

附件 3

《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测质量评估  
指南（征求意见稿）》  
编制说明

《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测质量评估指南》

标准编制组

二〇二〇年十二月

项目名称：《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测质量评估指南》

项目统一编号：2017-20

项目承担单位：中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心

编制组主要成员：杨婧、付强、吴晓凤、安欣欣、郭羽、元洁、白宇、李灵、丁俊傑、王光

环境标准研究所技术负责人：曹宇、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

# 目 录

1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2. 制订的必要性.....	3
2.1 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.2 国内外研究与管理现状.....	4
3. 国内外相关分析方法研究.....	4
3.1 主要国家和地区相关方法研究.....	4
3.2 国内相关标准分析方法研究.....	8
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	9
4.1 标准制订的基本原则.....	9
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	10
4.3 标准制修订的技术路线.....	10
5 主要技术内容说明.....	11
5.1 适用范围.....	11
5.2 规范性引用文件.....	12
5.3 术语和定义.....	12
5.4 评估方法.....	12
5.5 试剂和材料.....	12
5.6 仪器和设备.....	12
5.7 评估范围.....	13
5.8 质量评估.....	13
5.9 现场比对.....	13
5.10 结果计算与表示.....	25
5.11 质量保证与质量控制.....	27
6 标准验证.....	28
7 参考文献.....	29

# 《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测质量评估指南 （征求意见稿）》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

为规范国家环境监测网环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测质量监督核查工作，2017年原环境保护部科技标准司发布《关于开展2017年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2017〕413号），将《国家环境监测网环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测手工比对现场核查技术规定》列入2017年标准制订项目，项目统一编号为2017-20。中国环境监测总站承担标准编制工作，协作单位为北京市环境保护监测中心、天津市环境监测中心和重庆市生态环境监测中心。2017年4月原环保部监测司与中国环境监测总站签订了项目任务合同书。

#### 1.2 工作过程

##### （1）成立标准编制小组

中国环境监测总站在接到《国家环境监测网环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测手工比对现场核查技术规定》标准制修订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准制修订工作启动会。小组成员包括具有空气监测现场采样、自动监测系统运行维护以及数据分析等丰富经验的同志。

##### （2）查询国内外相关标准和文献资料

在标准编制过程中，编制组对方法进行了文献调研和初步研究。根据标准制修订项目计划的要求，收集国内外关于环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测手工比对的研究现状、相关方法标准及其存在的问题，对现有各种方法和颗粒物监测手工比对现场核查工作需求开展广泛而深入的调查研究。

##### （3）初步确定工作方案和技术路线

经过文献调研及初步研究后，初步提出工作方案和标准研究技术路线，于2017年7月22日，编制组在北京组织召开了标准制修订项目的启动研讨会。7月编制了开题论证报告，并随着研究工作的深入不断修改完善。

##### （4）专家研讨会

2017年11月14日，标准编制单位科技处组织召开了专家研讨会，对标准的研究进展和开题材料进行了审查。与会专家听取了标准编制组关于标准前期调研、技术路线和研究内容等的汇报，认为标准的开题报告和文本齐全，技术路线科学可行，研究内容合理，能满足环境空气颗粒物自动监测监督检查的需求。建议：应针对标准中涉及的计量器具，统一提出

检定/校准要求，采样滤膜采用特氟龙材质，建议通过进一步积累更多的数据结果，完善数据质量评价依据；将标准名称修改为“环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测手工比对现场核查技术规范”。会后标准编制组对照专家意见，对标准文本和开题报告进行了修改。

2018年2月2日，原环境保护部环境标准研究所组织召开了专家研讨会，与会专家组听取了标准编制单位关于标准内容的介绍，建议：补充完善国内外相关标准的技术内容和有关研究情况，完善实验方案、细化实验内容，选择典型区域和气象环境条件的代表城市进行实验；补充说明本标准与《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》之间的关系；在工作基础上，提出标准名称的修改建议。会后标准编制组对标准的开题报告和文本进行了补充完善，组织北京市环境保护监测中心、天津市环境监测中心和重庆市生态环境监测中心3家参与单位针对本标准中的比对时长等关键参数开展现场实验研究。

2018年3月7日，标准编制单位科技处组织召开了专家研讨会，与会专家建议：标准名称修改为“环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测质量核查技术规范”；补充颗粒物自动监测现场核查相关内容，核查内容与HJ 817《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》相衔接；进一步修改完善文字表达；建议尽快补充立项《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、CO）自动监测质量核查技术规范》，完善环境空气自动监测质量核查技术体系。会后标准编制组对标准的开题报告和文本进行了补充完善。

2018年10月22日，标准编制组召开了专家研讨会，与会专家建议：增加评估点位选取的原则；修改完善文字表述，注意术语等表述的一致性和准确性；补充细化运维检查内容；进一步完善“结果评价与处理”，增加监测仪器精密度的评价方法；进一步完善编制说明，补充技术指标等相关验证数据，对结果判定的依据进行详细说明。会后标准编制组对标准文本和编制说明相关内容进行了修改和补充完善。

#### （5）标准验证

2018年3月，编制组在北京、天津和重庆开展了颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测的比对，依据此技术规范在上述3个城市进行了为期一个月的比对方法验证。通过现场比对，总结技术规范在实际应用中的问题，并根据数据统计情况和专家意见，对技术规范中的比对时长、结果评价等参数进行修改优化。

2018年~2019年，按照修改后的标准内容，中国环境监测总站组织开展30余个城市的颗粒物自动监测的比对核查。对标准中的技术细节进行了验证，结果表明该标准科学可行，可对颗粒物自动监测数据质量进行评估。

#### （6）开题论证会

2018年6月15日，原环境保护部环境标准研究所组织召开标准开题论证会，论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，认为标准主编单位提供的材料齐全、内容完整，主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研，标准定位基本准确，技术路线合理可行，论证委员会通过该标准的开题论证，建议：将标准名称改为《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测质量评估指南》；补充细化比对点位比例、采样时长、比对操作细节等内容，补充快速检查的内容和程序，以达到快速检查自动监测设备运行状况的目的；补充必要的质量评估指标及计算方法；按照《环境保护标准出

版技术指南》(HJ 565-2010)的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

会后编制组根据专家意见,对标准文本进行了修改,编制形成《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>)自动监测质量评估指南》(征求意见稿)和《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>)自动监测质量评估指南编制说明》(征求意见稿)。

#### (7) 征求意见稿站内审核会

2019年1月16日,标准编制单位科技处组织召开了标准征求意见稿站内审核会,与会专家听取了标准主编单位所作的征求意见稿标准文本和编制说明的内容介绍,经质询、讨论,认为标准编制组提供的材料齐全、内容较完整、格式较规范,标准具有科学性、适用性和可操作性,能满足颗粒物(PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>)自动监测质量评估的要求,建议:细化点位抽取和评估结果的评价与处理等内容,给出最少的点位抽取数量,明确评估结果的计算方法;明确参比采样器定义、自动称重系统技术要求等内容;梳理手工比对技术要求、结果评价等内容的逻辑关系;合理设置审核采样器性能检查程序,增强可操作性;进一步充实完善编制说明。会后编制组根据专家意见,对标准征求意见稿的文本进行了相应修改,在适用范围中增加了质量评估的适用情形,规定了最少的点位抽取数量,修改审核采样器性能审查程序使其更具有可操作性,在结果评价中给出了以“相对偏差的相对位置值”、“95%置信区间”为控制指标和散点图三种年度数据质量目标的确定方法。

#### (10) 征求意见稿技术审查会

2019年7月25日,生态环境部生态环境监测司组织召开了征求意见稿技术审查会,审查委员会听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍,经质询、讨论,一致通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后,提请公开征求意见:进一步明确适用范围,该标准用于区域颗粒物自动监测质量评估,不做单个站点评估;完善评估方法,包括:评估质量目标的制定方法、评估前提条件和评估指标;将自动监测结果数据质量评价方法从附录D调整至正文中;完善评估指标相对误差的公式表达;与规范性引用文件中删除HJ 818,补充量值传递流程;完善评估指标相对误差的公式表达;与《环境空气臭氧自动监测质量评估指南》(2017-21)结构内容保持一致;按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。会后标准编制组根据审查委员会意见,进一步明确该标准适用于外部质量监督检查,增加了数据质量目标的制定方法和评价指标,明确需关键参数检查合格作为开展比对评估的前提条件,补充评估方法,完善公式表达和文字表述。

## 2 制订的必要性

### 2.1 相关环保标准和环保工作的需要

(1) 管理上,监测事权上收工作亟需规范化的监督手段作保障。

2013年,《国务院关于印发大气污染防治行动计划的通知》(国发〔2013〕37号)中指出“建设城市站、背景站、区域站统一布局的国家空气质量监测网络,加强监测数据质量管理,客观反映空气质量状况”,强调了数据质量的重要性;当前,环境监测事权上收工作是全国环境管理工作的重中之重,原环境保护部要求,应“建立全国统一的实时在线环境监控

系统，保证监测数据的准确性、及时性、权威性，到 2018 年，全面完成国家环境监测站点及国控断面上收工作”。彼时，国家环境监测网颗粒物自动监测运维工作将统一交由社会化机构实施。2016 年，为贯彻落实《环境保护法》和《生态环境监测网络建设方案》（国办发〔2015〕56 号），加强环境监测质量管理和质量控制，原环境保护部印发了《“十三五”环境监测质量管理工作方案》（环办监测〔2016〕104 号），强调需强化外部质量监督，有效规范环境监测活动，保障环境监测数据的准确性和权威性。

综上，为强化对社会化机构的运维监督，进一步加强环境空气自动监测质量管理，有必要建立一套科学、规范、且行之有效的颗粒物自动监测现场核查技术体系，编制相应技术规范，以及时发现区域颗粒物监测工作存在问题，推动其有效改进，以保证环境空气自动监测质量；同时，给出监测数据质量的量化评估结果，为环境管理工作提供技术支撑。

（2）技术上，颗粒物自动监测考核比对的技术路线与常规气态污染物不同，需要针对性制订核查技术规范。

与 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、CO 等污染物采用气体标准样品进行考核的方式不同，目前 PM<sub>2.5</sub> 不能通过标准样品的方式进行质控监督。目前国际上普遍采用手工采样称重法的结果作为颗粒物监测“真值”，用来检验各种自动监测设备的数据质量。针对现场核查工作的独立性、时效性要求，需要制订现场核查技术规范。

