括:北京鹏宇昌亚环保科技有限公司(北京地区)、河北省廊坊生态环境监测中心(河北地区)、西宁市环境监测站(西宁地区)、青岛崂山应用技术研究所和青岛容广电子技术有限公司(青岛地区)、武汉天虹仪器仪表有限公司(武汉地区)和深圳市环境监测中心站(广东地区)。

### 6.1.2 方法验证方案

依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的原则,通过实验来验证方法的可靠性;同时,分析采样和称量环节的误差来源,从恒温恒湿条件、称量重复性、采样运输影响和采样后称量时间影响等方法分别验证。

#### 1、方法检出限的验证

将7台采样器放置在室外,使用7张称量好的空白滤膜,放置在采样器中。在不启动抽气泵的条件下,带电运行24h后,取回滤膜并称量。计算滤膜的增重 $\Delta m$ 。按照24h的工况采样体积,估算每台采样器的浓度。通过计算该7台采样器颗粒物浓度的标准偏差,确定方法的检出限。

#### 2、实验室内精密度的验证

使用6台采样器同时进行正常采样,采样时长为24h,计算该6台采样器颗粒物浓度的标准偏差,作为实验室内精密度。按照HJ 618的要求,需获取高、中、低浓度的精密度,因此每个实验室至少进行7天的测试,以尽量覆盖不同浓度。

#### 3、称量的稳定性

(1)对于单片滤膜,重复称量十次,计算滤膜重量的标准偏差。

(2)选取多片滤膜,平衡24h后进行第一次称量 $m_1$ ,间隔1h后再进行第二次测量 $m_2$ ,计算两次测量的偏差 $\Delta m$ ,计算n片滤膜偏差值 $\Delta m$ 的标准偏差。

#### 4、平衡湿度的影响

选取多片空白和采样后滤膜,在50%RH湿度条件下平衡24h后进行称量 $m_{50}$ ,后在35%RH湿度条件下平衡24h后再进行称量 $m_{35}$ ,计算两种条件下的称量偏差 $\Delta m$ 。

#### 5、不恰当运输的影响

在A地区进行颗粒物手工监测(采样时长24h),记录每片滤膜上颗粒物的重量 $m_a$ ,以快递的方式将采样后滤膜运送至B地区,称量每片滤膜,记录每片滤膜上颗粒物的重量 $m_b$ ,计算运输前后颗粒物的损失 $\Delta m$ 。

#### 6、采样后滤膜称量时间的影响

进行多次颗粒物手工采样（采样时长 24 h），采样完成后立即对滤膜进行平衡称量，获得滤膜上采集的颗粒物重量  $m_0$ 。10 天后再次对滤膜进行称量，获得此时滤膜上采集的颗粒物重量  $m_{10}$ 。20 天和 30 天再次称量，获得  $m_{20}$  和  $m_{30}$ 。比较  $m_{10}$ 、 $m_{20}$  和  $m_{30}$  和  $m_0$  之间的差值。

## 6.2 方法验证过程

### 6.2.1 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准草案。验证单位按照方法草案准备试验用品，在规定时间内完成验证试验并编制了方法验证报告及反馈了验证过程中的问题和解决办法等内容。

### 6.2.2 方法验证结论

1、按照 HJ 168，六个实验室的方法检出限为  $0.8\sim 3.9\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  之间；考虑背景值的因素，方法检出限为  $3.5\sim 6.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  之间。

2、六个实验室分别在六个地区的精密度测试在  $0.8\%\sim 7.6\%$  之间，基本小于 7%。

3、采样后滤膜上的颗粒物中有半挥发性有机物，长时间放置会有损失。30 天内的损失在 2% 以内。

4、颗粒物附着在滤膜上，不恰当的运输会导致颗粒物的散落，从而使得颗粒物的损失。这种损失的影响较大，损失率甚至高达 10% 以上。

5、滤膜平衡 24 h 后，称量的重量基本稳定。

6、经过对滤膜称量重复性的反复验证，万分之一天平称量的标准偏差约为 0.4 mg，十万分之一天平称量的标准偏差约为 0.05 mg。间隔 1h 的两次称量偏差基本在 1 mg/0.1 mg 之间。

7、恒温恒湿环境对称量的准确性和重复性影响很大，应确保平衡和称量环境均为恒温恒湿条件。相比手工称量环境，自动称量系统的重复性更好。广州地区称量环境没有恒温恒湿，导致 30 天内称量结果产生超过 10% 的偏差；西宁地区的称量数据尤为稳定。

## 7 与开题报告的差异说明

### （一）适用范围的改动

2018 年开题论证会上，按照专家意见，将标准的适用范围由“适用于环境空气中总悬浮颗粒物浓度的手工测定”扩展至“适用于环境空气中总悬浮颗粒物浓度的手工测定，同时适用于无组织排放中总悬浮颗粒物浓度的手工测定”。



## （二）增加采样运输的要求

综合国外资料和验证实验的结果，颗粒物在运输中带来损失。因此，增加对滤膜运输过程的要求，规定“滤膜采集后，应妥善保存后运送至实验室。运输中不得倒置、挤压或发生较大的震动称量方式的改动”。

## （三）放宽对滤膜两次称量偏差的要求

在开题报告中，参照《环境空气颗粒物 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定重量法》（HJ 618）的规定，滤膜的质量使用两次称量平均值，且两次称量偏差小于 0.4mg（万分之一天平）/0.04mg（十万分之一天平）。经过验证实验，将该指标放宽至 1mg（万分之一天平）/0.1mg（十万分之一天平）。

## 8 标准实施建议

本标准适用于各级环境监测站及其他环境监测机构采用手工监测方法（重量法）对环境空气 TSP 进行监测的活动，主要保障《环境空气质量标准》（GB 3095）考核空气中总悬浮颗粒物的需求。进行扬尘工地、厂界等无组织排放时，采集大气中的 TSP，也可依据该标准开展手工监测工作。

本标准规定的方法检出限，是根据采样时间和所用天平精度不同而变化。在实际使用中，需根据采样时间和天平精度计算对应的方法检出限，确定该方法检出限是否适用。若不适用，需加长采样时间或提高天平精度。

## 9 标准开题论证情况

2018 年 12 月 27 日，生态环境部监测司和环境标准研究所在湖北大厦组织召开了开题论证会，与会专家通过质询、讨论，认为本标准定位准确，适用范围合理，主要内容及编制标准的技术路线可行，同时提出具体修改意见。论证意见主要有：

- 1、样品分析中滤膜的两次称量偏差需经验证后，重新确定；
- 2、综合考虑我国不同区域气候条件，确定方法的适用性和方法指标；
- 3、适用范围中增加“适用于无组织排放总悬浮颗粒物手工监测”。

## 10 参考文献

[1]US EPA Cfr40 part50--NATIONAL PRIMARY AND SECONDARY AMBIENT AIR QUALITY STANDARDS

[2]US EPA Cfr40 part53--AMBIENT AIR MONITORING REFERENCE AND EQUIVALENT METHODS

[3]US EPA Cfr40 part58--AMBIENT AIR QUALITY SURVEILLANCE

[4]US EPA : PM<sub>2.5</sub> Mass Weighing Laboratory Standard Operating Procedures for the Performance Evaluation Program

[5]US EPA : Field Standard Operating Procedures for the PM<sub>2.5</sub> Performance Evaluation Program

[6]Directive 2008 /50 /EC The European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe

[7]BS EN 12341-2014 Ambient air-Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>10</sub> or PM<sub>2.5</sub> mass concentration of suspended particulate matter

[8]BS EN 14907-2005 Ambient air quality. Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>2.5</sub> mass fraction of suspended particulate matter

[9]JIS Z8814-1994 小流量空气采样器

[10]GB 3095-2012 《环境空气质量标准》

[11]HJ 194 《环境空气质量手工监测技术规范》

[12]HJ 618-2011 《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定 重量法》

[13]HJ 656-2013 《环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 手工监测方法 (重量法) 技术规范》

[14]HJ 93-2013 《环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>) 采样器技术要求及检测方法》

[15]HJ/T 368-2007 《标定总悬浮颗粒物采样器用的孔口流量计技术要求及检测方法》

[16]GB/T 15265-94 《环境空气降尘的测定重量法》

[17]HJ/T 374-2007 《总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法》

[18]Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods [R] . European Community, 2010

