



《PM<sub>2.5</sub> 中金属元素走航监测系统技术要求及监  
测规范》

（征求意见稿）

编制说明

《PM<sub>2.5</sub> 中金属元素走航监测系统技术要求及监测规范》

编制组

二〇二三年十月

# 目 次

1	任务来源.....	3
2	标准制定必要性与编制原则.....	3
2.1	必要性说明.....	3
2.1	基本原则.....	4
3	主要工作过程.....	4
4	国内外相关标准研究.....	5
5	主要技术内容及说明.....	错误！未定义书签。
6	规范验证情况.....	6
6.1	规范验证方案及实施情况.....	6
6.1.1	规范验证方案.....	6
6.1.2	规范验证实施情况.....	7
6.2	规范验证结果.....	7
6.2.1	线性度.....	7
6.2.2	方法检出限.....	10
6.2.3	精密度.....	11
6.2.4	正确度.....	12
6.2.5	24H 零点漂移.....	12
6.2.6	24H 跨度漂移.....	13
6.2.7	全程空白.....	15
7	标准实施的环境效益与经济技术分析.....	错误！未定义书签。
8	标准实施建议.....	16
9	征求意见处理情况说明（送审稿）.....	错误！未定义书签。
10	技术审查工作情况说明（报批稿）.....	错误！未定义书签。

# 《PM<sub>2.5</sub>中金属元素走航监测系统技术要求及监测规范》

## 编制说明

### 1 任务来源

2022年，中华环保联合会下达了“中华环保联合会关于《便携式挥发性有机物检测仪（FID）技术要求及监测规范》等四项团体标准立项的公告”（中环联字[2022]170号），其中提出了制定《PM<sub>2.5</sub>中金属元素走航监测系统技术要求及监测规范》团体标准的任务。上海大学单位承担该标准的编制工作。参编单位有上海大学、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。

### 2 标准制定必要性与编制原则

#### 2.1 必要性说明

大气中的重金属污染物主要以固态或气态的形式分散于大气中，是大气颗粒物载带的重要组成成分，具有不可降解性。其按来源可以分为天然源和人为源两大类。天然源主要来自土壤风化、扬尘、沙尘以及火山爆发等与地表风化密切相关。人为源主要来自化石燃料的高温燃烧，其他高温燃烧工业及有色金属的提取等工业过程的排放。

同时，不同化学形态的金属元素具有不同的生物毒害性，重金属的长期存在可能对环境构成极大的潜在威胁。其对人体健康的影响和一些中毒事件的出现，也往往是在环境污染和重金属积累到一定量时才发生，其后果具有滞后性。因此，监测大气中的重金属种类和含量，对于评估大气环境质量、判断空气环境对人体健康的影响、防治重金属污染等具有重要意义。

大气颗粒物中的重金属污染物现行的常规检测方法（或标准）是采用离线检测方式，样品采集后带回实验室分析，时间明显滞后，还需要费时费力的预处理。较难满足现场检测、应急监测、污染源溯源等的需求。

目前，国内已有单位开发出了基于气体扩散原理的“气体置换技术”，可以将大气直接采样得到的样品中的99.9%的氧气和氮气置换为氩气，以便适用于后续ICP-MS直接检测需求。该方法结合ICP-MS检测灵敏度高的特点，为实现现场大气环境中的元素状态的在线、实时的走航监测提供了技术保证。

然而，类似方法尚无统一的执行标准为检测方、数据需求方和仪器供应方提出技术细节的要求和参考。因此，尽快针对 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素走航监测技术制定规范，对于大气中重金属污染的检测和防治，具有重要的意义。

## 2.1 基本原则

编制组本着科学性、通用性和可操作性为原则，广泛了解行业现状，在大气颗粒物中重金属走航监测应用现状及工作需求的基础上，不断深入研究和完善，保证本规范的科学性和通用性，确保规范规定的仪器性能指标及技术要求满足相关环保管理工作的需求，确保规范制定过程和技术内容公开、公平、公正。