## 2.2 国内外研究与管理现状

首先，该技术规范是《环境空气质量标准》（GB3095-2012）的配套要求；其次，为了规范环境空气颗粒物监测的全程序工作，原环保部相继发布了《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定 重量法》（HJ 618-2011）、《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》（HJ 93-2013）、《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>）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（PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018），上述标准/技术规范分别从采样标准方法、手工采样器设计生产和检测、自动监测系统安装验收以及自动监测系统本身的日常运行维护等方面进行了标准化。

颗粒物自动监测的外部质量监督核查作为运维监督、监测运行及数据质量评估重要的外部质控手段，尚未建立相关技术规范，颗粒物自动监测外部质量监督核查工作的系统性、规范性无法保障。

综上，制订颗粒物自动监测质量评估指南，并开展各类外部质量监督工作是当务之急。

## 3 国内外相关分析方法研究

### 3.1 主要国家和地区相关方法研究

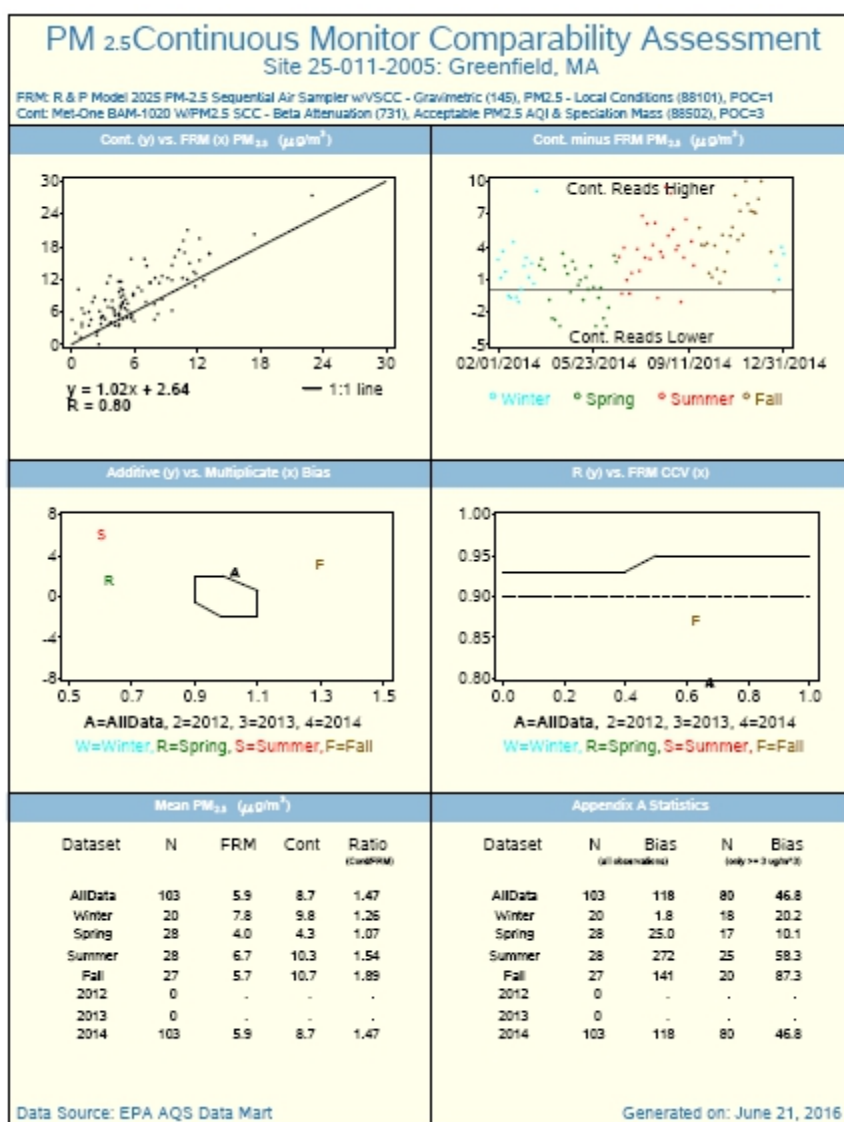
在颗粒物监测领域，目前国际上普遍采用手工采样称重法的结果作为其“真值”，用来检验各种连续监测设备的数据质量。

#### （1）美国

美国于 1997 年颁布新的空气质量标准，设定了 PM<sub>2.5</sub> 的浓度限值，但美国先期是采用手工采样称重的方法监测 PM<sub>2.5</sub> 浓度，之后才逐渐采用自动监测等效方法测定实时浓度。

在颗粒物监测质量控制方面，美国主要开展两类颗粒物手工比：一类为站点比对（Collocated sampler），另一类为颗粒物自动监测性能评估项目（Performance Evaluation Program, PEP），二者的工作目的和比对要求均不相同。前者由子站运维机构实施，目的是考察单个站点颗粒物监测结果的期间精密性，对于等效方法，评估其与参比方法的偏差；后者由质控/检查机构实施，目的是独立于运维机构，评估区域颗粒物监测的测量偏差，现已制定发布了性能评估项目的标准操作规程和质量保证计划等技术文件。二者比对的频次、程序、结果的计算和评价方法也不相同。具体如下。

对于站点比对（Collocated sampler），主要对单个站点比对结果进行评价，采用站点对被审核设备与参比设备监测数据进行线性分析，使用几何形状来验证被审核设备的性能。比对报告如图 1 所示。



左上：线性回归关系  
 右上：差值的季节变化  
 左中：不同时段数据的斜率和截距  
 右中：不同时段数据的相关系数  
 左下：不同时段数据的平均值和比值  
 右下：不同时段数据的相对偏差

图 1 PM<sub>2.5</sub>连续监测仪比对报告



对于颗粒物自动监测性能评估项目（PEP 项目），1998 年美国 EPA 制定了性能评估项目的标准操作规程，2002 年、2006 年、2009 年分别进行了 3 次重大修订。操作规程主要通过采样滤膜统一的收集、发放、称量和比对结果的规范化报送，保证评估结果科学、真实。此外，操作规程还对比对结果的计算和评价进行了详细规范。该项目的数据将汇报给站点管辖的机构，同时，某些数据也需要汇报给美国环保署区域办公室。

性能评估项目的主要流程如图 2 所示。

- ① 美国环保署空气质量计划与标准办公室向称量实验室发放滤膜，在实验室对滤膜进行检查、恒重、标记、称量，并且为现场试验做好准备；
- ② 实验室称重后，将滤膜装入膜夹并且连同监管链表格（Chain-of-Custody Forms）邮寄至各区域办公室；
- ③ 现场技术人员将滤膜夹、现场数据表、监管链表格带至现场并且操作采样器；
- ④ 采样完成后，现场技术人员将采样后的膜夹、采样数据、现场数据表、监管链表格等寄回称量实验室（同时保留相关数据备份）；
- ⑤ 称量实验室恒重、称量滤膜，对数据进行验证、批准后，录入美国环保署的空气质量系统中。

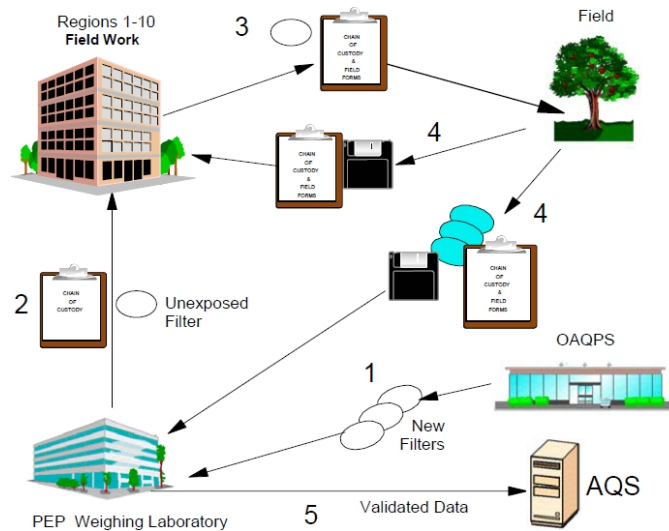


图 2 性能评估项目流程概览

性能评估项目对现场活动和实验室活动都有明确的要求，例如，人员分为现场专家与实验室分析员，并且应具备相应资质，并且通过 EPA 的认证；设备方面，要求便携式的审核采样器应坚固、耐用，适于频繁运输等。目前 EPA 公布的 PM<sub>2.5</sub> 监测数据质量目标（Data Quality Objective, DQO）为精确度（CV ≤ 10%）和准确度(偏差，D ≤ ±10%)。DQO 的确定采用区间估计法，具体如下：

按公式 1 计算同时段自动监测结果相对比对监测监测结果的相对偏差（d）。

$$d = \frac{x_C - x_M}{x_M} \times 100\% \quad (1)$$

式中：X<sub>m</sub> 为手工监测结果，X<sub>c</sub> 为同时段自动监测结果，d 为比对结果的相对偏差。

按公式（2）采用全年比对监测结果的相对偏差（d）的 95%置信区间以评价 PM<sub>2.5</sub> 自动

监测数据的准确度。

$$m \pm t_{0.975,n} \times \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

式中：m 为 d 的均值，s 为 d 的标准偏差，n 为比对结果数据量。

## (2) 欧洲

欧洲委员会联合研究中心环境与可持续发展研究所 (JRC-IES, EC) 曾与相关机构合作，于 2006 年至 2009 年在欧洲开展了一项颗粒物监测的质量保证与质量控制项目。该项目利用移动实验室搭载手工采样器对 18 个国家的 PM<sub>2.5</sub> 自动 (或手工) 监测设备开展了现场比对活动，采用不确定度、相对偏差等指标评价自动监测数据质量，目的是评估各国参考实验室 (NRLs) 与 JRC 的可比性，监测站例行监测与 JRC 的可比性，参比方法与等效方法在现场的可比性及 DQO 的达成情况以及自动监测仪校正系数的使用及实施状态。

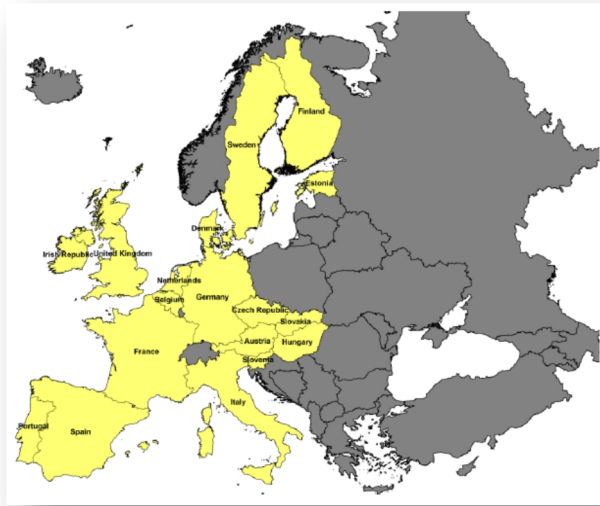


图 3 欧洲颗粒物监测的质量保证与质量控制项目覆盖国家

为了避免极端天气的影响，欧洲 2006-2009 年的比对工作选择在春秋两季开展，大多数比对工作在城市背景点进行。每个点位的比对持续至少 14 天，获取至少 14 对日均值。