[19]Vixseboxse E, Leeuw F. Reporting on ambient air quality assessment 2007, Member States reporting [R] . Netherlands: European Topic Centre on Air and Climate Change, 2009

[20] US Department of Health, Education and Welfare. Air quality criteria for particulate matter: NAPCA-AP-49 [R] . Washington DC: US Department of Health, 1969

[21]刘乃瑞等. 日本颗粒物污染防治政策分析及其对我国的启示. 环境与可持续发展, 2014 年第 2 期

[22]王晓彦, 李健军. 欧洲大气颗粒物标准及监测体系. 中国环境监测, 2014 年第 30 卷第 6 期

[23]杨立新. 欧美制订颗粒污染物环境空气质量标准的历程及对我国的借鉴. 环境工程技术学报, 2015 年第 5 卷第 1 期

[24]王晓彦等.《环境空气质量手工监测技术规范》修订思路探讨.环境与可持续发展,2018年第2期

[25]王占飞等.《美国环境空气质量标准修订历程》.环境工程科学技术学报,2013年第3卷第3期

[26]汪云岗.《美国环境空气质量标准制、修订程序的分析》.污染防治技术,第13卷第2期

附一

# 方法验证报告

方法名称： 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法

项目主编单位： 中国环境监测总站

验证单位： 北京鹏宇昌亚环保科技有限公司、河北省廊坊生态环境监测中心、西  
宁市环境监测站、青岛崂山应用技术研究所和青岛容广电子有限公司、武汉  
天虹仪器仪表有限公司、深圳市环境监测中心站

项目负责人及职称： 张杨 高级工程师

通讯地址： 北京市朝阳区安外大羊坊八号乙 电话： 010-84943046

报告编写人及职称： 张杨 高级工程师

报告日期： 2019 年 6 月 30 日

## 一、验证实验的目的和内容

- 1、验证方法的可靠性，开展方法检出限和精密度的验证；
- 2、分析采样和称量环节的误差来源，从恒温恒湿条件、称量重复性、采样运输影响和采样后称量时间影响等方法分别验证。

## 二、验证实验的安排

### （一）验证单位

考虑到我国不同地区的气候特征和总悬浮颗粒物浓度特征，选择不同地区的六个实验室开展验证实验工作。包括：北京鹏宇昌亚环保科技有限公司（北京地区）、河北省廊坊生态环境监测中心（河北地区）、西宁市环境监测站（西宁地区）、青岛崂山应用技术研究所和青岛容广电子技术有限公司（青岛地区）、武汉天虹仪器仪表有限公司（武汉地区）和深圳市环境监测中心站（广东地区）。

### （二）仪器和设备

六个实验室具备开展颗粒物手工监测的能力，方法验证实验中所有的主要设备名称和精度如下表 2-1。北京地区采用大流量采样器，河北等五个地区采用中流量采样器。北京地区采用万分之一天平，西宁地区采用百万分之一天平，河北等四个地区采用十万分之一天平；北京、河北和武汉具备恒温恒湿实验室，天平可放置在实验室内，称量时进入恒温室进行滤膜称量，青岛和西宁采用自动称量系统，广东地区只有恒温恒湿箱，称量在常温环境下。

表 2-1 验证实验中所有的仪器和设备

实验室编号	地区	采样器流量	天平精度	恒温恒湿设备	称量环境与平衡环境是否一致
1	北京	1.05 m <sup>3</sup>	0.1 mg	手工恒温恒湿室	是
2	河北	100 L/min	0.01 mg	手工恒温恒湿室	是
3	青岛	100 L/min	0.01 mg	自动称量系统	是
4	西宁	100 L/min	0.001 mg	自动称量系统	是
5	武汉	100 L/min	0.01 mg	手工恒温恒湿室	是
6	广东	100 L/min	0.01 mg	恒温恒湿箱	否

### （三）时间安排

2019 年 4 月-6 月，六个实验室分别开展该方法的验证实验。

### （四）验证方案

#### 1、方法检出限的验证

将 7 台采样器放置在室外，使用 7 张称量好的空白滤膜，放置在采样器中。在不启动抽

气泵的条件下，带电运行 24 h 后，取回滤膜并称量。计算滤膜的增重 $\Delta m$ 。按照 24 h 的工况采样体积，估算每台采样器的浓度。通过计算该 7 台采样器颗粒物浓度的标准偏差，确定方法的检出限。

## 2、实验室内精密度的验证

使用 6 台采样器同时进行正常采样，采样时长为 24 h，计算该 6 台采样器颗粒物浓度的标准偏差，作为实验室内精密度。按照 HJ 618 的要求，需获取高、中、低浓度的精密度，因此每个实验室至少进行 7 天的测试，以尽量覆盖不同浓度。

## 3、称量的稳定性

(1) 对于单片滤膜，重复称量十次，计算滤膜重量的标准偏差。

(2) 选取多片滤膜，平衡 24 h 后进行第一次称量  $m_1$ ，间隔 1 h 后再进行第二次测量  $m_2$ ，计算两次测量的偏差 $\Delta m$ ，计算 n 片滤膜偏差值 $\Delta m$  的标准偏差。

## 4、平衡湿度的影响

选取多片空白和采样后滤膜，在 50%RH 湿度条件下平衡 24h 后进行称量  $m_{50}$ ，后在 35% RH 湿度条件下平衡 24 h 后再进行称量  $m_{35}$ ，计算两种条件下的称量偏差 $\Delta m$ 。

## 5、不恰当运输的影响

在 A 地区进行颗粒物手工监测（采样时长 24 h），记录每片滤膜上颗粒物的重量  $m_a$ ，以快递的方式将采样后滤膜运送至 B 地区，称量每片滤膜，记录每片滤膜上颗粒物的重量  $m_b$ ，计算运输前后颗粒物的损失 $\Delta m$ 。

## 6、采样后滤膜称量时间的影响

进行多次颗粒物手工采样（采样时长 24 h），采样完成后立即对滤膜进行平衡称量，获得滤膜上采集的颗粒物重量  $m_0$ 。10 天后再次对滤膜进行称量，获得此时滤膜上采集的颗粒物重量  $m_{10}$ ；20 天和 30 天再次称量，获得  $m_{20}$  和  $m_{30}$ 。比较  $m_{10}$ 、 $m_{20}$  和  $m_{30}$  和  $m_0$  之间的差值。

# 三、验证实验数据汇总

## 1、方法检出限

六家实验室分别在北京、河北、青岛、西宁、武汉和广东进行了方法检出限的验证。各实验室测试的原始数据详见表 3-1~表 3-6。

表 3-1 北京地区实验室的方法检出限验证数据

采样器 编号	空白均值 (mg)	采样后均 值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 ( m <sup>3</sup> )	采样浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	均值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	3922.1	3922.2	0.1	1512	0.1	1.4	1.3
2	3854.6	3854.8	0.2	1512	0.1		
3	3903.4	3904.4	1.0	1512	0.7		
4	3863.8	3867.5	3.7	1512	2.4		
5	3889.8	3894.0	4.2	1512	2.8		
6	3898.5	3902.8	4.3	1512	2.8		
7	3853.6	3854.8	1.2	1512	0.8		

表 3-2 河北地区实验室的方法检出限验证数据

采样器 编号	空白均值 (mg)	采样后均 值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 ( m <sup>3</sup> )	采样浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	均值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	470.11	470.745	0.635	144	4.4	3.9	0.4
2	476.59	477.065	0.475	144	3.3		
3	476.665	477.205	0.54	144	3.7		
4	482.055	482.7	0.645	144	4.5		
5	474.87	475.42	0.55	144	3.8		
6	472.165	472.685	0.52	144	3.6		
7	472.26	472.79	0.53	144	3.7		

表 3-3 青岛地区实验室的方法检出限验证数据

采样器 编号	空白均值 (mg)	采样后均 值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 ( m <sup>3</sup> )	采样浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	均值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	473.46	473.84	0.38	144	2.6	2.7	0.3
2	480.29	480.65	0.36	144	2.5		
3	472.78	473.235	0.455	144	3.2		
4	479.33	479.725	0.395	144	2.7		
5	472.42	472.765	0.345	144	2.4		
6	478.38	478.78	0.4	144	2.8		
7	476.25	476.605	0.355	144	2.5		

表 3-4 西宁地区实验室的方法检出限验证数据

采样器 编号	空白均值 (mg)	采样后均 值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 ( m <sup>3</sup> )	采样浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	均值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
-----------	--------------	----------------	---------	----------------------------	--------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------