**科学性。**本规范通过开展技术规范验证，对所规定的性能指标以及附录目标物、走航监测速度等关键细节的选取提供了数据支撑，测试方法充分考虑到现有技术的特点，为各设备监测数据质量评估比较提供了统一的方式。并基于实际工作经验与需求，划分出仪器准备、方案制定及信息调查、监测实施、质保质控、安全防护等多个板块，规范技术内容覆盖了走航监测实施的全流程，以及采样系统、工控机、气象监控系统等辅助系统。

**通用性。**本规范的技术内容充分考虑现有技术路线的特点，规定的监测目标物、性能指标兼充分考虑了走航监测的实施场景。

**可操作性。**本规范的目的在于建立可操作的 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素走航监测实施框架。所规定的设备组成和性能指标、监测实施方法、质量控制与质量保障要求、安全防护要求，兼顾了不同实施单位、设备的特点与需求，适当平衡要求与推荐条款，保持一定灵活性与可操作性。

## 3 主要工作过程

2022 年 8 月，上海大学接受任务后，会同上海市环境监测中心、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，成立了编制组。收集并分析了国内外仪器厂家的资料以及基于质谱技术检测金属元素的相关文献，编制起草了《PM<sub>2.5</sub> 中金属元素走航监测系统技术要求及监测规范》（以下简称《规范》）文本，并对草案框架和内容进行了多次内部讨论。

2023 年 02 月 13 日，形成第一稿，供内部讨论。

2023 年 5 月，组织编写规范验证实验方案，同时组织开展规范验证实验。

## 4 国内外相关标准研究

国内颁布的《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 将 Pb 列入常规监测指标, 将 Cd、Hg、As 以及 Cr(VI)列入附录 A 的参考指标。2021 年国家生态环境监测方案中要求: 开展大气颗粒物组分网手工监测、自动监测, 鼓励 PM<sub>2.5</sub> 年均值超过国家二级标准的城市及其他已具备相关监测能力的城市开展组分自动监测并纳入组分网。

在金属元素监测方面, 国内外并存着原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体电离质谱法(ICP-MS)、X-射线荧光光谱法(XRF)、中子活化分析法以及质子诱导 X 射线发射光谱法等检测方法等。而国内采用较多的有 AAS 法、ICP-AES 法、ICP-MS 法和 XRF 法等。上述仪器设备成熟, 测试结果接受度高, 已经行成了国际/国内通行的标准方法。其中, ICP-MS 法可以实现多元素分析, 具有灵敏度高、检出限低, 分析取样量少等优点; 它可以同时测量周期表中大多数元素, 测定分析物浓度可低至纳克/升(ng/L)或万亿分之几(ppt)的水平。相较而言, ICP-MS 法在性能方面具有非常明显的优势, 普及率越来越高。

大气颗粒物中重金属的监测方法很多, 由于样品采集与前处理方法不同, 其监测方法结果也会有所差异。应用最广泛的方法为使用滤膜采集样品, 运送实验室后用消解法处理(需要使用硝酸等强酸), 再将样品(多数已转化为溶液形态)送入不同的仪器设备测定重金属种类与含量。此类方法采样周期长, 流程繁琐, 易产生污染干扰以及人为操作误差, 且难以实现原位现场实时监测。因此, 缩短采样时间, 简化采样流程, 是科学工作者一直关注的热点。

近年来发展的基于 x 射线荧光光谱技术的大气重金属快速分析技术, 可测定金属元素 30 余种, 且无需样品前处理, 设备相对简单。但由于其灵敏度和检测限的制约, 对环境中的痕量元素很难检测。有些元素测出的结果误差较大, 并且需要较长时间的连续进样(>30 min)。由于 XRF 表面分析测量原理所致, 对样品采集的均匀性要求很高, 其对数据准确性影响非常大, 这些不足限制了环境中痕量元素的监测和监管上的应用和发展。此外, 其采样方法仍然是采集一定时间到滤膜上, 通过自动卷膜结构满足了连续检测的要求, 并不能实现真正的实时在线监测。

目前, 国内已有单位开发出了基于气体扩散原理的“气体置换技术”的 ICP-MS 法用于大气颗粒物载带的金属元素原位现场实时监测的技术。该方法通过动态气体置换装置, 将采集的大气样本中的 99.9%的氧气和氮气置换为氩气, 进而将氩气氛中的大气颗