欧洲 18 个国家的 35 个实验室参与了此项比对工作，使用了多种手工采样器，例如 PM<sub>10</sub> 的采样包括了 29 台小流量采样器和 13 台大流量采样器；PM<sub>2.5</sub> 的采样包括了 17 台小流量和 3 台大流量采样器。参与此项工作的自动设备也覆盖多种原理，包括振荡天平法、振荡天平法联用膜动态测试系统、β射线法以及光散射法等。

比对工作中，首先，对参与比对的手工采样器与 EN12341、EN14907 中规定的参比方法采样器开展等效性测试。采样工作按照上述欧盟标准进行。

采用相对误差进行数据质量评价。欧洲成员国 PM<sub>10</sub> 与 PM<sub>2.5</sub> 的限制值分别为 50μg/m<sup>3</sup> (日均值)，PM<sub>2.5</sub> 的限制值是 25μg/m<sup>3</sup> (小时值)，在限制值处的数据质量目标为±25%。比对工作中，当参比采样器所测数据高于限制值的 75%时，才与数据质量目标进行比较，否则不进行评价。

综合来看，PM<sub>10</sub>与PM<sub>2.5</sub>测试结果超出数据质量目标的比例分别为7.1%与23.8%。

### 3.2 国内相关标准分析方法研究

总站承担了《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》(HJ 93-2013)、《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013)等标准制修订项目，标准中包含不同环节的颗粒物监测设备手工比对相关内容。手工比对作为一种行之有效的颗粒物自动监测量值传递手段，上述部分规范采用该手段进行颗粒物手工采样器和自动监测设备性能评价，并规定了比对程序和评价方法（见表1）。然而上述规范更侧重于采样器和自动监测仪技术性能的校验，比对周期较长，用于当前国家网大量自动站的外部监督不具有可操作性。

《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ817-2018)规定了颗粒物自动监测仪的准确度审核要求，替代《环境空气质量自动监测技术规范》(HJ/T 193-2005)中质量保证和质量控制相关内容，但其更侧重于日常监测例行开展的内部质控工作，对以外部质量监督核查为目标的审核采样器性能审核、比对结果评价方法等未做具体规定，另外其对比对时长(20h)、比对频次等的要求无法满足外部质量监督核查对核查时效性、针对性和随机性的要求。外部质量监督可能根据自动监测数据的质控分析结果开展以问题为导向的飞行检查，检查内容根据问题可以选择性开展现场核查、手工比对等内容，与例行内部质控工作相比更加灵活随机。

综上，由于颗粒物自动监测现场核查工作特点和工作目标不同，上述手工比对的频次要求、评价指标和评价方法不能完全满足现场核查工作需求。

表1 国内关于环境空气颗粒物自动监测手工比对相关标准规范和文件

序号	标准名称	主要针对的内容	比对要求及相关指标
1	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(HJ 93—2013)	手工采样器的设计、生产和检测	PM <sub>10</sub> : 至少10天; 数据有效性评价指标: 参比采样器: 每组样品浓度的相对偏差或相对标准偏差应小于等于5μg/m <sup>3</sup> 或5%; 待测采样器: CP小于等于10% PM <sub>2.5</sub> : 至少23天; 数据有效性评价指标: 参比采样器: 每组样品浓度的相对偏差或相对标准偏差应小于等于5μg/m <sup>3</sup> 或5%; 待测采样器: CP小于等于15% 比对结果评价指标: 线性回归分析, 包括斜率、截距、相关系数等

序号	标准名称	主要针对的内容	比对要求及相关指标
2	环境空气颗粒物（PM <sub>10</sub> 和PM <sub>2.5</sub> ） 连续自动监测系统技术要求及检测方法技术规范（HJ 653—2013）	自动监测系统的设计、生产和检测	PM <sub>2.5</sub> ：23天；PM <sub>10</sub> ：10天 日均值参与评价 评价指标：线性回归分析，包括斜率、截距、相关系数等
3	环境空气颗粒物（PM <sub>10</sub> 和PM <sub>2.5</sub> ） 连续自动监测系统安装和验收技术规范（HJ 655—2013）	自动监测系统的安装、验收	PM <sub>2.5</sub> ：23天；PM <sub>10</sub> ：10天 日均值参与评价 评价指标：线性回归分析，包括斜率、截距、相关系数等
4	环境空气颗粒物（PM <sub>10</sub> 和PM <sub>2.5</sub> ） 连续自动监测系统运行和质控技术规范（HJ817-2018）	自动监测系统的运行维护	5天/次（每天不少于20h），每年1次 评价指标：比对结果相对偏差的数据质量目标

目前国内尚无针对环境空气颗粒物自动监测手工比对现场核查方面的规范。2012年开始，总站针对京津冀、长三角、珠三角等重点区域开展了颗粒物自动监测数据质量现场核查，利用手工采样称重法对自动监测方法进行现场比对，开展相关研究，并提出了手工比对程序以及采取分浓度区间进行数据质量评价的方法。

2014年12月，总站印发的《国家环境监测网环境空气颗粒物自动监测手工比对核查技术规范》（试行）（总站质管字〔2014〕228号）以文件形式规定了手工比对核查的工作程序、参考标准以及设定年度数据质量目标评价各点位自动数据质量，初步形成技术规范的框架。

#### （2）与本技术规范的关系

以上所列各项环境空气自动监测相关技术规范均未对颗粒物自动监测的监督检查做出规定，为达到颗粒物自动监测内部质量控制和外部监督检查的协调配合，更能发挥质量管理体系内外并重、以外促内的作用，本标准编制过程中将与《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行与质控技术规范》编制组及时进行交流、研讨，保证各技术细节科学合理，使规范具有可操作性和时效性。

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

（1）参考国外手工比对技术，结合当前我国环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）手工监测的实际情况和条件，确保标准编制的科学性、可行性和可操作性。

（2）满足国家环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测外部监督检查和数据量评估的要求。

（3）参考《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ/T 168-2010）开展标准研究工作。

## 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于国家和地方各监测单位对环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测开展外部质量监督检查时对环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测进行质量评估。

本标准环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测质量评估的方法和要求，具体的外部质量监督检查方法包括运维检查、现场比对等，具体内容包括手工比对现场核查采样器性能检验（平行性检验和准确性检验）、现场采样物资准备、仪器布设、采样时间与周期设置、数据处理与统计、数据质量评价以及质量保证与质量控制等方面的内容。监督检查时，运维检查结果合格，才对自动监测仪器进行现场比对，采用自动监测仪器与审核采样器监测结果的相对误差评估数据质量。特殊检查时也可采用其他方式。

## 4.3 标准制修订的技术路线

全面调研国内外有关颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测手工比对的相关规范文件或规定。在此基础上，研究适用于我国环境监测工作的颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测质量评估的方法和工作内容，特别是手工比对的仪器、现场手工比对操作程序、技术方法和评价方法等，编制颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测手工比对核查技术规定草案，并组织专家论证。确定技术路线及规定草案后，编制组完善草案内容，组织环境监测机构开展技术规定的验证工作，最后形成技术规定的标准文本及其编制说明。技术路线见图 4。

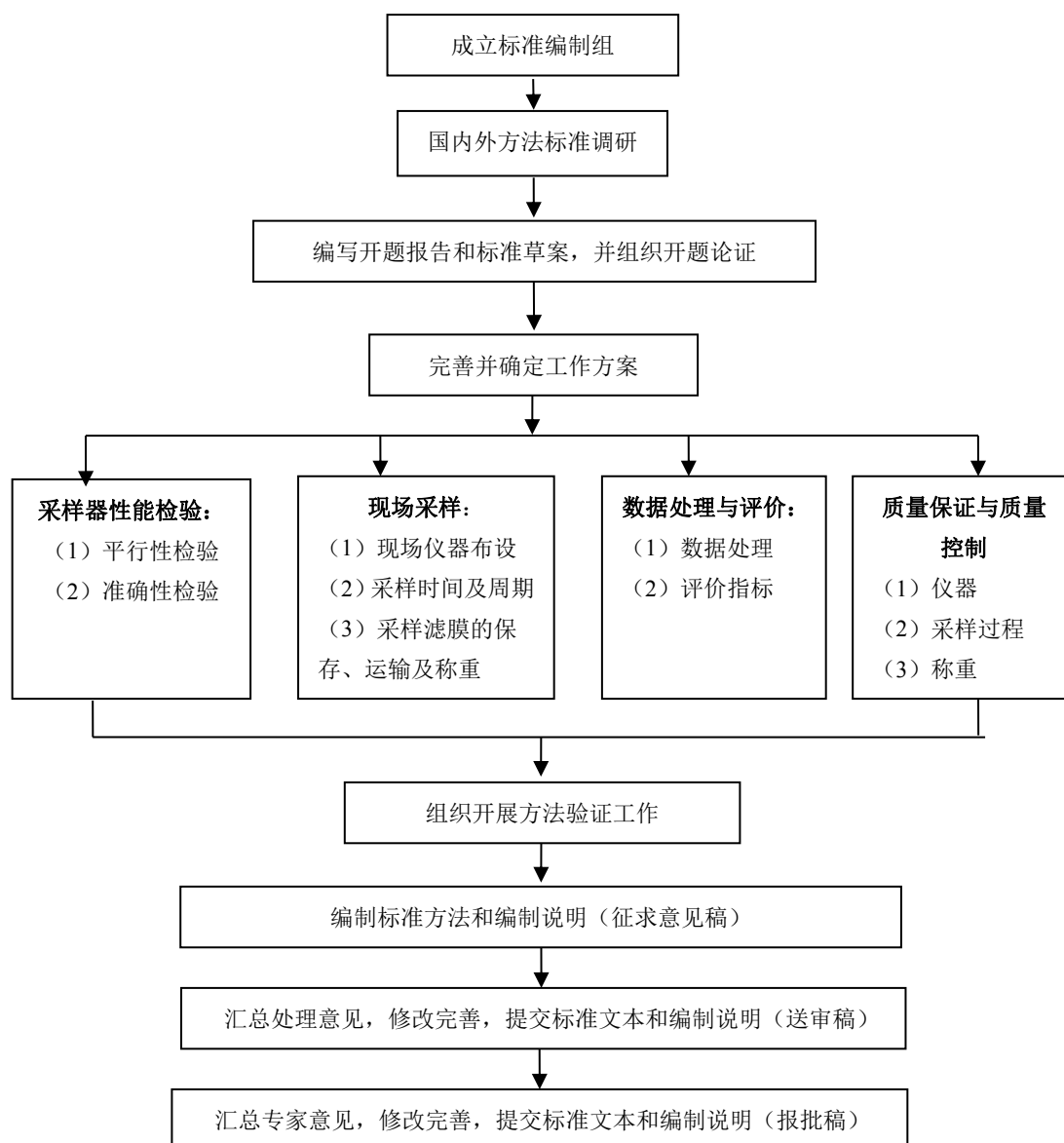


图 4 技术路线图

## 5 主要技术内容说明

### 5.1 适用范围

本指南规定了环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测质量评估的方法和要求，包括环境空气颗粒物自动监测质量评估的仪器关键参数检查和现场比对的仪器设备、操作过程、数据统计与评价等内容。