采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )
1	482.572	482.752	0.18	144	1.2	2.4	0.7
2	484.164	484.6225	0.4585	144	3.2		
3	480.877	481.239	0.362	144	2.5		
4	479.9805	480.4395	0.459	144	3.2		
5	470.894	471.2695	0.3755	144	2.6		
6	480.622	480.9005	0.2785	144	1.9		
7	470.266	470.582	0.316	144	2.2		

表 3-5 武汉地区实验室的方法检出限验证数据

采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )
1	478.785	479.325	0.54	144	3.7	3.7	0.8
2	470.27	470.99	0.72	144	5.0		
3	478.785	479.29	0.505	144	3.5		
4	482.10	482.715	0.615	144	4.3		
5	470.30	470.765	0.465	144	3.2		
6	468.565	469.085	0.52	144	3.6		
7	480.63	480.96	0.33	144	2.3		

表 3-6 广东地区实验室的方法检出限验证数据

采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )
1	470.46	470.745	0.285	144	2.0	3.2	0.9
2	475.47	475.755	0.285	144	2.0		
3	484.66	485.14	0.48	144	3.3		
4	479.345	479.88	0.535	144	3.7		
5	479.09	479.69	0.60	144	4.2		
6	482.225	482.80	0.575	144	4.0		
7	475.08	475.56	0.48	144	3.3		

六个实验室的空白样品的标准偏差在 0.3~1.3μg/m<sup>3</sup> 之间，按照 HJ 168 的要求计算方法

的检出限 ( $3.143*\sigma$ ) 在  $0.8\sim 3.9\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  之间。但六个实验室空白样品测量的均值不是 0，有一定偏差，考虑背景的影响，在 3.143 倍的标准偏差的基础上增加背景值的影响，计算方法检出限 ( $\bar{x}+3.143*\sigma$ ) 在  $3.5\sim 6.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  之间，如表 3-7。

表 3-7 方法检出限验证数据汇总

实验室编号	地区	均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	标准偏差 $\sigma$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	检出限 (MDL) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
				$3.143*\sigma$	$\bar{x}+3.143*\sigma$
1	北京	1.4	1.3	3.9	5.3
2	河北	3.9	0.4	1.4	5.3
3	青岛	2.7	0.3	0.8	3.5
4	西宁	2.4	0.7	2.2	4.6
5	武汉	3.7	0.8	2.6	6.3
6	广东	3.2	0.9	2.8	6.0

## 2、实验室内的方法精密度

六家实验室分别在北京、河北、青岛、西宁、武汉和广东进行了方法精密度的验证。由于难以控制实际空气中总悬浮颗粒物的浓度,因此每个实验室分别进行了约7组样品的测试,以尽量覆盖高、中、低浓度段。各实验室测试的原始数据详见表 3-8~表 3-14。

表 3-8 北京地区实验室内的方法精密度验证数据

样品编号	采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 ( $\text{m}^3$ )	采样浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	均值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	相对标准偏差 (%)
1	1	3875.7	4053.1	177.4	1512.4	117.30	125.4	8.4	6.7%
	2	3884.4	4063.6	179.2	1512.4	118.49			
	3	3821.4	4033.9	212.5	1511.15	140.62			
	4	3858.4	4045.1	186.7	1506	124.00			
	5	3846.0	4037.1	191.1	1505	127.00			
	6	3786.5	3974.8	188.3	1506	125.00			
2	1	3758.2	3932.9	174.7	1512.2	115.53	117.1	5.9	5.0%
	2	3768.8	3936.3	167.5	1512.4	110.75			
	3	3862.7	4056.7	194.0	1512.05	128.30			
	4	3744.1	3920.2	176.1	1505	117.00			
	5	3823.3	3997.9	174.6	1505	116.00			
	6	3838.3	4011.4	173.1	1505	115.00			
3	1	3740.3	3906.5	166.2	1512.3	109.90	115.9	7.5	6.5%
	2	3839.7	4006.8	167.1	1512.3	110.49			
	3	3865.7	4062.1	196.4	1511.63	129.93			
	4	3867.3	4035.9	168.6	1505	112.00			
	5	3850.1	4023.2	173.1	1505	115.00			
	6	3850.3	4027.9	177.6	1505	118.00			
4	1	3824.7	4196.0	371.3	1512.4	245.50	258.7	14.7	5.7%
	2	3840.5	4213.2	372.7	1512.3	246.45			
	3	3872.1	4304.3	432.2	1511.18	286.00			

样品编号	采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差 (%)
	4	3851.3	4238.1	386.8	1505	257.00			
	5	3829.7	4222.5	392.8	1505	261.00			
	6	3869.3	4254.6	385.3	1505	256.00			
5	1	3823.9	3997.0	173.1	1512.5	114.45	122.2	6.8	5.6%
	2	3810.1	3986.4	176.3	1512.4	116.57			
	3	3809.9	4011.6	201.7	1512.20	133.38			
	4	3863.6	4050.3	186.7	1506	124.00			
	5	3823.2	4003.8	180.6	1505	120.00			
	6	3785.3	3973.6	188.3	1506	125.00			
6	1	3823.9	3946.7	122.8	1512.2	81.21	85.9	6.5	7.6%
	2	3858.4	3978.8	120.4	1512.2	79.65			
	3	3848.3	3995.3	147.0	1511.51	97.25			
	4	3832.5	3955.9	123.4	1505	82.00			
	5	3775.5	3907.9	132.4	1504	88.00			
	6	3749.3	3880.2	130.9	1505	87.00			
7	1	3872.1	4077.3	205.2	1512.3	135.69	141.4	4.7	3.3%
	2	3803.8	4017.0	213.2	1512.3	141.00			
	3	3746.4	3970.8	224.4	1511.99	148.41			
	4	3768.4	3979.1	210.7	1505	140.00			
	5	3862.8	4070.4	207.6	1504	138.00			
	6	3891.4	4109.6	218.2	1505	145.00			

表 3-9 河北地区实验室内的方法精密度验证数据

样品编号	采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差 (%)
1	1	472.125	520.025	47.9	144.0	332.7	361.0	16.7	4.6%
	2	480.21	531.015	50.805	144.0	352.9			
	3	480.945	535.82	54.875	144.0	381.1			
	4	479.16	531.9	52.74	144.0	366.2			
	5	480.36	533.71	53.35	144.0	370.5			
	6	468.205	520.435	52.23	144.0	362.7			
2	1	480.09	512.12	32.03	144.0	222.5	237.0	10.7	4.5%
	2	480.855	513.67	32.815	144.0	227.9			
	3	480.975	517.165	36.19	144.0	251.4			
	4	475.215	509.45	34.235	144.0	237.7			
	5	468.1	503.41	35.31	144.0	245.2			
	6	479.075	513.235	34.16	144.0	237.2			

样品编号	采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差 (%)
3	1	471.96	507.025	35.065	144.0	243.5	270.1	17.7	6.5%
	2	480.44	518.04	37.6	144.0	261.1			
	3	480.02	522.78	42.76	144.0	297.0			
	4	481.39	520.44	39.05	144.0	271.2			
	5	479.665	519.575	39.91	144.0	277.2			
	6	475.12	514.085	38.965	144.0	270.6			
4	1	479.59	505.61	26.02	144.0	180.7	195.5	11.2	5.7%
	2	474.26	501.24	26.98	144.0	187.4			
	3	480.145	510.805	30.66	144.0	212.9			
	4	478.56	506.9	28.34	144.0	196.8			
	5	480.43	509.43	29	144.0	201.4			
	6	481.185	509.125	27.94	144.0	194.0			
5	1	481.425	503.01	21.585	144.0	149.9	164.4	12.0	7.3%
	2	475.72	498.065	22.345	144.0	155.2			
	3	474.905	501.155	26.25	144.0	182.3			
	4	475.345	500.16	24.815	144.0	172.3			
	5	486.1	510.29	24.19	144.0	168.0			
	6	476.405	499.26	22.855	144.0	158.7			
6	1	472.565	496.63	24.065	144.0	167.1	189.0	12.9	6.8%
	2	470.31	496.475	26.165	144.0	181.7			
	3	473.545	502.955	29.41	144.0	204.3			
	4	476.075	503.745	27.67	144.0	192.1			
	5	486.225	514.325	28.1	144.0	195.1			
	6	475.01	502.915	27.905	144.0	193.8			