颗粒物输送至 ICP 源内，经过高温烧蚀和电离，直接送入质谱仪进行分析，从而立即获得当下采样口所处环境中的金属元素组分和浓度情况。此外，也有其他类型等离子电离装置正在进行相应的研究：如微波等离子体电离源（MPT）等，可以在空气背景下使用高功率微波源直接激发产生等离子体炬，从而完成对大气样本的颗粒物载带金属元素的烧蚀和电离分析。上述的类似方法为实现现场大气环境中的元素状态的在线、实时的走航监测提供了技术保证。

## 5 规范验证情况

### 5.1 规范验证方案及实施情况

#### 5.1.1 规范验证方案

本方案目的在于突破大气重金属走航分析瓶颈技术，加强大气重金属的污染监测和污染防治。规范验证方案由规范编制组制定。

本次编制规范验证的方案使用气体样品置换装置与电感耦合等离子体质谱仪（GED-ICP-MS）联用的走航监测设备，具体验证项目如下：

（1）建立校准曲线。选取包含零点在内的6种浓度建立标准曲线，具体标准溶液浓度如表1所示。其中3个不同浓度根据现有标准物质情况选取（因环境空气实际监测浓度较低）。

表1 线性度测定标准溶液浓度

元素	标准曲线点1 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准曲线点2 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准曲线点3 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准曲线点4 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准曲线点5 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准曲线点6 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准曲线点7 ( $\mu\text{g/L}$ )
K	0	13.3	26.7	40	53.3	66.7	80
Ca	0	13.3	26.7	40	53.3	66.7	80
Cd	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
Cr	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
Zn	0	13.3	26.7	40	53.3	66.7	80
Mn	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
Co	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
Ni	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20

Cu	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
As	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
Ba	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
Pb	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
Al	0	13.3	26.7	40	53.3	66.7	80
Fe	0	13.3	26.7	40	53.3	66.7	80
V	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
Sn	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
Sb	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
Ag	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20
Si	-	-	-	-	-	-	-
Ti	0	3.3	6.7	10	13.3	16.7	20

(2) 方法检出限。在空气进样口前端加上高效过滤器，直接进空白气体样品，采集全流程空白。连续采集七次空白气体样品。

(3) 精密度。在空气进样口前端加高效过滤器，同时加标高中低三种不同浓度标液，实现空白基体样品加标，然后分别测试6次，测试浓度点26.7 $\mu\text{g/L}$ 、53.3 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 。

(4) 正确度。在空气进样口前端加高效过滤器，同时加标高中低三种不同浓度标液，实现空白基体样品加标，然后分别测试6次，测试浓度点26.7 $\mu\text{g/L}$ 、53.3 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 。

(5) 24h零点漂移。进行空白测试，测试初始值，取3次平均值，待24小时后再次测试（期间无维护和校准操作），取3次均值。

(6) 24h跨度漂移。取标准物质（标准溶液）进行测量，测量标准物质的初始值，取3次平均值，待24 h后再次测量（期间无维护和校准操作），取3次均值，计算两次均值的差值。重复上述操作7次。