本指南适用于开展外部质量监督检查时对环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测进行质量评估。监督检查时先开展关键参数检查。关键参数检查结果合格，方可开展现场比对。

## 5.2 规范性引用文件

本规范引用的文件共 7 个，参比方法和审核采样器性能要求引用了《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》（HJ 93），颗粒物采样及滤膜的称量、保存及运输引用了《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定 重量法》（HJ 618）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），采样器性能评价方法参考引用了《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655），运维检查方法及内容引用了《HJ 817 环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》，天平的检定要求引用了《电子天平检定规程》（JJG 1036）。

## 5.3 术语和定义

本规定术语和定义中，对参比方法采样器 Reference method sampler 和审核采样器 Audit sampler 进行了定义，该定义参考 US EPA 的《Field Standard Operating Procedures for the Federal PM<sub>2.5</sub> Performance Evaluation Program》<sup>[6]</sup>。

## 5.4 评估方法

在评估范围内抽取一定比例的点位，检查环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>）自动监测的运维情况和运行状态，若检查结果合格，采用经平行性和准确性检查合格的审核采样器，对环境空气自动监测点位的颗粒物自动监测仪进行现场比对，以自动监测仪器与审核采样器监测结果的相对误差评估数据质量。

## 5.5 试剂和材料

试剂和材料中列出了在环境空气子站开展仪器检查、运维检查和现场比对可能用到的材料，比对实施者需携带必备的材料赴现场，以备使用。若子站现场具备这些材料，也可使用子站的材料。

## 5.6 仪器和设备

### 5.6.1 颗粒物采样器

包括参比方法采样器、审核采样器等手工采样器。采样器技术指标应符合 HJ 93 的要求。审核采样器应便于搬运，并配备专用运输箱，以保证仪器运输安全。

### 5.6.2 流量计

用于颗粒物自动监测仪采样流量的检查，以及审核采样器采样流量的校准。

中流量流量校准器，在（60~125）L/min 范围内，误差≤1%。

小流量流量校准器，在（0~30）L/min 范围内，误差≤1%

### 5.6.3 温度计

用于颗粒物自动监测仪温度测量部件的检查，测量范围（-30~50）℃，精度：±0.1℃。

#### 5.6.4 气压计

用于颗粒物自动监测仪大气压测量部件的检查,测量范围(50~107)kPa,精度:±0.1kPa。

#### 5.6.5 湿度计

用于颗粒物自动监测仪内部气体湿度传感器检查,测量范围(10~100)%RH,精度:±1%RH

#### 5.6.6 标准膜

用于颗粒物自动监测仪标准膜检查或校准常数( $K_0$ )检查。

#### 5.6.7 恒温恒湿间(箱)

用于采样前后滤膜温度、湿度平衡。恒温恒湿间(箱)内温度设置在(15~30)℃任意一点,控温精度±1℃;相对湿度控制在(50±5)%。

#### 5.6.8 电子天平

用于对滤膜进行称量,检定分度值不超过0.1mg,电子天平技术性能应符合JJG 1036的相关规定。

### 5.7 评估范围

评估范围可以是某一个或几个省、城市、县,或某个指定区域。在评估范围内随机抽取至少10%的点位进行检查,若评估范围内点位数量少于50个,应至少抽取5个点位。若评估范围内点位数量少于5个,应检查全部点位。

### 5.8 质量评估

运维检查主要包括自动监测仪器性能状态检查和日常运行维护质量保证质量控制情况检查。检查内容和要求要参照《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817)设置,选择影响自动监测数据质量的主要仪器设备性能、运行及质控情况作为检查内容,并对应设计检查记录作为附录。检查结果应符合HJ817要求。具体检查内容如下:

对颗粒物(PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>)自动监测仪的采样流量、温度、大气压传感器测量结果进行检查,采用标准膜对β射线法仪器和振荡天平法仪器的校准常数( $K_0$ )开展检查。

检查颗粒物自动监测仪的采样头及是否清洁,是否存在漏气或堵塞现象;β射线法颗粒物自动监测仪的纸带位置是否正常,采样斑点是否圆滑、均匀、完整等。

### 5.9 现场比对

由于当前尚未建立针对外部质量监督的手工比对技术要求,标准编制组搭建了质控平台,开展平台比对实验,同时在我国不同地区开展自动监测现场比对实验。在参考《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》(HJ 93-2013)、《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>



和 PM<sub>2.5</sub>) 连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817) 现有比对技术要求和评价标准的基础上, 通过实验了解和掌握我国当前比对技术现状, 研究提出适用于外部质量监督的现场比对关键技术环节及控制指标。主要包括: 比对流程、审核采样器性能检查方法及评价指标、现场比对工作周期、单个比对时段的采样时长等。

### 5.9.1 质控平台搭建

通过借鉴国内外相关工作经验, 并结合我国实际情况, 编制组搭建了颗粒物 (PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>) 质控平台, 并通过为期一年的现场试验, 研究制订质控平台建设及运行要求。

#### (1) 质控平台定义

此规范中的颗粒物手工采样器分两种, 一种是固定在某一点位 (场地)、作为参照基准的手工采样器 (简称“参比采样器”), 参比采样器至少 2 台; 一种是携带至现场、与自动监测设备进行比对的审核采样器 (简称“审核采样器”)。

实施现场比对工作前, 应在保证参比采样器平行性的基础上, 将审核采样器与参比采样器进行一定周期的比对, 保证审核采样器的准确性。

质控平台则是指在面积和环境满足一定条件的固定场地内, 对两类采样器进行性能评估的系统。

#### (2) 质控平台建设

已建成质控平台, 包含手工采样器与自动监测设备、国产与进口采样器、欧洲与美国参比方法采样器、单膜与自动换膜采样器等。

#### (3) 质控平台运行

为确保平台连续、稳定运行, 制订了从采样前准备 (滤膜检查、空白滤膜称量)、切割头清洗、采样流量检查、样品采集到样品称量、结果计算等全过程的质量控制措施。同时初步拟定了参比采样器平行性检验与审核采样器准确性检验的方法。

#### (4) 比对流程设计

根据文献调研及前期手工比对研究, 拟定了颗粒物自动监测手工比对现场核查总体流程。如图 5 所示。

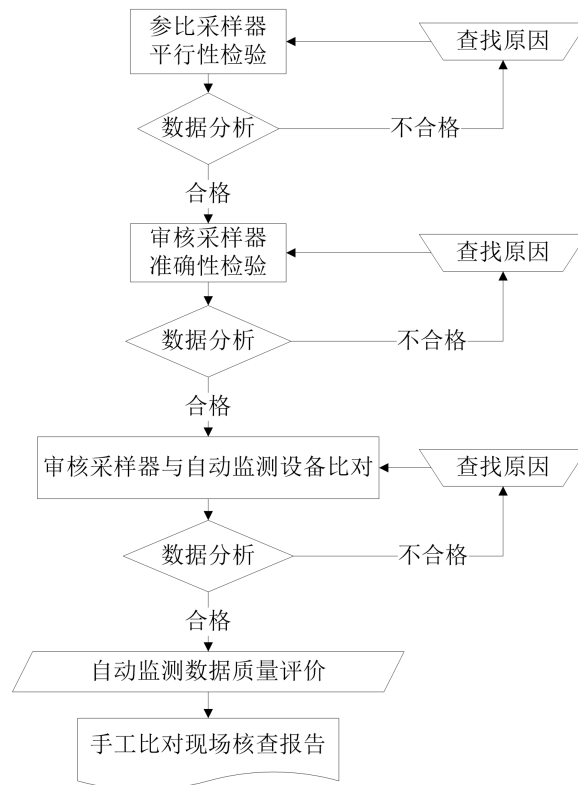


图 5 颗粒物自动监测手工比对现场核查总体流程

### 5.9.2 参比和审核采样器选型

在平台建设过程中，对采样器选择、设备布设、采样头间距等做了初步调研和研究。

#### (1) 现场核查采样器的选型

由于我国目前尚无标准采样器，为确定不同原理、流量的采样器是否适用于我国比对核查工作，编制组开展不同原理颗粒物手工采样器的平行性试验。颗粒物切割原理选择旋风式和撞击式两种，采样流量选择  $1\text{m}^3/\text{h}$  和  $2.3\text{m}^3/\text{h}$  两种，即美国认证的手工参比方法采样器和欧盟认证的手工参比方法采样器。美国认证的手工参比方法采样器选择在我国应用较为广泛的 Thermo 2025i，手工采样器编号 1#、2#、3#。该型号手工采样器切割原理为旋风式，采样流量为  $16.67\text{L}/\text{min}$ ，即  $1\text{m}^3/\text{h}$ 。当实际工作点流量与规定工作点流量偏差超过  $\pm 10\%$  且持续时间超过  $60\text{s}$  时，即停止抽气。本研究中，利用 3 台采样器同时采集平行样。该采样器能够根据设定的采样时间自动更换采样滤膜，但体积较大，不便于携带至比对工作现场。

欧盟认证的手工参比方法采样器选择 Leckel MVS6，采样器编号 4#、5#、6#。该手工采样器切割原理为撞击式，采样流量为  $2.3\text{m}^3/\text{h}$ ；且当实际工作点流量与规定工作点流量瞬时偏差超过  $\pm 5\%$ ，或持续偏差达到  $2\%$ ，即停止抽气。本研究中，利用 2 台采样器同时采集平行样。该采样器体积较小，便于携带至采样现场，但不具备自动换膜功能，需要根据设定的采样时间进行手工换膜。2 种采样器性能指标比较如表 2 所示。