表 3-10 西宁地区实验室内的方法精密度验证数据

样品编号	采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差 (%)
1	1	481.644	519.856	38.213	143.1	267.0	268.4	4.9	1.8%
	2	474.034	512.810	38.776	143.1	271.0			
	3	488.574	526.119	37.546	143.1	262.4			
	4	485.288	524.783	39.496	143.2	275.8			
	5	476.417	515.061	38.644	143.2	269.9			
	6	478.277	516.201	37.925	143.5	264.3			
2	1	476.975	490.720	13.745	143.3	95.9	94.7	2.7	2.9%
	2	475.146	488.920	13.774	143.3	96.1			
	3	479.625	492.953	13.329	143.3	93.0			

样品编号	采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差 (%)
	4	482.429	496.437	14.009	143.4	97.7			
	5	480.627	494.315	13.689	143.4	95.5			
	6	477.607	490.521	12.915	143.4	90.1			
3	1	468.796	493.778	24.982	143.5	174.1	171.8	9.4	5.5%
	2	476.597	500.034	23.437	143.3	163.6			
	3	476.493	499.376	22.883	143.5	159.5			
	4	479.079	505.645	26.567	143.2	185.5			
	5	485.131	510.519	25.388	143.3	177.2			
	6	487.587	512.133	24.546	143.7	170.8			
4	1	476.236	495.189	18.954	143.1	132.4	127.8	4.8	3.8%
	2	478.335	496.170	17.835	143.6	124.2			
	3	480.544	498.071	17.527	143.2	122.4			
	4	472.353	491.589	19.236	143.5	134.0			
	5	474.728	492.563	17.835	143.4	124.4			
	6	478.939	497.501	18.563	143.8	129.1			
5	1	474.984	494.315	19.331	143.4	134.8	133.1	7.9	5.9%
	2	480.024	498.865	18.841	143.4	131.4			
	3	478.892	497.443	18.551	143.6	129.2			
	4	478.096	498.6615	20.566	143	143.8			
	5	475.714	495.551	19.838	143.4	138.3			
	6	476.321	493.627	17.306	143	121.0			
6	1	469.702	487.037	17.335	143.2	121.1	122.0	6.7	5.5%
	2	476.276	492.847	16.571	143.3	115.6			
	3	475.703	492.587	16.884	143.5	117.7			
	4	475.547	492.895	17.348	143.6	120.8			
	5	481.054	498.537	17.483	143.3	122.0			
	6	480.713	500.074	19.361	143.6	135			

表 3-11 青岛地区实验室内的方法精密度验证数据

样品编号	采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差 (%)
1	1	475.2	489.765	14.565	144.0	101.17	106.7	3.6	3.4%
	2	475.67	491.025	15.355	144.0	106.60			
	3	479.68	495.3	15.62	144.1	108.40			
	4	473.3	488.535	15.235	144.0	105.79			
	5	474.33	489.59	15.26	144.0	105.99			
	6	471.8	487.98	16.18	144.2	112.19			

样品编号	采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差 (%)
2	1	475.24	525.145	49.905	144.0	346.58	358.3	7.9	2.2%
	2	473.36	524.475	51.115	144.1	354.82			
	3	479.75	531.43	51.68	144.0	358.82			
	4	475.51	527.275	51.765	144.0	359.54			
	5	480.98	532.705	51.725	144.0	359.17			
	6	477.2	530.685	53.485	144.1	371.06			
3	1	471.84	519.25	47.41	143.8	329.67	339.7	8.8	2.6%
	2	469.14	518.075	48.935	144.4	338.88			
	3	475.65	525.44	49.79	144.2	345.39			
	4	483.92	531.965	48.045	143.9	333.81			
	5	472.08	520.525	48.445	144.1	336.27			
	6	486.49	537.525	51.035	144.1	354.17			
4	1	471.12	502.485	31.365	143.9	218.01	227.7	8.2	3.6%
	2	479.9	512.785	32.885	144.1	228.27			
	3	469.82	503.315	33.495	144.0	232.58			
	4	474.97	507.71	32.74	143.9	227.47			
	5	480.74	512.39	31.65	144.0	219.81			
	6	482.83	517.405	34.575	144.0	240.10			
5	1	478.36	500.045	21.685	143.1	151.54	162.2	6.0	3.7%
	2	465	488.75	23.75	144.0	164.92			
	3	477	500.695	23.695	144.1	164.39			
	4	474.18	497.715	23.535	143.4	164.08			
	5	473.98	496.93	22.95	143.7	159.70			
	6	477.01	501.34	24.33	144.2	168.77			
6	1	474.92	486.37	11.45	144.0	79.50	82.9	2.5	3.0%
	2	474.2	486.105	11.905	144.1	82.63			
	3	476.69	488.86	12.17	144.2	84.41			
	4	478.32	490.17	11.85	144.0	82.28			
	5	479.78	491.565	11.785	144.0	81.83			
	6	484.46	496.98	12.52	144.1	86.89			
7	1	479.22	486.76	7.54	144.0	52.38	53.7	1.2	2.3%
	2	475.4	482.985	7.585	144.0	52.69			
	3	476.9	484.71	7.81	144.0	54.25			
	4	480.08	487.85	7.77	143.8	54.02			
	5	475.96	483.615	7.655	143.8	53.23			
	6	477.57	485.6	8.03	144.0	55.76			

表 3-12 武汉地区实验室内的方法精密度验证数据

样品编号	采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差 (%)
1	1	473.605	504.93	31.325	143.7	217.99	218.0	2.4	1.1%
	2	484.295	515.87	31.575	143.3	220.34			
	3	474.80	505.765	30.965	143.2	216.24			
	4	483.45	514.40	30.950	143.3	215.98			
	5	477.485	509.255	31.770	143.4	221.55			
	6	476.005	506.96	30.955	143.3	216.02			
2	1	473.865	500.665	26.800	143.8	186.37	186.8	2.8	1.5%
	2	484.965	512.225	27.260	143.3	190.23			
	3	479.10	505.75	26.650	143.0	186.36			
	4	472.78	499.385	26.605	143.4	185.53			
	5	478.77	505.915	27.145	143.1	189.69			
	6	481.115	507.30	26.185	143.4	182.60			
3	1	470.07	484.975	14.905	143.6	103.80	104.4	1.2	1.1%
	2	471.61	486.575	14.965	143.3	104.43			
	3	480.335	495.255	14.920	142.6	104.63			
	4	480.13	494.97	14.840	143.2	103.63			
	5	486.37	501.67	15.300	143.6	106.55			
	6	483.41	498.265	14.855	143.8	103.30			
4	1	475.625	492.295	16.670	144.1	115.68	117.0	1.3	1.1%
	2	478.79	495.695	16.905	146.0	115.79			
	3	473.565	490.42	16.855	143.5	117.46			
	4	480.005	496.735	16.730	143.1	116.91			
	5	488.625	505.395	16.770	143.3	117.03			
	6	478.37	495.36	16.990	142.6	119.14			
5	1	486.455	505.095	18.640	143.6	129.81	130.3	1.1	0.8%
	2	475.645	494.175	18.530	143.5	129.13			
	3	467.77	486.585	18.815	143.3	131.30			
	4	474.655	493.205	18.550	143.3	129.45			
	5	477.36	496.025	18.665	143.5	130.07			
	6	483.46	502.285	18.8	142.7	131.92			



