

团 体 标 准

T/ACEF xxx—2023

PM_{2.5} 中金属元素走航监测系统技术要求及 监测规范

Technical requirements and monitoring specifications for navigation monitoring
system of metallic elements in PM_{2.5}

(征求意见稿)

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 实施

中华环保联合会 发布

目 次

前言	III
引言	V
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法概述	1
5 试剂或材料	2
6 仪器和设备	2
7 监测方法	3
8 结果计算与表示	5
9 质量保证与质量控制	6
10 安全防护要求	6
附录 A（规范性）金属元素走航监测必测目标物	7
附录 B（规范性）金属元素走航监测选测目标物	8

前 言

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

本文件由中华环保联合会提出并归口。

本文件主编单位：上海大学、上海市环境监测中心、中国环境监测总站、上海磐合科学仪器股份有限公司、中华环保联合会VOCs污染防治专业委员会。

本文件主要起草人：



引 言

本文件的发布机构提请注意，声明符合本文件时，可能涉及专利XXX的使用。

本文件的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

该专利持有人已向本文件的发布机构承诺，他愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下，就专利授权许可进行谈判。该专利持有人的声明已在本文件的发布机构备案。相关信息可以通过以下联系方式获得：

专利持有人名称：

地址：

请注意除上述专利外，本文件的某些内容仍可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

PM_{2.5}中金属元素走航监测系统技术要求及监测规范

1 范围

本文件规定了PM_{2.5}中金属元素的走航监测的方法概述、试剂或材料、仪器和设备、监测方法、结果计算与表示、质量保证与质量控制及安全防护要求。

本文件适用于环境空气、无组织排放废气的PM_{2.5}中金属的走航监测工作。

2 规范性引用文件

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

GB 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

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

HJ 168 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 212 污染物在线监控（监测）系统数据传输标准

HJ 654 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法

HJ 657 空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

HJ 818 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范

HJ 1010 环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法

3 术语和定义

GB 37822界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

细颗粒物（粒径小于2.5μm） particulate matter 2.5 (PM_{2.5})

指环境空气中空气动力学当量直径小于等于2.5μm的颗粒物，也称细颗粒物。

3.2

金属元素 metallic element

金属元素，是指具有金属通性的元素，其价层电子数较少，在化学反应中易丢失电子。

3.3

走航监测 cruise monitoring

利用车载式快速监测设备在行进中连续自动监测，结合定点监测，对污染物进行定性定量分析，并基于地理位置信息显示沿行进路线污染物空间连续分布。

4 方法概述

利用车载质谱及其他辅助设备，在行进时对环境空气、厂界、无组织排放废气进行采集，分离去除PM_{2.5}以外的，通过空气交换装置置换空气后，利用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）测定各金属元素的含量。并根据地理位置信息，显示沿行进路线的金属元素浓度空间连续分布。必要时，辅以定点监测，对高浓度点进行复测等，完成定性定量分析。

5 试剂或材料

5.1 高纯氩气

高纯氩气纯度应大于或等于 99.99 %。

5.2 标准溶液

5.2.1 应配备包含附录 A 所规定的金属元素标准溶液。应根据实际工作需要，配备包含附录 B 所规定的金属元素标准溶液。

5.2.2 金属元素标准溶液应满足国家对标准物质的相关要求，包括但不限于铝、钾、锰、铁、铬、镍、锌、砷、镉、铅。

5.2.3 对于国家无相关标准物质要求的金属元素，可根据实际工作需要，购买有证标准溶液或在有资质的单位定制标准溶液。

6 仪器和设备

6.1 质谱仪

使被测物质离子化，利用电磁学原理使各种离子按不同的质荷比分离并测量各种离子的强度，从而识别并对其进行定量的设备。包括进样单元、离子源、反应单元、真空单元、质量分析器及数据解析软件等单元。应具备全谱扫描分析或选择离子扫描分析、谱库检索、实时显示空气污染组分等功能。

6.2 车载式大气采样系统

6.2.1 应采用切割粒径 $Da_{50} = (2.5 \pm 0.1) \mu\text{m}$ 的PM_{2.5}切割器。切割器其它性能和技术指标应符合HJ/T 93的规定。