表 2 美国 EPA 和欧盟认证的 2 种流量采样器关键性能比较

采样器编号	1#、2#、3#	4#、5#、6#
工作流量	$1\text{m}^3/\text{h}$	$2.3\text{m}^3/\text{h}$

采样流量偏差	测定流量与规定工作点流量偏差超过 $\pm 10\%$ 且持续时间超过 60s 时,停止抽气。	工作点瞬时流量与设定流量偏差大于 5% 时, 或工作点平均流量与设定流量偏差大于 2%时, 停止抽气。
切割原理	旋风式	撞击式
采样器尺寸	40.2cm (D) $\times$ 64.0cm (W) $\times$ 89.5cm (H)	25 cm(D) $\times$ 31 cm(W) $\times$ 48 cm (H)
自动换膜功能	具备	不具备
采样器重量	46 kg	23kg

开展为期一年的比对工作,每日采用美国和欧盟认证的手工参比采样器采集大气颗粒物中 PM<sub>2.5</sub> 样品。采样时间为每日 10:00-次日 09:00, 共计 23 h。采样地点位于北京市居民区一幢三层楼顶(N40° 02' 50.54" , E116° 25' 33.43" , 海拔 50m)。将全年分为秋季(9-11月)、冬季(12年 12月-13年 2月), 春季(3-5月)、夏季(6-8月)共 4个季节, 以反映测试设备在不同环境条件下的性能表现。采样滤膜采用美国 Whatman 公司的聚四氟乙烯 (PTFE) 滤膜。每天的采样滤膜同时进行称量与平衡, 每次采样滤膜的准备和称量采用同一台天平, 具体滤膜称量操作执行《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定重量法》(HJ618-2011) 要求, 获得 PM<sub>2.5</sub> 的日均浓度值。所有采样器的维护、流量校准、采样头清洗均同时、同频次。每周对采样头进行清洗, 重污染天气期间, 每隔 2 天对采样头进行清洗。每周对采样流量进行检查。比对期间, PM<sub>2.5</sub> 日均值浓度范围为 1.0 ~646.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 年均值为 101.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

#### (2) 两型号采样器监测结果一致性分析

本研究中, 采样时段(含起始及终止时间)相差 1h 以上认定为采样时段不一致, 在数据统计时予以剔除。比对期间, 分别进行数据有效性检验, 剔除无效监测结果后, 共计获得两种型号参比方法采样器同时段监测数据 114 组, 进行线性回归分析并拟合得到回归曲线和方程(图 6), 回归方程的斜率(K)、截距(b)和相关系数(R)如表 3 所示。其中 K 代表采用不同流量进行采样的两种标准采样器的系统误差情况; a 说明了初始误差情况, 包括设备初始精密度偏差、手工监测误差、随机误差等; R 说明了自动监测设备与手工标准监测的变化趋势的一致性情况。由表 4 可见, 本研究比对期间两型号采样器监测结果全年 K、b 和 R 值均在美国 EPA 要求范围内, 表明两型号采样器监测结果总体线性相关性良好, 能够满足 PM<sub>2.5</sub> 自动监测比对需求。

表3 比对期间两型号采样器监测数据相关性分析结果与美国EPA规范比较

测试指标	有效测试时间(天)	K	b ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	R
美国 EPA	$\geq 23$	1 $\pm$ 0.1	0 $\pm$ 5	$\geq 0.95$
本研究	114	0.9853	4.0278	0.9922

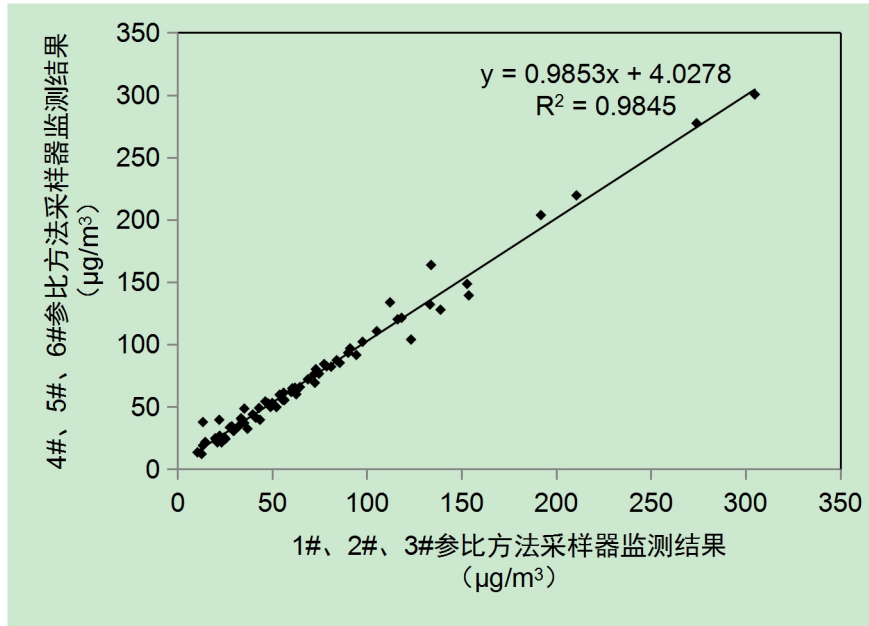


图6 比对期间两型号采样器监测结果相关性分析

### (3) 两型号采样器精密性比较分析

一组实验数据的方差表征了改组数据的精密度。方差齐性检验（F 检验）是数理统计中假设检验的一种，可以通过两个样本的方差计算得到 F 值，通过与 F 临界值比较，判断两个样本的方差是否存在显著性差异。该方法已被广泛应用于生态环境、医学、决策支持等领域的样本方法齐性检验中。

因此，为比较采样期间两种参比方法采样器的精密性，本研究采用 F 检验对比对期间两型号采样器监测结果的方差是否存在差异进行检验。取 217 组美国参比采样器有效监测数据和 137 组欧盟参比采样器有效监测数据分别计算每组监测结果的标准偏差（SD）的平均值，按公式 3 计算 F 值，将计算结果与对应概率和自由度的 F 临界值比较，若  $F < F$  临界值，则表明两组数据没有显著差异；若  $F \geq F$  临界值，则表明两组数据存在显著差异。其中欧盟参比采样器有效监测结果剔除了仅有 1 台采样器监测结果的情况（ $n=10$ ）。F 临界值采用 RStudio（1.0）计算得到。

$$F = \frac{SD^2_{大}}{SD^2_{小}} \quad (3)$$

统计结果表明，两型号采样器监测结果的方差不存在显著差异（ $F = 1.14 < F$  临界值 = 1.29（ $p=0.05$ ， $df$ （1#、2#、3#）=216， $df$ （4#、5#、6#）=136），因此两种型号采样器的精密性是一致的，能够满足  $PM_{2.5}$  比对监测需求。

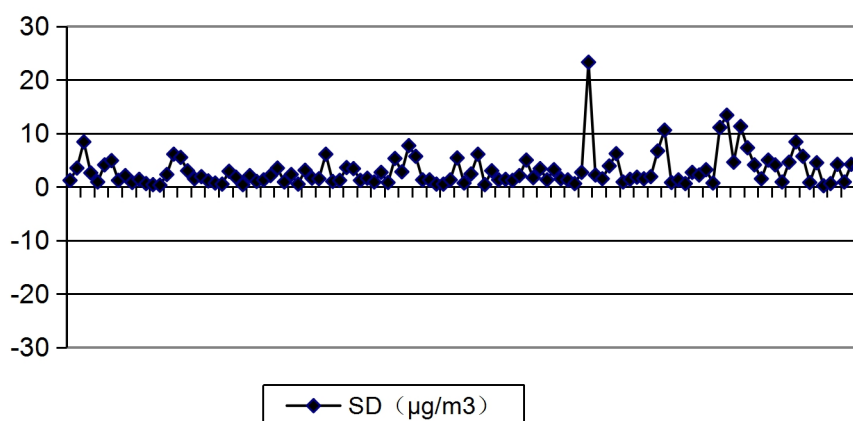


图 7 采样期间 1#、2#、3#监测结果的标准偏差 SD ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

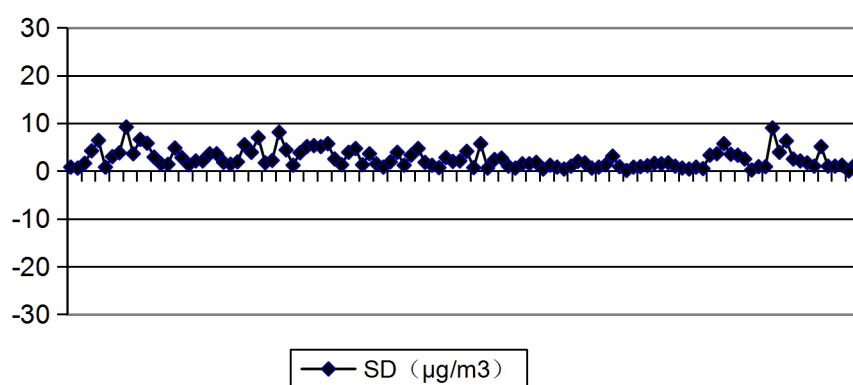


图 8 采样期间 4#、5#、6#监测结果的标准偏差 SD ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

#### (4) 参比、审核采样器选型结论

在我国当前  $\text{PM}_{2.5}$  浓度水平和污染现状下，按照我国  $\text{PM}_{2.5}$  手工监测标准方法，比对期间美国和欧盟两型号参比采样器获得的监测结果线性相关良好，且精密性一致，即不同流量、不同切割原理的两型号采样器不会导致手工监测结果的显著差异。根据两种采样器的外形特点，定义美国参比方法采样器（1#、2#、3#）为参比采样器，欧盟参比方法采样器（4#、5#）为审核采样器。其中参比采样器放置于固定的比对平台持续运行，用于检验审核采样器的准确性；审核采样器用于携带至自动监测站点，开展现场比对。

#### 5.9.3 审核采样器平行性和准确性检查

审核采样器出发前须进行平行性和准确性检查。参比采样器和审核采样器性能检查的现场设备摆放要求参照《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）要求，即将参比方法采样器（至少 3 台）与审核采样器相互间距 1.0 m 左右放置。所有参与测试的采样器同时段采样。