(7) 全程空白。将颗粒物采样切割器更换为高效过滤器，且高效过滤器满足性能要求，在仪器设定采样条件下，测定时间不少于24 h，再计算小时均值。

### 5.1.2 规范验证实施情况

搭建并调试大气颗粒物直接进样的ICP-MS系统进行了规范验证工作。

## 5.2. 规范验证结果

### 5.2.1 线性度

表2统计了参与规范验证设备的线性度测试结果。

表2 线性度测定结果

元素	标准曲线点 (ug/L)	1	2	3	4	5	6	7
Al	标准物质标称值	0	13.33	26.67	40.00	53.33	66.67	80.00
	标准物质实测值	0.00	11.02	24.05	37.80	52.16	67.19	82.71
	曲线方程	$f(x) = 246.7631*x + 9.3333$						
	相关系数 R	0.996						
K	标准物质标称值	0	13.33	26.67	40	53.33	66.67	80
	标准物质实测值	0.00	11.68	24.57	37.46	52.06	66.48	83.25
	曲线方程	$f(x) = 1152.7095*x + 30610.7822$						
	相关系数 R	0.996						
Ca	标准物质标称值	0	13.33	26.67	40	53.33	66.67	80
	标准物质实测值	0.00	11.43	24.64	37.83	52.34	66.41	82.95
	曲线方程	$f(x) = 126.7362*x + 205.6684$						
	相关系数 R	0.997						
Fe	标准物质标称值	0	13.33	26.67	40	53.33	66.67	80
	标准物质实测值	0.00	10.93	24.59	37.40	52.60	66.40	83.10
	曲线方程	$f(x) = 233.4677*x + 20.3334$						
	相关系数 R	0.996						
Zn	标准物质标称值	0	13.33	26.67	40	53.33	66.67	80
	标准物质实测值	0.00	11.40	24.89	38.00	52.75	66.34	82.57
	曲线方程	$f(x) = 3254.0863*x + 55.0001$						
	相关系数 R	0.997						
Ti	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.78	6.14	9.48	13.26	16.59	20.64
	曲线方程	$f(x) = 2528.0543*x + 4.8333$						
	相关系数 R	0.997						
V	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.75	6.11	9.37	13.20	16.66	20.70
	曲线方程	$f(x) = 6060.9942*x + 4.3333$						
	相关系数 R	0.996						
Cr	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.71	6.04	9.47	13.21	16.61	20.71
	曲线方程	$f(x) = 8574.7953*x + 4363.5957$						
	相关系数 R	0.996						
Mn	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.76	6.08	10.10	13.09	16.51	20.53
	曲线方程	$f(x) = 6099.3429*x + 31.5000$						



	相关系数 R	0.997						
Co	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.78	6.08	9.47	13.07	16.64	20.75
	曲线方程	$f(x) = 12016.0962 * x + 4.8333$						
	相关系数 R	0.996						
Ni	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.76	6.10	9.38	13.19	16.66	20.70
	曲线方程	$f(x) = 3403.3574 * x + 60.5002$						
	相关系数 R	0.996						
Cu	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.80	6.11	9.43	13.15	16.59	20.74
	曲线方程	$f(x) = 8762.1913 * x + 23.6667$						
	相关系数 R	0.996						
As	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.82	6.13	9.46	13.24	16.75	20.53
	曲线方程	$f(x) = 1287.4509 * x + 372.0056$						
	相关系数 R	0.997						
Ag	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	3.45	6.53	10.40	13.51	16.41	19.92
	曲线方程	$f(x) = 6809.0814 * x + 1.3333$						
	相关系数 R	0.999						
Cd	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.84	6.17	9.46	13.14	16.69	20.63
	曲线方程	$f(x) = 4336.6541 * x + 1.1667$						
	相关系数 R	0.997						
Sn	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.77	6.10	9.56	13.25	16.63	20.59
	曲线方程	$f(x) = 9382.1203 * x + 760.6900$						
	相关系数 R	0.996						
Sb	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.87	6.21	9.59	13.22	16.58	20.58
	曲线方程	$f(x) = 9863.3693 * x + 1.1667$						
	相关系数 R	0.997						
Ba	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.83	6.06	9.52	13.19	16.65	20.64
	曲线方程	$f(x) = 4574.7607 * x + 0.5000$						
	相关系数 R	0.996						
Pb	标准物质标称值	0	3.33	6.67	10	13.33	16.67	20
	标准物质实测值	0.00	2.84	6.24	9.61	13.26	16.63	20.50
	曲线方程	$f(x) = 36338.9897 * x + 29.8334$						
	相关系数 R	0.998						

### 5.2.2 方法检出限

在空气进样口前端加上高效过滤器，直接进空白气体样品，采集全流程空白。连续采集七次空白气体样品。按照公式（10）计算方法检出限。

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（11）计算方法检出限。

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

式中： $MDL$ ——方法检出限；

$n$ ——样品的平行测定次数；

$t$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布（单侧）；

$S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为  $n-1$ ，置信度为 99%，当  $n$  为 7 时， $t_{(n-1, 0.99)} = 3.143$ 。本实验进行 7 次测定，计算标准偏差， $t$  值取 3.143，检出限结果见下表。