6.2.2 气体交换置换装置应由电源模块、气体交换置换模块、金属标准气体模块、溶液全雾化模块组成。该系统将各种气体转化为高纯度氩气，而不损失气体中含有的细颗粒。

6.2.3 采样管路应选用不释放有干扰物质且不与待测污染物发生化学反应的材料，如聚四氟乙烯、硼硅酸盐玻璃或硅烷化处理的不锈钢材料；采样管路须对颗粒物进行过滤且采取保温措施以避免管路内壁结露。

6.2.4 采样口应高于车顶0.2 m以上，以防车辆尾气排放干扰。

6.3 工控机

应满足 HJ 212 要求，保障系统运行并将数据传输至上位平台。

1)通信接口：须具备一路 RS-485、RS -232、USB 或以太网通信接口，用于与上位机通信；

2)存储要求：根据使用需求，能完整存储不少于 12 个月的所有参数监测数据和报警等信息；

3)抗干扰能力：具有防雷击、防电磁干扰、抗震动等能力。

4)电压稳定性：允许外部供电电压波动 $\pm 10\%$ 。

6.4 供电及照明设备

应配备UPS稳压电源和发电机，发电机与市电可以切换以满足不同现场条件监测，实现对车载应急设备及照明的应急供电需求。UPS应至少满足走航监测设备连续运行30 min以上，发电机功率满足车载所有设备工作需求，可持续工作24 h。配备电缆盘，接入长度不低于30 m，可外接电源，利用市电直接为设备供电。实验舱内安装有LED照明灯，符合正常的走航监测要求。

6.5 车载卫星定位系统及电子地图

走航车应配备车载卫星定位系统，在走航监测时记录经纬度坐标，并在地图上实时显示行进路径。车载定位系统定位精度在3 m以内。

6.6 气象监控系统

走航车宜配备符合HJ/T 55中要求气象参数的实时测量与记录系统，能够测定环境温度和气压、相对湿度、风向和风速等气象参数，确定和记录气象适宜程度。相应气象参数的测量范围和精度满足HJ 194要求。

6.7 数据显示系统

走航车应配备电脑或液晶显示屏，可实时显示“三维地图-重金属元素-浓度”等走航数据，可给出任意点位的元素浓度、气象五参数及经纬度；具有预设报警浓度功能，能对不同组分设置不同的预警浓度；具有结果导出功能。

6.8 其他设备

根据需要配备PM_{2.5}颗粒物手工采样装置或其他现场监测设备。

7 监测方法

7.1 仪器准备

7.1.1 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器需预热稳定30 min。在此期间，可用质谱仪调谐溶液进行质量校正和分辨率查验。需测定质谱仪调谐溶液至少4次以上，并确认所测定的调校溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。必须针对待测元素所涵盖的质量数范围进行质量校正和分辨率查验，如质量校正结果与真实值差异超过0.1 amu以上，则必须依照仪器使用说明书将质量校正至正确值；分析信号的分辨率在5%波峰高度时的宽度约为0.75 amu。

7.1.2 校准曲线

7.1.2.1 依据相关环境质量标准、污染物排放或控制标准确定校准曲线范围，应有至少六个校准点（含零浓度点）且尽可能均匀的分布在线性范围内。

7.1.2.2 在仪器工作条件下，通过溶液全雾化模块，使用高纯氩气依次从低浓度到高浓度将标准溶液雾化后通入ICP-MS，进行分析测定，以目标化合物浓度及目标物特征离子峰响应建立坐标系，用最小二乘法绘制校准曲线。

7.1.3 重复性和仪器检出限

7.1.3.1 参照HJ 168方法实施，测试标准溶液浓度为20 ug/L（K、Al、Fe等营养元素为80 ug/L），

重复测试 n ($n \geq 7$) 次, 将各测定结果换算为样品中的浓度或含量, 计算 n 次平行测定的标准偏差, 按公式 $[MDL = t(n-1, 0.99) \times S]$ 计算方法检出限。其中, MDL 为方法检出限; n 为样品的平行测定次数; t 为自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t 分布 (单侧); S 为 n 次平行测定的标准偏差。当实验进行 7 次测定时, t 值取 3.143。