根据《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》（HJ93—2013）要求， $\text{PM}_{10}$  采样器的参比方法比对测试要求，每批次采样器应获得不少于 10 组有效数据对，每组样品采样时间为  $(24 \pm 1)$  h，并提出了有效数据的评价指标。对于  $\text{PM}_{10}$  参比采样器，要

求每组样品浓度的相对偏差或相对标准偏差应小于等于  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  或 7%；对于每一台  $\text{PM}_{10}$  待测采样器，CP 小于等于 10%。 $\text{PM}_{2.5}$  采样器的参比方法比对测试要求，每批次采样器应获得不少于 23 组有效数据对，每组样品采样时间为  $(24 \pm 1) \text{h}$ ，并提出了数据有效性评价指标。对于  $\text{PM}_{2.5}$  参比采样器：每组样品浓度的相对偏差或相对标准偏差应小于等于  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  或 5%； $\text{PM}_{2.5}$  待测采样器：CP 小于等于 15%。比对结果评价采用线性回归分析的方法，评价指标包括斜率、截距、相关系数等，并规定了各项评价指标的计算方法。

为进一步提高外部质量监督工作效率，标准编制组依托质控平台，开展参比和审核采样器性能评价指标的优化研究，包括有效比对数据对数量和评价指标两部分。

### (1) 有效比对数据对数量

采用线性相关分析方法，选择  $\text{PM}_{2.5}$  为代表，针对性能审核比对所需的有效数据对的数量进行了分析。具体方法为：分别取连续的 5 个、7 个、9 个、……、27 个性能比对有效数据对，进行线性相关分析，结果评价参考《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），对于  $\text{PM}_{2.5}$ ，斜率（k）在  $1 \pm 0.1$ ，截距（b）在  $0 \pm 5$ ，相关系数（r）大于等于 0.93。比较不同数据对数量分析得出的线性回归方程的指标（k、b、r 值），考查其随数据量增多的变化情况。结果如图 9-图 11。

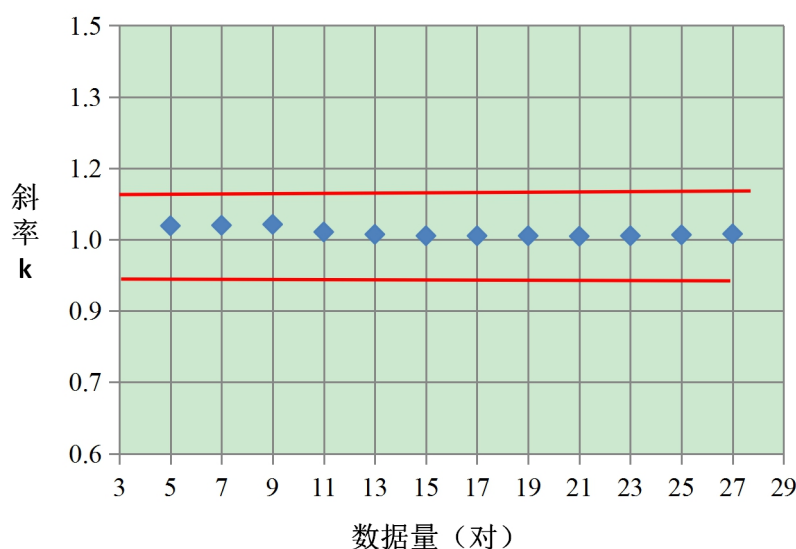


图 9 斜率 k 与数据量的关系

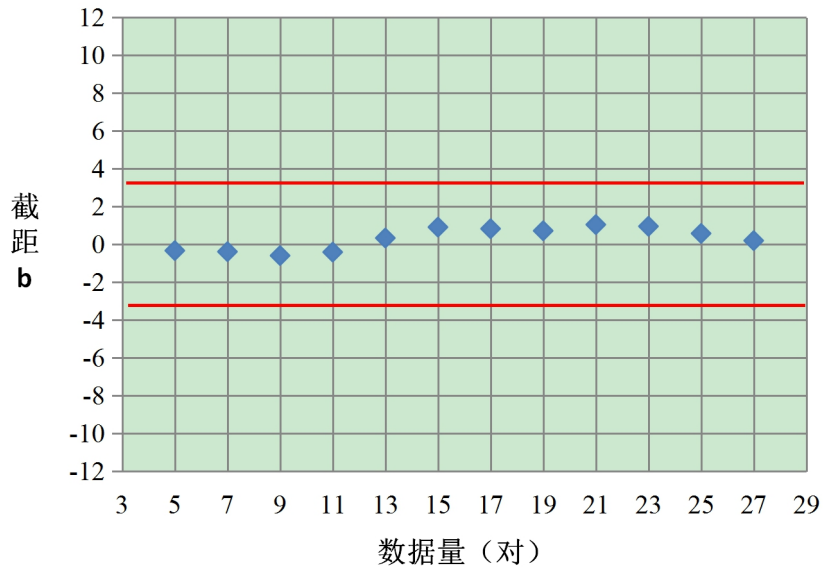


图 10 截距 b 与数据量的关系

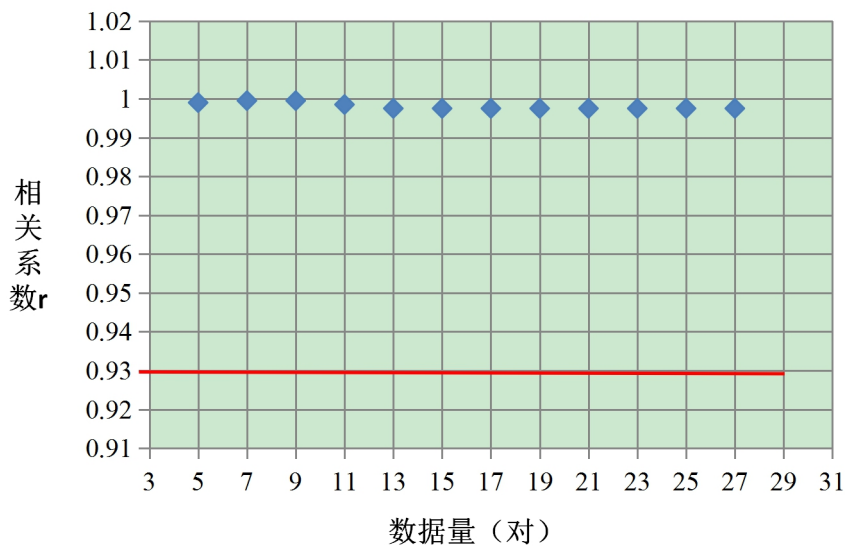


图 11 相关系数 r 与数据量的关系

从实验结果可以看出，随着数据量的增多， $r$ 、 $k$ 、 $b$  值均无明显变化。所以根据实验结果，以及工作效率的综合考虑，所有参与测试的采样器同时段采样，获得不少于 7 个时段的有效数据组。

#### (2) 参比/审核采样器性能审核评价指标优化研究

《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》(HJ 93-2013)，提出了参比采样器平行性和审核采样器平行性和准确性的评价方法及指标限值。但该评价方法针对采样器性能要求，实际的外部质量监督检查均使用经检测合格的采样器，对于采样器的性能要求需根据外部质量监督工作要求提出，如可操作性、时效性等。因此，标准编制组在重庆、天津和北京进行了手工采样器同时段采样的实验验证，并基于验证实验提出了参比/审

核采样器平行性的评价指标。分别采用 2-3 台手工采样器同时段采样，单个样品采样时长为 23h，采样时间不少于 10 天。PM<sub>2.5</sub> 浓度标准偏差 ( $S_i$ ) 和相对标准偏差 ( $RSD_i$ ) 统计量如表 4。采用 Excel 分别绘制 PM<sub>2.5</sub> 浓度标准偏差 ( $S_i$ ，图 12) 和相对标准偏差 ( $RSD_i$ ，图 13) 的箱型图。由图 12 和图 13 可见，若按照 HJ93 要求，采用 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  或 5% 为平行性评价指标，基于当前的颗粒物手工监测技术水平，将有超过 25% 的无效数据对，导致比对工作周期延长。标准编制组参照 US EPA 区间估计方法 (4)，统计提出参比/审核采样器平行性的评价指标为：每组参比采样器监测结果的标准偏差 ( $S_i$ ) 或相对标准偏差 ( $RSD_i$ ) 应小于等于 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  或 15%，则该组数据有效。

表 4 手工采样器同时段 PM<sub>2.5</sub> 浓度标准偏差 (SD) 和相对标准偏差 (RSD) 统计量

	重庆		天津		北京	
	SD ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	RSD(%)	SD ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	RSD (%)	SD ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	RSD(%)
采样器数量 (台)	3		2		3	
数据量 (组)	30		13		28	
下四分位数	1.40	1.90	2.32	8.0	1.00	0.9
最大值	16.02	21.60	14.21	17.0	10.40	6.6
最小值	0.06	0.10	0.06	0.0	0.60	0.2
中位值	1.95	3.30	3.52	9.0	1.70	1.4
上四分位数	5.67	8.50	5.09	12.0	3.80	2.6