表 3-13 广东地区实验室内的方法精密度验证数据

样品编号	采样器编号	空白均值 (mg)	采样后均值 (mg)	增重 (mg)	采样体积 (m <sup>3</sup> )	采样浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	均值 (μg/m <sup>3</sup> )	标准偏差 (μg/m <sup>3</sup> )	相对标准偏差 (%)
1	1	480.995	492.385	11.39	144.0	79.10	77.0	1.9	2.5%
	2	484.78	495.63	10.85	144.1	75.32			
	3	478.925	489.80	10.875	144.0	75.53			
	4	483.66	495.135	11.475	144.0	79.70			
	5	479.40	490.495	11.095	144.0	77.05			
	6	477.025	487.91	10.885	144.0	75.60			
2	1	479.815	489.18	9.365	144.0	65.04	65.5	1.2	1.9%
	2	484.215	493.89	9.675	144.0	67.17			
	3	479.20	488.745	9.545	144.0	66.29			
	4	477.965	487.415	9.45	144.0	65.63			
	5	478.14	487.285	9.145	144.0	63.51			
	6	477.375	486.795	9.42	144.0	65.42			
3	1	478.420	486.965	8.545	144.0	59.34	59.7	0.9	1.4%
	2	484.985	493.445	8.46	144.0	58.73			
	3	473.355	482.165	8.81	144.0	61.19			
	4	479.055	487.58	8.525	144.0	59.21			
	5	481.245	489.88	8.635	144.0	59.97			
	6	481.215	489.835	8.62	144.0	59.86			
4	1	476.975	486.73	9.755	143.9	67.79	68.7	0.5	0.8%
	2	474.465	484.365	9.90	144.0	68.73			
	3	484.21	494.07	9.86	144.0	68.48			
	4	479.885	489.785	9.90	144.0	68.76			
	5	480.215	490.20	9.985	144.0	69.34			
	6	470.295	480.22	9.925	144.0	68.93			
5	1	477.195	485.79	8.595	144.0	59.69	61.4	1.0	1.7%
	2	472.245	480.995	8.75	144.1	60.74			
	3	475.575	484.535	8.96	144.0	62.23			
	4	486.82	495.805	8.985	144.0	62.40			
	5	479.98	488.895	8.915	144.0	61.91			
	6	484.435	493.32	8.885	144.0	61.71			
6	1	482.035	489.55	7.515	144.0	52.19	53.5	1.0	1.9%
	2	476.085	483.71	7.625	144.0	52.93			
	3	471.245	479.005	7.76	144.0	53.89			
	4	475.45	483.07	7.62	144.0	52.92			
	5	476.865	484.78	7.915	144.0	54.97			
	6	478.14	485.945	7.805	144.0	54.20			

经过 7 天的测试，六个地区的总悬浮颗粒物浓度均值如表 3-14 所示。南方地区浓度较

低，广州最低，均值为 64  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，北方浓度整体较高。由于未赶上沙尘天气，根据往年的监测浓度经验，本次测试中的西宁地区的浓度相对地区年均值偏低。

从每日测试的相对标准偏差看，六个实验室测试的标准偏差基本小于 7%，在 0.8%~7.6%之间，详见表 3-14。按照 GB 3095 中对总悬浮颗粒物限制的要求，按照日均浓度划定了范围，日均浓度在 0~80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  浓度段的相对标准偏差 0.8%~2.5%；日均浓度在 80~120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  浓度段的相对标准偏差 1.1%~7.6%；日均浓度在 120~200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  浓度段的相对标准偏差 0.8%~7.3%；日均浓度在 200~300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  浓度段的相对标准偏差 1.1%~6.5%；日均浓度在 >300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  浓度段的相对标准偏差 2.2%~4.6%。

表 3-14 实验室内的方法精密度验证数据汇总

浓度范围/ 地区	0~80	80~120	120~200	200~300	>300	均值 (mg)	相对 标准偏差
北京		5%~7.6%	3.3%~6.7%	5.7%		138	3.5%~7.6%
石家庄			5.7%~7.3%	4.5%~6.5%	4.6%	236	4.5%~7.3%
西宁		2.9%	3.8%~5.9%	1.8%		153	1.8%~5.9%
青岛	2.3%	3%~3.4%	3.7%	3.6%	2.2%~2.6%	190	2.2%~3.7%
武汉		1.1%	0.8%~1.5%	1.1%		151	0.8%~1.1%
广州	0.8%~2.5%					64	0.8%~2.5%

### 3、天平精度对称量的影响

四个空白滤膜分别在十万分之一天平和万分之一天平进行称量十次，其称量的标准偏差详见表 3-15。十万分之一天平的称量标准偏差为 0.03~0.06 mg，万分之一天平的称量标准偏差为 0.1~0.3 mg。因天平不同，称量均值偏差约 0.3 mg。

表 3-15 天平精度对称量的影响测试数据

测量次数	样品 1 (mg)		样品 2 (mg)		样品 3 (mg)		样品 4 (mg)	
	十万分之一天平	万分之一天平	十万分之一天平	万分之一天平	十万分之一天平	万分之一天平	十万分之一天平	万分之一天平
1	470.90	471.0	485.55	485.7	482.00	481.8	481.74	481.5
2	470.89	470.7	485.59	485.7	481.97	481.9	481.56	481.3
3	470.87	470.6	485.53	485.6	481.98	481.6	481.57	481.2
4	470.87	470.7	485.56	485.6	481.97	482.0	481.62	481.3
5	470.89	470.7	485.55	485.5	481.96	482.2	481.59	481.4

测量次数	样品 1 (mg)		样品 2 (mg)		样品 3 (mg)		样品 4 (mg)	
	十万分之一天平	万分之一天平	十万分之一天平	万分之一天平	十万分之一天平	万分之一天平	十万分之一天平	万分之一天平
6	470.87	470.6	485.54	485.3	481.97	481.7	481.59	481.5
7	470.92	470.5	485.60	485.1	482.02	481.6	481.61	481.1
8	470.94	470.7	485.57	484.9	482.01	481.7	481.48	481.2
9	470.84	470.5	485.61	485.2	481.92	481.6	481.57	481.4
10	470.83	470.6	485.59	485.2	481.98	481.6	481.60	481.5
均值	470.88	470.7	485.57	485.4	481.98	481.8	481.59	481.3
标准偏差	0.03	0.1	0.03	0.3	0.03	0.2	0.06	0.1
天平精度的影响	-0.2		-0.2		-0.2		-0.3	

#### 4、滤膜平衡时的恒温恒湿条件对称量的影响

在测试中，分别在 35%RH 和 50%RH 两种湿度条件下，对空白滤膜和采样后滤膜进行称量，称量结果如表 3-16 和表 3-17。

表 3-16 恒温恒湿条件对空白滤膜称量的影响测试数据

滤膜编号	测试结果 (mg)		
	20℃, 50%RH	20℃, 35%RH	测量偏差
1	478.78	478.67	-0.11
2	470.23	470.15	-0.08
3	478.75	478.66	-0.09
4	482.11	481.985	-0.12
5	470.28	470.16	-0.12
6	468.58	468.43	-0.15
7	473.57	473.44	-0.13
8	484.24	484.155	-0.09
9	474.75	474.63	-0.12
10	483.34	483.25	-0.09
11	477.37	477.27	-0.10
12	475.83	475.765	-0.06
13	469.08	468.97	-0.11
14	478.49	478.335	-0.16

滤膜编号	测试结果 (mg)		
	20℃, 50%RH	20℃, 35%RH	测量偏差
15	477.03	476.935	-0.10
16	468.65	468.515	-0.13
17	474.49	474.375	-0.12
18	474.55	474.395	-0.16

表 3-17 恒温恒湿条件对采样后滤膜称量的影响测试数据

滤膜编号	颗粒物增重 (mg)	测试结果 (mg)		
		20℃, 50%RH	20℃, 35%RH	测量偏差
1	52.74	530.9	530	-0.9
2	53.35	532.92	531.84	-1.08
3	52.23	519.6	518.52	-1.08
4	32.03	508.86	508.26	-0.6
5	32.815	502.56	501.98	-0.58
6	36.19	512.7	512.1	-0.6
7	34.235	519.71	518.92	-0.79
8	35.31	518.86	518.05	-0.81
9	34.16	513.01	512.27	-0.74
10	35.065	505.66	505.05	-0.61
11	37.6	508.41	507.85	-0.56
12	42.76	508.22	507.7	-0.52
13	39.05	497.06	496.87	-0.19
14	39.91	507.52	507.34	-0.18
15	38.965	496.22	496.02	-0.2
16	26.02	502.9	502.57	-0.33
17	26.98	513.16	512.88	-0.28
18	30.66	501.92	501.64	-0.28

35%RH 条件下的称量重量要比 50%RH 条件下的称量重量小，符合湿度对滤膜重量影响的规律。对于空白滤膜，35%RH 条件下的称量重量要比 50%RH 条件下的称量重量小 0.1~0.2 mg；对于采样后滤膜，颗粒物增重越大，35%RH 条件下的称量重量与 50%RH 条件下的称量重量之间的差值越大，相对偏差在 2%左右。

## 5、两次称量的重复性

六个实验室分别对空白滤膜和采样后滤膜进行两次称量，两次称量的偏差见表 3-18~3-23。北京地区使用万分之一天平，两次称量偏差基本在 1 mg 以内；石家庄、青岛和武汉使用十万分之一天平，两次称量偏差基本在 0.1 mg 以内；西宁使用百万分之一天平，两次称量偏差基本在 0.05 mg 以内；广州使用十万分之一天平，但是称量时天平所处的环境并非恒温恒湿，两次称量偏差在 0.5 mg 以内，明显高于其他实验室的称量偏差。