7.1.3.2 附录 A 规定的必测目标物以及至少 5 个附录 B 规定的选测目标物应满足相对标准偏差 $< 5\%$, 仪器检出限 $< 20 \text{ ng/m}^3$ 。

7.1.4 准确度

7.1.4.1 参照 HJ 168 方法实施, 测试浓度为 20 ug/L (K、Al、Fe 等营养元素为 80 ug/L)。

7.1.4.2 按照 HJ 168 附录 A.5.2 计算与理论浓度的相对误差。本文件附录 A 规定的必测目标物以及至少 5 个附录 B 规定的选测目标物应满足相对误差小于 30%。

7.1.5 空白

以高纯氩气作为空白样品, 按与样品分析相同步骤进行分析。要求空白样品中各待测污染物均应低于方法检出限。

7.1.6 试运行

启动监测设备和车辆, 在周边开展小范围走航试验, 确认车辆、采样系统、监测设备、气象监控系统等运行正常, 工控机可正常上传监测数据, 电子地图显示定位准确、无明显延迟。

7.2 监测方案制定

7.2.1 走航监测宜在风力 4 级以下、无降水天气开展。

7.2.2 监测区域确定依据环境管理要求和解决实际环境问题需求, 规划监测区域。掌握监测区域的企业分布及所属行业、道路分布状况、周边敏感区分布状况、盛行风向及恶臭异味投诉情况等。

7.2.3 在对目标区域开展金属元素的走航监测前, 宜事先调查区域内涉及重金属排放的污染源信息, 包括但不限于污染源地理位置, 涉及使用、产生或排放的金属元素种类及其工艺环节、收集和净化装置、排放口设置等信息。有行业大气污染物排放标准的企业, 宜重点关注行业特征污染物。

7.2.4 结合目标区域污染源分布和区域管理需求, 规划走航监测路线。宜沿工业园区内部、边界、厂界或城市道路进行监测。根据需要, 可参考 HJ/T 55 要求在目标污染源周边及其下风向处进行监测。需要进一步监测无组织排放废气浓度情况、进行污染溯源的, 可在厂区内部进行监测, 在确保安全和符合区域管理要求前提下, 尽量靠近生产厂房或无组织排放源。

7.3 监测实施

7.3.1 按照规划路线开展走航监测, 必要时可对路线进行适当调整。走航监测速度一般不超过 40 km/h , 获取监测数据的频率不低于每 10 s 一条, 数据频率可调整。

7.3.2 监测过程中发现相对高值时, 可在该点位附近进行巡查或停车定点监测至少 1 min。条件允许时, 宜靠近疑似污染源开展监测。

7.3.3 记录监测点位金属元素或特别关注的污染物浓度最高值, 以及对应监测时间、GPS 坐标、所处道路位置、污染物组分、气象特征等信息。结合 7.2.3 调研结果, 初步判断污染来源。

7.3.4 根据需要对污染点位进行复测。可利用其他金属元素监测设备进行现场测定或手工采样带回实验室分析, 具体方法应满足相关的国家、地方或行业标准。分析结果可与 7.3.3 所记录的信息结合进行

综合分析，评估该监测点位的污染特征，进行污染溯源。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

8.1.1 根据 ICP-MS 质谱测到的离子的质荷比进行定性。

8.1.2 因离子质荷比相同或相近而无法区分的物质，应结合 7.2.3 中调查得到的监测点位周边排放企业的生产物资使用情况，对定性结果进行判断。

8.2 定量分析

8.2.1 通过外标校准曲线法或内标校准曲线法进行定量分析。根据物质响应值和相应的校准曲线，计算得到金属元素的含量，以 ng/m^3 表示。

8.2.2 对于在仪器上有响应、可定性分析，但标准气体中没有的金属元素，优先选择分子量接近、结构接近或保留时间接近的物质作为参考物，进行半定量分析，或根据需求选取某一物质作为半定量参考物。半定量物质及参考物质应在结果报告中标注。

8.3 结果表示

8.3.1 本文件所使用的浓度单位均为 ng/m^3 。当测定结果小于 $10 \text{ ng}/\text{m}^3$ 时，小数点后至少保留一位；当测定结果大于 $10 \text{ ng}/\text{m}^3$ 时，小数点后至少保留两位。报告中应列出所有监测到的金属元素。