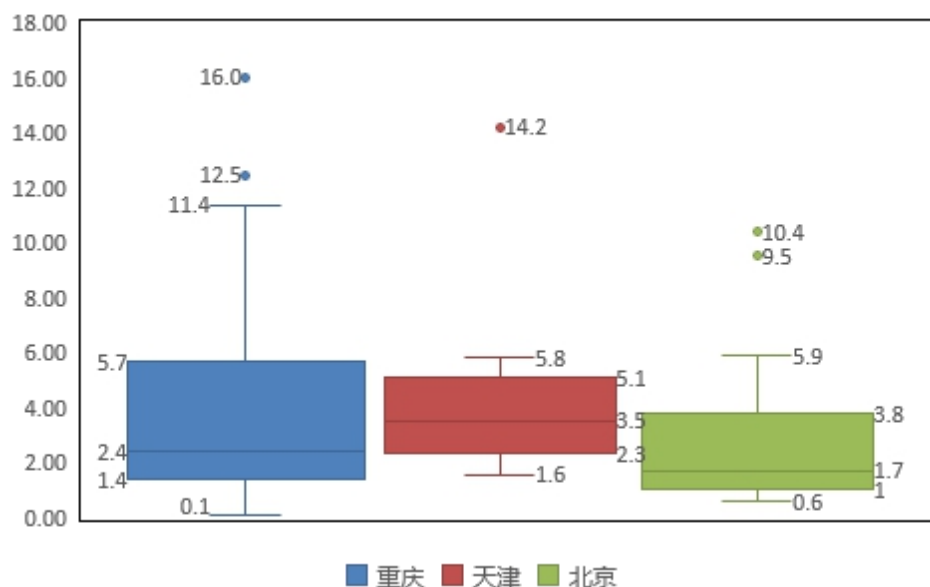


图 12 3 台参比采样器同时段 PM<sub>2.5</sub> 浓度标准偏差 (SD) 箱型图



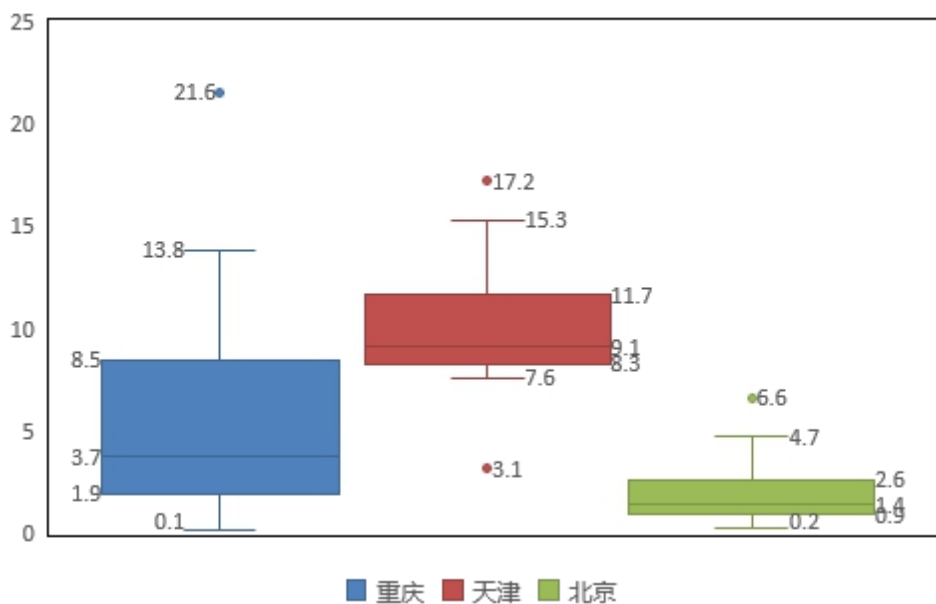


图 13 3 台参比采样器同时段 PM<sub>2.5</sub> 浓度相对标准偏差 (RSD%) 箱型图

$$\overline{RE}_{site} \pm t_{0.975, n} \times \frac{SD_R}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

式中:

$\overline{RE}$ : 参比/审核采样器各时段监测结果标准偏差的平均值;

$SD$ : 参比/审核采样器各时段监测结果标准偏差的标准偏差;

$n$ : 参比/审核采样器同时段监测结果的数据量;

$t$ : 查表得到自由度为  $n-1$ , 置信度为 95% 时的  $t$  值。

表 5 手工采样器同时段 PM<sub>2.5</sub> 浓度标准偏差 (SD) 和相对标准偏差 (RSD) 区间估计统计量

	SD			RSD		
	北京	天津	重庆	北京	天津	重庆
中心值	2.7	4.3	4.1	1.8	10.0	6.0
标准偏差	2.5	3.3	4.0	1.4	4.0	5.0
上置信区间	3.7	6.3	5.5	2.3	12.4	7.9
下置信区间	1.7	2.3	2.6	1.3	7.6	4.1

计算所有采样时段的单台审核采样器与参比方法采样器监测结果的相对误差平均值  $\overline{RE}$  表征准确性指标。所有采样时段相对误差的平均值 ( $\overline{RE}$ ) 小于等于 10%，则审核采样器准确性检查结果为合格。

$$RD_i = \frac{\rho_A - \overline{\rho_R}}{\overline{\rho_R}} \times 100\% \quad (5)$$

$RD_i$ : 单个时段审核采样器与参比方法采样器监测结果的相对误差, %;

$\rho_A$ : 同时段审核采样器监测结果,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$\overline{\rho_R}$ : 参比方法采样监测结果,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

计算结果四舍五入保留小数点后一位。

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^n RD_i}{n} \quad (6)$$

$n$ : 采样时段数量, 个;

计算结果四舍五入保留小数点后一位。

#### 5.9.4 确定现场比对物资清单

2012年至今, 总站共对14个省(自治区、直辖市)的31个城市开展颗粒物手工比对现场核查87次, 积累了较丰富的现场操作经验, 也对现场比对工作的物资清单进行了不断完善。

如表4所示, 共归纳了六类30种物品清单。

表4 颗粒物现场比对携带物资清单

物资类别	物资名称	数量
颗粒物采样器	PM <sub>10</sub> /PM <sub>2.5</sub> 采样器主机	按需
	PM <sub>10</sub> /PM <sub>2.5</sub> 采样器采样杆	按需
	PM <sub>10</sub> /PM <sub>2.5</sub> 切割器	按需
	PM <sub>10</sub> /PM <sub>2.5</sub> 采样器运输箱	按需
	钥匙	按需
流量计	流量计	1
耗材	47 mm 滤膜(已称量)	15
	47 mm 滤膜盒	15
	滤膜夹	15
辅助设备	手电筒(含充电器)	1
	照相机	1
	USB 闪存盘	1
	GPS	1
	电池	2
采样用品	气密性盒子	4
	镊子	1
	记号笔	1
	卷尺	1
	剪刀	1
	卷纸	1

物资类别	物资名称	数量
	棉签	1
	纱布	1
	酒精	1
	硅脂	1
	透明胶带	1
	雨伞	2
	口罩	若干
资料	采样记录表	10
	核查记录表	10
	采样器操作手册	1

### 5.9.5 现场仪器布设

采用性能审核合格的审核采样器进行 PM<sub>10</sub> 或 PM<sub>2.5</sub> 自动监测仪器的现场比对。现场仪器布设要求根据《环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>) 连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ655) 中的连续监测系统安装要求, 提出审核采样器的采样口距离墙壁或站房实体围栏 1.0 m 以上。根据 HJ655 参比方法比对测试要求, 提出采样器切割头与颗粒物自动监测仪器切割头应尽可能位于同一水平面, 一般垂直距离不超过 1.0 m。此外, 所有颗粒物监测仪器 (包括手工采样器和自动监测仪器) 采样头相互距离在 1.5~3.0 m 为宜。

### 5.9.6 采样时间及周期

根据《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定 重量法》(HJ 618-2011) 的要求: “对于感量为 0.1 mg 和 0.01 mg 的分析天平, 滤膜上颗粒物负载量应分别大于 1 mg 和 0.1 mg”, 同时结合不同环境条件下的现场试验确定每张滤膜的采样负载量范围或采样时长; 编制组于 2018 年 3 月在北京、天津和重庆开展为期一个月的现场试验, 研究不同采样周期对自动监测数据质量评价的影响, 统筹考虑科学性与适用性, 研究确定采样周期。分别采样 4 h, 8 h 和 12 h, 24 h 四个时长, 每个采样时长获得不少于 30 个数据对, 每个采样时长覆盖全部 6 个空气质量级别 (优、良、轻度、中度、重度和严重污染)。比较不同采样时长比对结果的离散性。自动监测系统和手工采样系统稳定运行的情况下, 比对结果越离散, 表明该比对时长下的比对结果越不稳定, 若用于评估, 将影响评估结果的代表性。

以比对结果的标准偏差表征其离散程度, 统计结果显示: 以空气污染指数二级 (75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 为分界点, 当空气质量指数为二级以下时, 比对时长为 4h 和 8h 的 20 组比对结果 (RE) 的标准偏差 (SD<sub>RE</sub>) 均大于 20%; 比对时长为 12h 和 24h 的比对结果 (RE) 的标准偏差 (SD<sub>RE</sub>) 均小于 15%。即, 当空气质量指数为二级以下时, 采样时长越短, 比对结果越离散, 因此需要适当延长采样时间, 以确保单次比对结果的代表性。随着污染浓度的增加, 4h、8h、12h 和 24h 的比对时长的手工和自动监测结果相对误差趋于一致。因此采样时长应根据比对现场的污染状况适时调整。编制组采用采样流量为 2.3 m<sup>3</sup>/h 的审核采样器开展现场实验, 故此处于现场实验结果给出采样时长建议。

根据实验结果, 在标准文本中提出采样时长的要求及建议。现场比对采样时间以滤膜所

负载颗粒物质量不小于电子天平检定分度值的 100 倍为原则。建议当审核采样器采样流量为 2.3 m<sup>3</sup>/h，空气质量指数为二级以下时，单个比对时段不少于 12 h；当审核采样器采样流量为 2.3 m<sup>3</sup>/h，空气质量指数为二级以上时，可适当缩短单个比对时段采样时长，但应不少于 4h。

手工采样器与被核查自动监测仪器同时段采样，现场采样应获得不少于 5 个有效数据对。按照附录 C 填写采现场比对记录。

### 5.9.7 采样、滤膜保存、运输及恒重

除特殊说明外，颗粒物现场比对核查的采样、滤膜运输及恒重工作均参照 HJ 618 和 HJ 656 的相关要求执行。

## 5.10 结果计算与表示

### 5.10.1 手工监测结果计算与表示

#### 5.10.1.1 单台审核采样器监测结果计算

单台审核采样器的监测结果按公式（7）计算：

$$\rho_{Mi} = \frac{w_2 - w_1}{V} \times 1000000 \quad (7)$$

式中：

$\rho_{Mi}$ ：单台手工采样器监测结果， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$w_2$ ：采样后滤膜的质量，g；

$w_1$ ：采样前滤膜的质量，g；

$V$ ：采样体积， $\text{m}^3$ 。

#### 5.10.1.2 手工监测结果计算

若采用多台审核采样器进行现场核查，采用多台审核采样器监测结果的平均值做为手工监测结果（ $\rho_M$ ），按公式（8）计算：

$$\rho_M = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_{Mi}}{n} \quad (8)$$

$\rho_M$ ：多台审核采样器监测结果， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\rho_{Mi}$ ：单台审核采样器监测结果， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$n$ ：现场审核采样器数量。

#### 5.10.1.3 手工监测结果表示

计算结果四舍五入保留整数位。

### 5.10.2 自动监测结果计算与表示

采用与手工采样同时段的自动监测小时值的平均值，作为自动监测结果，按公式（9）

计算：

$$\rho_C = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_{Ci}}{n} \quad (9)$$

式中：

$\rho_C$ ：同时段自动监测结果， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\rho_{Ci}$ ：同时段内自动监测小时值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$n$ ：手工采样小时数，取整数，超过 30 分钟按 1 小时计，否则不计入。