表 3-18 北京地区滤膜两次称量数据

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
1	3875.6	3875.8	-0.2	4052.9	4053.3	0.4
2	3884.3	3884.4	-0.1	4063.4	4063.8	0.4
3	3821.3	3821.4	-0.1	4033.9	4034.0	0.1
4	3858.3	3858.5	-0.2	4045.0	4045.1	0.1
5	3845.9	3846.0	-0.1	4037.3	4036.9	-0.4
6	3786.5	3786.4	0.1	3974.6	3975.0	0.4
7	3758.1	3758.2	-0.1	3933.0	3932.8	-0.2
8	3768.7	3768.9	-0.2	3936.4	3936.3	-0.1
9	3862.4	3863.0	-0.6	4056.8	4056.6	-0.2
10	3743.9	3744.3	-0.4	3920.0	3920.4	0.4
11	3822.9	3823.7	-0.8	3997.9	3997.8	-0.1
12	3837.9	3838.7	-0.8	4011.4	4011.3	-0.1
13	3739.8	3740.7	-0.9	3906.6	3906.3	-0.3
14	3839.4	3839.9	-0.5	4007.0	4006.6	-0.4
15	3865.4	3866.0	-0.6	4062.2	4061.9	-0.3
16	3867.1	3867.4	-0.3	4035.9	4035.8	-0.1
17	3849.9	3850.3	-0.4	4023.2	4023.1	-0.1
18	3850.6	3850.0	0.6	4027.7	4028.1	0.4
19	3824.8	3824.6	0.2	4196.3	4195.7	-0.6
20	3840.6	3840.3	0.3	4213.3	4213.0	-0.3
21	3872.1	3872.0	0.1	4304.4	4304.2	-0.2
22	3851.5	3851.1	0.4	4238.0	4238.1	0.1
23	3829.9	3829.5	0.4	4222.8	4222.2	-0.6
24	3869.5	3869.1	0.4	4254.6	4254.5	-0.1
25	3824.1	3823.6	0.5	3996.9	3997.2	0.3
26	3810.3	3809.3	1.0	3986.5	3986.2	-0.3

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
27	3809.9	3809.0	0.9	4011.7	4011.5	-0.2
28	3863.6	3863.5	0.1	4050.2	4050.3	0.1
29	3823.4	3823.0	0.4	4003.8	4003.7	-0.1
30	3785.3	3785.3	0.0	3973.4	3973.8	0.4
31	3824.2	3823.6	0.6	3946.8	3946.6	-0.2
32	3853.5	3853.6	-0.1	3979.0	3978.6	-0.4
33	3848.3	3848.2	0.1	3995.4	3995.2	-0.2
34	3832.5	3832.5	0.0	3955.9	3955.8	-0.1
35	3775.6	3775.4	0.2	3907.8	3907.9	0.1
36	3749.3	3749.2	0.1	3880.0	3880.4	0.4
37	3871.9	3872.3	-0.4	4077.4	4077.1	-0.3
38	3803.8	3803.8	0.0	4017.0	4016.9	-0.1
39	3746.3	3746.4	-0.1	3970.8	3970.7	-0.1
40	3768.4	3768.3	0.1	3979.2	3979.0	-0.2
41	3862.6	3862.9	-0.3	4070.0	4070.8	0.8
42	3891.4	3891.4	0.0	4109.5	4109.6	0.1
偏差均值	0			0		
标准偏差	0.4			0.3		

表 3-19 河北地区滤膜两次称量数据

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
1	470.09	470.13	-0.04	470.71	470.78	-0.07
2	476.62	476.56	0.06	477.08	477.05	0.03
3	476.65	476.68	-0.03	477.21	477.20	0.01
4	482.07	482.04	0.03	482.68	482.72	-0.04
5	474.87	474.87	0.00	475.41	475.43	-0.02
6	472.18	472.15	0.03	472.67	472.70	-0.03
7	472.12	472.13	-0.01	520.00	520.05	-0.05
8	480.2	480.22	-0.02	531.04	530.99	0.05
9	480.96	480.93	0.03	535.80	535.84	-0.04
10	479.18	479.14	0.04	531.92	531.88	0.04
11	480.37	480.35	0.02	533.72	533.70	0.02
12	468.19	468.22	-0.03	520.44	520.43	0.01

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
13	480.1	480.08	0.02	512.10	512.14	-0.04
14	480.85	480.86	-0.01	513.70	513.64	0.06
15	480.97	480.98	-0.01	517.21	517.12	0.09
16	475.21	475.22	-0.01	509.48	509.42	0.06
17	468.11	468.09	0.02	503.36	503.46	-0.10
18	479.06	479.09	-0.03	513.26	513.21	0.05
19	471.97	471.95	0.02	507.06	506.99	0.07
20	480.43	480.45	-0.02	518.07	518.01	0.06
21	479.99	480.05	-0.06	522.77	522.79	-0.02
22	481.38	481.4	-0.02	520.47	520.41	0.06
23	479.67	479.66	0.01	519.56	519.59	-0.03
24	475.11	475.13	-0.02	514.03	514.14	-0.11
25	479.58	479.6	-0.02	505.62	505.60	0.02
26	474.26	474.26	0.00	501.22	501.26	-0.04
27	480.15	480.14	0.01	510.83	510.78	0.05
28	478.57	478.55	0.02	506.92	506.88	0.04
29	480.44	480.42	0.02	509.41	509.45	-0.04
30	481.19	481.18	0.01	509.09	509.16	-0.07
31	479.18	479.19	-0.01	516.97	516.92	0.05
32	483.7	483.68	0.02	518.61	518.59	0.02
33	475.66	475.63	0.03	527.91	527.81	0.10
34	474.45	474.47	-0.02	513.16	513.18	-0.02
35	479.14	479.11	0.03	519.60	519.59	0.01
36	468.65	468.69	-0.04	511.02	511.03	-0.01
37	481.45	481.4	0.05	503.04	502.98	0.06
38	475.73	475.71	0.02	498.04	498.09	-0.05
39	474.9	474.91	-0.01	501.13	501.18	-0.05
40	475.36	475.33	0.03	500.20	500.12	0.08
41	486.09	486.11	-0.02	510.35	510.23	0.12
42	476.42	476.39	0.03	499.25	499.27	-0.02
偏差均值	0			0		
标准偏差	0.03			0.05		

表 3-20 西宁地区滤膜两次称量数据

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
1	481.63	481.62	0.01	519.87	519.86	0.02
2	474.04	474.02	0.02	512.82	512.81	0.01
3	488.56	488.57	-0.01	526.14	526.12	0.02
4	485.26	485.28	-0.02	524.80	524.78	0.01
5	476.40	476.41	-0.01	515.08	515.06	0.02
6	478.28	478.26	0.02	516.21	516.20	0.01
7	476.99	476.96	0.03	490.70	490.72	-0.02
8	475.15	475.15	0.00	488.89	488.92	-0.03
9	479.62	479.62	-0.00	492.94	492.95	-0.01
10	482.42	482.39	0.02	496.46	496.44	0.02
11	480.62	480.59	0.03	494.35	494.32	0.03
12	477.61	477.58	0.03	490.52	490.52	-0.00
13	476.83	476.82	0.00	493.40	493.39	0.02
14	488.38	488.38	-0.01	504.86	504.85	0.01
15	482.68	482.69	-0.00	498.73	498.75	-0.01
16	477.68	477.67	0.01	494.79	494.81	-0.02
17	470.81	470.78	0.02	487.47	487.50	-0.03
18	473.00	472.99	0.01	480.87	480.89	-0.02
19	468.78	468.78	0.01	493.76	493.79	-0.03
20	476.59	476.59	-0.00	500.03	500.01	0.02
21	476.49	476.49	-0.00	499.38	499.36	0.02
22	479.07	479.08	-0.01	505.65	505.67	-0.02
23	485.12	485.12	-0.00	510.52	510.54	-0.02
24	487.57	487.56	0.01	512.12	512.15	-0.03
25	476.22	476.23	-0.00	495.20	495.18	0.03
26	478.34	478.32	0.02	496.16	496.18	-0.01
27	480.52	480.53	-0.02	498.05	498.09	-0.04
28	472.33	472.34	-0.01	491.57	491.61	-0.04
29	474.71	474.72	-0.01	492.55	492.58	-0.03
30	478.92	478.93	-0.01	497.49	497.52	-0.03
31	474.99	474.96	0.03	494.31	494.32	-0.02
32	480.02	480.01	0.00	498.85	498.88	-0.03
33	478.88	478.89	-0.01	497.45	497.43	0.02