8.3.2 按式（1）加和所监测到的金属元素质量浓度，计算金属元素的总浓度，计算时某一分子量物质浓度不得重复计算。

$$c_t = \sum c_w \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- c_t ——金属元素总浓度， ng/m^3 ；
 c_w ——某种金属元素质量浓度， ng/m^3 。

8.3.3 走航监测完成后绘制走航路径上的所监测金属元素总浓度或单项、多项金属元素污染物浓度分布图，污染物浓度高低由颜色区分。标注走航监测区域名称、主要道路名称、方向、时间、图例。可根据工作需求，在污染点位旁进行注释，如位置、总金属元素浓度、气象参数及适宜程度、主要污染物名称及浓度、上风向企业、潜在污染源等信息。

8.3.4 金属元素总浓度走航监测图的颜色分级宜如表 1 所示区分为 7 级，或按仪器说明书显示：

表 1 金属元素总浓度-颜色分级

金属元素总浓度范围 (ng/m^3)	显示颜色	RGB 值
0~10	绿色	82, 252, 111
10~50	黄色	255, 255, 148
50~100	橙色	251, 166, 85
100~200	浅红色	253, 88, 82
200~500	深红色	249, 40, 59

500~1000	粉色	234, 27, 93
大于等于 1000	棕色	173, 34, 55

9 质量保证与质量控制

- 9.1 每次走航监测前、后应按照7.1.4要求开展准确度检查，检查结果应符合相应要求。走航监测前准确度检查不合格应及时查找原因，修正或重新建立校准曲线，直至合格后方可进行走航监测。走航监测完成后准确度检查不合格的，当次走航监测定量数据仅作为参考。
- 9.2 按仪器说明书要求或工作需求对质谱进行调谐与校准。如对离子源及质量分析器进行维护、更换，完成后必须调谐与校准。
- 9.3 每月至少一次使用在计量认证有效期内的适宜标准流量计对仪器采样流量和气密性进行检查。检查方法参照 HJ/T 374 和 HJ/T 48 中相关要求进行检查。采样流量示值与标准流量计示值的相对偏差应不超过±5%。
- 9.4 气体管路及交换装置的流量计或压力计应选用通过国家或省级计量检定、溯源的基准流量计或压力计，并按计量检定规程的要求进行周期性检定。流量计应至少每季度使用标准流量计进行单点检查。
- 9.5 建立质量控制文件，包括但不限于标准操作规范、日常运行维护与质量控制规范、维修记录、校准记录等。
- 9.6 应对走航监测设备采取防震措施。

10 安全防护要求

- 10.1 优先保障行车安全。沿城市或工业园区内部道路开展走航监测，以较低车速行驶或临时停车时，应通过开启危险报警闪光灯或鸣笛等方式对周边车辆进行警示；沿高速公路进行走航监测的，确保行车安全前提下参考 7.3.1 中的要求。
- 10.2 在园区或企业厂区内部开展走航监测时，应遵守园区及企业的安全生产管理要求，应对车辆安装防爆设施。
- 10.3 应注意监测车内人员的安全健康防护。根据工作需要配备口罩、防护服、防毒面具等装备，采样监测废气不应直接排放至车内。

附录 A

(规范性)

金属元素走航监测必测目标物

本文件7.1.3及7.1.4中要求的必测目标物见表A.1。

表A.1 金属元素走航监测必测目标物及其检出限

序号	金属元素名称	检出限 (ng/m ³)	CAS No.
1	铝	0.5	
2	钾	1	
3	锰	0.3	
4	铁	0.5	
5	铬	0.3	
6	镍	0.3	
7	锌	0.3	
8	砷	0.3	
9	镉	0.3	
10	铅	0.3	

附 录 B

(规范性)

金属元素走航监测选测目标物

本文件 7.1.4 及 7.1.5 中要求的选测目标物见表 B.1。

表B.1 金属元素走航监测选测目标物及其检出限

序号	金属元素名称	检出限 (ng/m ³)	CAS No.
1	钙	0.5	
2	钛	0.3	
3	钒	0.3	
4	钴	0.3	
5	铜	0.3	
6	银	0.3	
7	锡	0.3	
8	铈	0.3	
9	钡	0.3	