自动监测结果四舍五入保留整数位。

### 5.10.3 自动监测结果与手工监测结果的相对误差

某一时段自动监测结果与手工监测结果的相对误差按公式（10）计算：

$$RE_i = \frac{\rho_C - \rho_M}{\rho_M} \times 100\% \quad (10)$$

$RE_i$ ：同时段自动监测结果与手工监测结果的相对误差，%；

$\rho_C$ ：同时段自动监测结果， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\rho_M$ ：手工采样监测结果， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

计算结果四舍五入保留小数点后一位。

采用某站点各时段自动监测结果相对手工监测结果的相对误差均值  $RE_{site}$ ，作为该站点的现场比对的相对误差，按公式（11）计算：

$$RE_{site} = \frac{\sum_{i=1}^n RE_i}{n} \quad (11)$$

$RE_{site}$ ：该站点现场比对的相对误差，%；

$n$ ：采样时段数，个。

单个采样时段手工监测结果小于或等于  $3\mu\text{g}/\text{m}^3$  时的相对误差不参与相对误差均值的计算。

### 5.10.4 数据质量评估

评估者可采用数据质量目标评估某一区域环境空气自动监测数据质量是否满足需求。数据质量目标值可根据评估者的评估需求自行制定。以下给出三种常用方法：

（1）采用评估范围内各站点比对结果相对误差的相对位置值，即将所有站点阶段内相对误差的平均值按从小到大的顺序排列，根据阶段数据质量管理目标提出阶段目标值。

（2）区间估计法。如以某评价范围内全部站点现场比对结果相对误差的 95% 置信区间作为数据质量目标值，可按公式（12）计算：

$$\overline{RE}_{site} \pm t_{0.975, n} \times \frac{SD_R}{\sqrt{n}} \quad (12)$$

式中：

$\overline{RE}_{site}$ ：评估范围内相对误差的平均值，按公式（13）计算；

$SD_R$ ：评估范围内相对误差的标准偏差，按公式（14）计算；

$n$ ：评估范围内相对误差的数据量；

$t$ ：查表得到自由度为  $n-1$ ，置信度为 95% 时的  $t$  值。

$$\overline{RE}_{site} = \frac{\sum_{i=1}^n RE_{site_i}}{n} \quad (13)$$

$$SD_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RE_{site_i} - \overline{RE}_{site})^2}{n-1}} \quad (14)$$

式中：

$n$ ：评估范围内现场比对站点个数，个。

（3）统计评估区域内全部站点比对结果相对误差  $RE_{site}$  的最大值、最小值和中位值。绘制散点图，用以评价整体数据质量。累积各次评估结果，绘制比对结果随时间变化的散点图，用以掌握数据质量的变化趋势，采取整改措施。

若自动监测数据质量不满足数据质量目标要求，应及时查找原因，并实施有效的整改措施。

## 5.11 质量保证与质量控制

### 5.11.1 量值溯源和传递要求

用于量值传递的计量器具，如流量计、气压表、压力计、真空表、温度计、湿度计等，应按计量检定规程的要求进行周期性检定或校准。

### 5.11.2 仪器

开展现场比对工作前后，应该清洗切割器及采样管路，对采样器环境温度、环境大气压传感器和采样流量等进行检查（校准）。检查（校准）流量前需要先检漏。检查（校准）流量时，需在正常采样位置放置一张洁净的滤膜。新购置或维修后的采样器在启用前应进行采样流量检查（校准）。

### 5.11.3 采样过程

滤膜使用前需进行检查，不得有针孔或任何缺损。当滤膜安放正确，采样系统无漏气时，采样后滤膜上颗粒物与四周白边之间界限应清晰。若出现界线模糊时，则表明有泄漏，该样品作废。应检查滤膜安装是否到位，或者更换滤膜密封垫、滤膜夹，重新采集样品。

采样时完成运输空白。空白滤膜与采样滤膜一起进行恒重、称量和记录。空白滤膜和采样滤膜一起被运送至采样地点后再运回实验室称量。一般要求空白滤膜捕集量  $\leq 0.5$  mg，否

则认为此次手工监测数据无效。

采样不宜在风速大于 8 m/s 和雨、雪等天气条件下进行。

#### 5.11.4 称重过程

采样前后，滤膜称量应使用同一台分析天平。使用“标准滤膜”控制称量误差。取清洁滤膜若干张，平衡 24 h，称重。每张滤膜非连续称量 10 次以上，求每张滤膜的平均值为该张滤膜的原始质量。以上述滤膜作为“标准滤膜”。称量每批滤膜前，称量 2 张“标准滤膜”。若“标准滤膜”称量结果在原始质量 $\pm 0.5$  mg（中流量和小流量）、原始质量 $\pm 5$  mg（大流量）范围内，认为该批样品滤膜称量合格，数据有效。否则应检查称量条件是否符合要求并重新称量该批样品滤膜。称重时尽量缩短操作时间。

## 6 标准验证

2018 和 2019 年，标准编制单位采用本标准中规定的方法，在全国 30 多个城市开展了环境空气颗粒物自动监测现场比对，对本标准方法进行了验证，获得了现场比对结果。经验证，本标准规定的现场比对方法可行，数据读取和记录方法合理；操作过程清晰明确。

## 7 参考文献

- [1] HJ/T 168-2010 环境监测分析方法制订技术导则
- [2] 翟崇治, 鲍雷, 余家燕等. 环境空气自动监测技术[M].重庆: 西南师范大学出版社
- [3] 白志鹏, 耿春梅, 杜世勇等. 空气颗粒物测量技术[M]. 北京: 化学工业出版社
- [4] GB 3095-2012 环境空气质量标准
- [5] US EPA QA Handbook For Air Pollution Measurement Systems Volume II Ambient Air Quality Monitoring Program
- [6] US EPA Field Standard Operating Procedures for the Federal PM<sub>2.5</sub> Performance Evaluation Program
- [7] Friedrich Lagler, Claudio Belis, Annette Borowiak. A Quality Assurance and Control Program for PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> measurements in European Air Quality Monitoring Networks
- [8] 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
- [9] HJ 653-2013 环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>) 连续自动监测系统技术要求及检测方法技术规范
- [10] HJ 655-2013 环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>) 连续自动监测系统安装和验收技术规范
- [11] 环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>) 连续自动监测系统运行和质控技术规范 (征求意见稿)
- [12] 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.
- [13] HJ 618-2011 环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定 重量法
- [14] 《国家环境监测网环境空气颗粒物自动监测手工比对核查技术规范 (试行)》等两项规定的通知 (总站质管字[2014]228 号)
- [15] 《国家环境监测网环境空气自动监测质量管理办法 (试行)》的通知 (总站质管字[2014]227 号)



附录 A  
(资料性附录)  
运维检查记录表

表 A.1 自动监测仪采样流量、温度、大气压传感器测量结果、标准膜检查情况记录表

城市: \_\_\_\_\_ 站点名称: \_\_\_\_\_

自动监测仪名称/型号			出厂编号			
环境条件	温度 (°C):		湿度 (%):	其它:		
核查设备信息	设备名称		型号	资产编号	检定日期	
	流量计					
	温度计					
	气压计					
温度、气压检查						
温度检查	仪器显示温度		气压检查	仪器显示读数		
	标准温度计读数			标准气压计读数		
	是否合格			是否合格		
检漏 (β 射线法仪器)						
	泵关		泵开	净读数	是否合格	
流量读数 (L/min)						
检漏 (振荡天平法仪器)						
	泄漏量 (L/min)			是否合格		
主路						
旁路						
流量检查 (L/min)						
仪器设定值	仪器示值流量	标准流量计		设定流量误差	显示流量误差	是否合格
		修正前读数	修正后读数			
标准膜检查/校准						
读数	标准膜片量值		误差%	是否合格	是否校准	

表 A. 2 日常运维情况检查情况记录表

检查内容	检查要点	检查结果		其他需要说明的问题
		是	否	
日常运维情况	颗粒物自动监测仪的采样头是否清洁，是否有漏气或堵塞现象			
	颗粒物自动监测仪的排气管路是否有漏气或堵塞现象			
	β 射线法颗粒物自动监测仪的加热装置是否正常工作，加热温度是否正常			
	β 射线法颗粒物自动监测仪的纸带位置是否正常，采样斑点是否圆滑、均匀、完整			
	振荡天平法颗粒物自动监测仪的采样滤膜是否按时更换			

城市： \_\_\_\_\_

站点名称： \_\_\_\_\_

附录 B  
(资料性附录)  
现场核查物资清单

表B.1 颗粒物现场比对携带物资清单

物资类别	物资名称	数量
颗粒物采样器	PM <sub>10</sub> / PM <sub>2.5</sub> 采样器主机	按需
	PM <sub>10</sub> / PM <sub>2.5</sub> 采样器采样杆	按需
	PM <sub>10</sub> / PM <sub>2.5</sub> 切割器	按需
	PM <sub>10</sub> / PM <sub>2.5</sub> 采样器运输箱	按需
	钥匙	按需
流量计	流量计	1
耗材	47mm 滤膜 (已称量)	15
	47mm 滤膜盒	15
	滤膜夹	15
辅助设备	手电筒 (含充电器)	1
	照相机	1
	USB 闪存盘	1
	GPS	1
	电池	2
采样用品	气密性盒子 (大、小)	4
	镊子	1
	记号笔	1
	卷尺	1
	剪刀	1
	卷纸	1
	棉签	1
	纱布	1
	酒精	1
	硅脂	1
	透明胶带	1
	雨伞	2
	口罩	若干
资料	采样记录表	10
	核查记录表	10
	采样器操作手册	1

附录 C  
 (资料性附录)  
 表 C.1 现场比对记录

点位名称		经纬度、海拔		采样器型号及编号	
<b>被核查颗粒物自动监测仪器信息：</b>					
型号及原理		流量		采样头/切割器类型	
采样时间	月 日 时 分至 月 日 时 分	月 日 时 分至 月 日 时 分	月 日 时 分至 月 日 时 分	月 日 时 分至 月 日 时 分	月 日 时 分至 月 日 时 分
累计时间	小时 分钟	小时 分钟	小时 分钟	小时 分钟	小时 分钟
滤膜编号					
天气状况					
环境温度					
大气压					
其他参数：_____					
采样体积 (m <sup>3</sup> , 工况)					
备注					

采样人员：\_\_\_\_\_

校核人：\_\_\_\_\_

审核人：\_\_\_\_\_