样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
34	478.07	478.09	-0.02	498.67	498.65	0.02
35	475.70	475.71	-0.01	495.56	495.54	0.02
36	476.34	476.31	0.03	493.64	493.61	0.03
37	469.71	469.69	0.02	487.05	487.03	0.02
38	476.27	476.27	0.00	492.86	492.84	0.02
39	475.67	475.67	-0.00	492.58	492.60	-0.02
40	475.54	475.53	0.01	492.88	492.91	-0.03
41	481.05	481.04	0.01	498.52	498.55	-0.02
42	480.71	480.71	0.00	500.08	500.07	0.01
偏差均值	0			0		
标准偏差	0.01			0.02		

表 3-21 青岛地区滤膜两次称量数据

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
1	473.46	473.46	0.00	473.80	473.81	0.01
2	480.29	480.32	-0.03	480.67	480.67	0.00
3	472.78	472.78	0.00	473.21	473.20	0.01
4	479.33	479.30	0.03	479.71	479.72	0.01
5	472.42	472.43	-0.01	472.78	472.82	0.04
6	478.38	478.39	-0.01	478.80	478.76	0.04
7	475.20	475.23	-0.03	489.42	489.43	0.01
8	475.67	475.66	0.01	490.64	490.65	0.01
9	479.68	479.71	-0.03	494.85	494.80	0.05
10	473.30	473.32	-0.02	487.99	487.99	0.00
11	474.33	474.32	0.01	488.90	488.91	0.01
12	471.80	471.80	0.00	487.42	487.42	0.00
13	475.24	475.26	-0.02	524.29	524.35	0.06
14	473.36	473.34	0.02	523.42	523.51	0.09
15	479.75	479.72	0.03	530.27	530.35	0.08
16	475.51	475.48	0.03	526.15	526.08	0.07
17	480.98	481.01	-0.03	531.62	531.71	0.09
18	477.20	477.24	-0.04	529.15	529.26	0.11
19	471.84	471.84	0.00	518.08	518.12	0.04

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
20	469.14	469.10	0.04	517.20	517.23	0.03
21	475.65	475.65	0.00	524.55	524.56	0.01
22	483.92	483.94	-0.02	531.19	531.16	0.03
23	472.08	472.08	0.00	519.55	519.60	0.05
24	486.49	486.50	-0.01	536.48	536.48	0.00
25	471.12	471.13	-0.01	501.66	501.68	0.02
26	479.90	479.92	-0.02	512.07	512.06	0.01
27	469.82	469.83	-0.01	502.51	502.53	0.02
28	474.97	474.99	-0.02	506.53	506.66	0.06
29	480.74	480.75	-0.01	511.36	511.41	0.05
30	482.83	482.83	0.00	516.49	516.48	0.01
31	478.36	478.34	0.02	499.96	499.97	0.01
32	465.00	465.03	-0.03	488.54	488.54	0.00
33	477.00	477.01	-0.01	500.25	500.21	0.04
34	474.18	474.16	0.02	497.10	497.14	0.04
35	473.98	473.96	0.02	496.50	496.46	0.04
36	477.01	477.05	-0.04	500.83	500.83	0.00
37	474.92	474.94	-0.02	486.07	486.09	0.02
38	474.20	474.20	0.00	485.83	485.84	0.01
39	476.69	476.69	0.00	488.51	488.54	0.03
40	478.32	478.32	0.00	489.92	489.95	0.03
41	479.78	479.74	0.04	491.28	491.26	0.02
42	484.46	484.45	0.01	496.70	496.72	0.02
偏差均值	0			0.03		
标准偏差	0.02			0.03		

表 3-22 武汉地区滤膜两次称量数据

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
1	478.78	478.79	0.01	479.32	479.33	0.01
2	470.27	470.27	0.00	470.99	470.99	0.00
3	478.79	478.78	-0.01	479.28	479.30	0.02
4	482.10	482.10	0.00	482.71	482.72	0.01
5	470.30	470.30	0.00	470.76	470.77	0.01

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
6	468.57	468.56	-0.01	469.10	469.07	-0.03
7	473.59	473.62	0.03	504.92	504.94	0.02
8	484.29	484.30	0.01	515.88	515.86	-0.02
9	474.79	474.81	0.02	505.78	505.75	-0.03
10	483.45	483.45	0.00	514.39	514.41	0.02
11	477.47	477.50	0.03	509.24	509.27	0.03
12	476.01	476.00	-0.01	506.95	506.97	0.02
13	469.09	469.08	-0.01	499.72	499.74	0.02
14	478.48	478.50	0.02	509.02	509.03	0.01
15	477.04	477.04	0.00	507.59	507.58	-0.01
16	468.64	468.64	0.00	499.21	499.23	0.02
17	474.49	474.50	0.01	503.56	503.59	0.03
18	474.57	474.56	-0.01	504.83	504.81	-0.02
19	473.87	473.86	-0.01	500.66	500.67	0.01
20	484.98	484.95	-0.03	512.23	512.22	-0.01
21	479.11	479.09	-0.02	505.74	505.76	0.02
22	472.79	472.77	-0.02	499.39	499.38	-0.01
23	478.77	478.77	0.00	505.91	505.92	0.01
24	481.10	481.13	0.03	507.29	507.31	0.02
25	470.07	470.07	0.00	484.98	484.97	-0.01
26	471.60	471.62	0.02	486.57	486.58	0.01
27	480.33	480.34	0.01	495.25	495.26	0.01
28	480.12	480.14	0.02	494.96	494.98	0.02
29	486.38	486.36	-0.02	501.66	501.68	0.02
30	483.42	483.40	-0.02	498.27	498.26	-0.01
31	477.36	477.33	-0.03	479.54	479.55	0.01
32	472.42	472.43	0.01	474.57	474.56	-0.01
33	474.53	474.51	-0.02	476.61	476.62	0.01
34	475.55	475.55	0.00	477.68	477.69	0.01
35	479.95	479.95	0.00	482.11	482.12	0.01
36	470.35	470.36	0.01	472.37	472.38	0.01
37	475.62	475.63	0.01	492.29	492.30	0.01
38	478.78	478.80	0.02	495.69	495.70	0.01
39	473.56	473.57	0.01	490.41	490.43	0.02
40	480.00	480.01	0.01	496.72	496.75	0.03

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
41	488.62	488.63	0.01	505.39	505.40	0.01
42	478.38	478.36	-0.02	495.35	495.37	0.02
偏差均值	0			0.01		
标准偏差	0.02			0.02		

表 3-23 广东地区滤膜两次称量数据

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
1	470.35	470.35	0.00	470.77	470.72	0.05
2	475.70	475.43	0.27	475.76	475.75	0.01
3	485.15	484.82	0.33	485.15	485.13	0.02
4	479.72	479.34	0.38	479.90	479.86	0.04
5	479.33	479.06	0.27	479.73	479.65	0.08
6	482.44	482.18	0.26	482.80	482.80	0.00
7	480.83	481.02	-0.19	492.54	492.23	0.31
8	484.61	484.62	-0.01	495.81	495.45	0.36
9	478.79	478.80	-0.01	489.92	489.68	0.24
10	483.49	483.58	-0.09	495.19	495.08	0.11
11	479.17	479.58	-0.41	490.55	490.44	0.11
12	476.83	477.09	-0.26	488.05	487.77	0.28
13	479.53	479.65	-0.12	489.22	489.14	0.08
14	484.01	484.12	-0.11	494.02	493.76	0.26
15	478.93	478.94	-0.01	488.84	488.65	0.19
16	477.76	477.89	-0.13	487.39	487.44	-0.05
17	477.91	478.12	-0.21	487.05	487.52	-0.47
18	477.36	477.43	-0.07	486.80	486.79	0.01
19	478.46	478.31	0.15	486.88	487.05	-0.17
20	484.92	484.69	0.23	493.58	493.31	0.27
21	473.39	473.36	0.03	482.38	481.95	0.43
22	479.19	478.99	0.20	487.61	487.55	0.06
23	481.15	481.14	0.01	489.89	489.87	0.02
24	481.45	481.32	0.13	489.91	489.76	0.15
25	476.85	477.03	-0.18	486.68	486.78	-0.10
26	474.53	474.48	0.05	484.41	484.32	0.09

样品编号	空白滤膜 (mg)			采样后滤膜 (mg)		
	第一次称量	第二次称量	偏差	第一次称量	第二次称量	偏差
27	484.28	484.26	0.02	494.09	494.05	0.04
28	480.02	479.88	0.14	489.87	489.70	0.17
29	480.26	479.96	0.30	490.24	490.16	0.08
30	470.29	470.14	0.15	480.22	480.22	0.00
31	476.93	477.18	-0.25	485.75	485.83	-0.08
32	472.25	472.16	0.09	480.89	481.10	-0.21
33	475.51	475.61	-0.10	484.49	484.58	-0.09
34	486.72	486.78	-0.06	495.74	495.87	-0.13
35	479.49	479.57	-0.08	488.87	488.92	-0.05
36	484.14	484.02	0.12	493.34	493.30	0.04
37	482.01	482.14	-0.13	489.59	489.51	0.08
38	476.14	476.18	-0.04	483.75	483.67	0.08
39	471.24	471.36	-0.12	478.98	479.03	-0.05
40	475.49	475.48	0.01	483.07	483.07	0.00
41	476.97	477.17	-0.20	484.73	484.83	-0.10
42	478.18	478.32	-0.14	485.93	485.96	-0.03
偏差均值	0.02			0.04		
标准偏差	0.18			0.16		

## 6、不恰当运输的影响

将武汉和西宁两地采样后的滤膜以快递的方式运送至青岛地区，两个实验室称量的偏差如表 3-24 和表 3-25。由于运输过程带来颗粒物的损失量和颗粒物重量相关，颗粒物质量越大，损失的质量也越多，由于不恰当运输带来的损失高达 10%以上。

表 3-24 不恰当运输对称量数据的影响（武汉-青岛）

样品编号	运输前颗粒物重量 (mg)	运输后颗粒物重量 (mg)	偏差 (mg)	相对偏差 (%)
1	22.32	23.54	1.22	5.18%
2	36.915	35.77	1.145	3.10%
3	32.23	33.25	1.02	3.07%
4	25.5	26.605	1.105	4.15%
5	26.12	27.145	1.025	3.78%
6	23.07	26.185	3.115	11.90%
7	13.92	14.84	0.92	6.20%

样品编号	运输前颗粒物重量 (mg)	运输后颗粒物重量 (mg)	偏差 (mg)	相对偏差 (%)
8	14.26	15.3	1.04	6.80%
9	13.99	14.855	0.865	5.82%
10	1.95	2.135	0.185	8.67%
11	1.87	2.165	0.295	13.63%
12	1.8	2.02	0.22	10.89%
13	15.95	16.73	0.78	4.66%
14	13.9	16.77	2.87	17.11%
15	16.25	16.99	0.74	4.36%
16	17.1	18.55	1.45	7.82%
17	16.77	18.665	1.895	10.15%
18	16.9	18.825	1.925	10.23%

表 3-25 不恰当运输对称量数据的影响（西宁-青岛）

样品编号	运输前颗粒物重量 (mg)	运输后颗粒物重量 (mg)	偏差 (mg)	相对偏差 (%)
1	38.83	39.5105	0.6805	1.72%
2	38.14	38.6545	0.5145	1.33%
3	37.53	37.933	0.403	1.06%
4	13.06	14.0335	0.9735	6.94%
5	13.13	13.713	0.583	4.25%
6	12.34	12.927	0.587	4.54%
7	16.36	17.1155	0.7555	4.41%
8	15.66	16.6805	1.0205	6.12%
9	7.12	7.8745	0.7545	9.58%
10	24.74	26.571	1.831	6.89%
11	23.59	25.4035	1.8135	7.14%
12	22.96	24.5705	1.6105	6.55%
13	17.93	19.2535	1.3235	6.87%
14	16.4	17.8455	1.4455	8.10%
15	16.94	18.5775	1.6375	8.81%
16	18.96	20.5785	1.6185	7.87%
17	17.52	19.8495	2.3295	11.74%
18	15.78	17.3	1.52	8.79%

## 7、采样后滤膜称量时间的影响

采样后放置十天、二十天和三十天的称量重量与采样后立即称量的重量之间有一定偏差，偏差量如表 3-26。河北、武汉地区三十天内颗粒物重量的损失在 2%以内；西宁地区三十天内颗粒物重量的损失在 1%以内；广州地区三十天内颗粒物重量的损失高达 10%以上。

表 3-26 采样后滤膜称量时间对称量数据的影响

样品编号	颗粒物重量 (mg)	十天后重量偏差 (mg)	二十天后重量偏差 (mg)	三十天后重量偏差 (mg)
河北 1	47.9	0.01	-0.14	-0.45
河北 2	50.81	-0.47	-0.68	-0.86
河北 3	54.87	0.16	0.04	-0.04
河北 4	35.06	-0.27	-0.30	-0.35
河北 5	37.6	-0.39	-0.48	-0.52
河北 6	42.76	-0.35	-0.46	-0.64
河北 7	26.02	-0.09	-0.28	-0.40
河北 8	26.98	-0.10	-0.26	-0.45
河北 9	30.66	-0.04	-0.18	-0.46
武汉 1	31.32	-0.76	-0.56	-0.70
武汉 2	31.57	-0.72	-0.56	-0.74
武汉 3	30.96	-0.35	-0.18	-0.28
武汉 4	26.80	-0.51	-0.33	-0.48
武汉 5	27.26	-0.54	-0.34	-0.52
武汉 6	26.65	-0.44	-0.26	-0.50
武汉 7	14.90	-0.44	-0.35	-0.55
武汉 8	14.96	-0.43	-0.33	-0.54
武汉 9	14.92	-0.54	-0.36	-0.56
西宁 1	38.213	-0.21	-0.18	-0.26
西宁 2	38.776	-0.21	-0.16	-0.25
西宁 3	37.546	-0.15	-0.11	-0.16
西宁 4	24.982	-0.12	-0.11	-0.18
西宁 5	23.437	-0.04	-0.06	-0.10
西宁 6	22.883	-0.09	-0.11	-0.15
西宁 7	13.745	-0.14	-0.16	-0.16
西宁 8	13.774	-0.23	-0.24	-0.24

样品编号	颗粒物重量 (mg)	十天后重量偏差 (mg)	二十天后重量偏差 (mg)	三十天后重量偏差 (mg)
西宁 9	13.329	-0.09	-0.12	-0.11
广东 1	11.39	-1.75	-1.20	-1.67
广东 2	10.85	-1.45	-1.06	-1.52
广东 3	10.875	-1.45	-1.00	-1.45
广东 4	9.755	-0.62	-0.94	-1.12
广东 5	9.90	-0.94	-1.03	-1.14
广东 6	9.86	-0.72	-0.91	-1.06
广东 7	7.515	-0.61	-0.60	-0.64
广东 8	7.625	-0.56	-0.56	-0.56
广东 9	7.76	-0.56	-0.52	-0.47

#### 四、结论

1、按照 HJ 168，六个实验室的方法检出限为 0.8~3.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间；考虑背景值的因素，方法检出限为 3.5~6.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间。

2、六个实验室分别在六个地区的精密度测试在 0.8%~7.6%之间，基本小 7%。

3、采样后滤膜上的颗粒物中有半挥发性有机物，长时间放置会有损失。30 天内的损失在 2%以内。

4、颗粒物附着在滤膜上，不恰当的运输会导致颗粒物的散落，从而使得颗粒物的损失。这种损失的影响较大，损失率甚至高达 10%以上。

5、滤膜平衡 24 h 后，称量的重量基本稳定。

6、经过对滤膜称量重复性的反复验证，万分之一天平称量的标准偏差约为 0.4 mg，十万分之一天平称量的标准偏差约为 0.05 mg。间隔 1 h 的两次称量偏差基本在 1 mg/0.1 mg 之间。

7、恒温恒湿环境对称量的准确性和重复性影响很大，应确保平衡和称量环境均为恒温恒湿条件。相比手工称量环境，自动称量系统的重复性更好。广州地区称量环境没有恒温恒湿，导致 30 天内称量结果产生超过 10%的偏差；西宁地区的称量数据尤为稳定。