表 3 统计了参与规范验证设备方法检出限测试结果。根据验证测试结果，不考虑干扰较高的 K、Ca 元素，ICP-MS 的方法检出限范围分别为 0.01-0.27 ng/m<sup>3</sup>。

表 3 方法检出限测试结果

元素	方法检出限 (ng/m <sup>3</sup> )
Al	0.09
K	11.13
Ca	1.03
Ti	0.01
V	0.01
Cr	0.22
Mn	0.01
Fe	0.17
Co	0.01
Ni	0.02
Cu	0.01
Zn	0.02
As	0.27
Ag	0.01
Cd	0.01
Sn	0.06
Sb	0.01
Ba	0.01
Pb	0.01

### 5.2.3 精密度

在空气进样口前端加高效过滤器，同时加标高中低三种不同浓度标液，实现空白基体样品加标，然后分别测试 6 次，计算相对标准偏差。计算公式如下：

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \quad (2)$$

式中：RSD——相对标准偏差，%；

$x_i$ ——第  $i$  次测量浓度值，ng/m<sup>3</sup>；

$\bar{x}$ ——测量结果的平均值，ng/m<sup>3</sup>；

$n$ ——测量次数， $n \geq 6$ 。

表4统计了规范验证设备的紧密度测试结果。由表4可见，ICP-MS的精密度为0.4%-2.1%。

表4 准确度测试结果

元素	低浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )		中浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )		高浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	
	浓度	RSD	浓度	RSD	浓度	RSD
Al	26.7	1.5%	53.3	1.4%	80	1.2%
K	26.7	1.7%	53.3	1.1%	80	1.0%
Ca	26.7	1.2%	53.3	1.5%	80	1.4%
Ti	6.7	1.2%	13.3	0.9%	20	0.9%
V	6.7	1.2%	13.3	1.5%	20	0.5%
Cr	6.7	1.3%	13.3	1.3%	20	0.8%
Mn	6.7	1.6%	13.3	1.1%	20	0.5%
Fe	26.7	2.1%	53.3	1.0%	80	0.7%
Co	6.7	1.3%	13.3	1.0%	20	0.6%
Ni	6.7	1.3%	13.3	0.8%	20	0.8%
Cu	6.7	0.9%	13.3	0.7%	20	0.4%
Zn	26.7	1.0%	53.3	1.2%	80	0.7%
As	6.7	1.1%	13.3	1.0%	20	0.8%
Ag	6.7	0.8%	13.3	0.6%	20	0.8%
Cd	6.7	0.7%	13.3	0.6%	20	0.8%
Sn	6.7	1.5%	13.3	0.9%	20	0.8%
Sb	6.7	1.0%	13.3	1.0%	20	0.4%
Ba	6.7	1.0%	13.3	0.7%	20	0.7%
Pb	6.7	1.0%	13.3	1.3%	20	0.5%

## 5.2.4 正确度

在空气进样口前端加高效过滤器，同时加标高中低三种不同浓度标液，实现空白基体样品加标，然后分别测试6次，计算加标回收率。

选取高、中、低三个浓度进行空白（淋洗液）加标实验，按照以下公式计算正确度，要求相对误差  $d$  在±10%范围内。

$$d = \frac{|Y-X|}{X} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $d$ ——相对误差，即该审核点的准确度，%；

$Y$ ——标准物质仪器测量值， $\text{ng}/\text{m}^3$ ；

$X$ ——标准物质浓度值， $\text{ng}/\text{m}^3$ 。

表5统计了两套规范验证设备的正确度测试结果。ICP-MS的准确度为0%-11%。

表5 正确度测试结果

元素	低浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		中浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		高浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	
	浓度	相对误差	浓度	相对误差	浓度	相对误差
Al	26.7	2.8%	53.3	7.4%	80	11.0%
K	26.7	9.7%	53.3	7.4%	80	10.1%
Ca	26.7	1.7%	53.3	5.5%	80	9.8%
Ti	6.7	1.0%	13.3	5.0%	20	9.6%
V	6.7	2.2%	13.3	2.4%	20	8.0%
Cr	6.7	1.1%	13.3	3.6%	20	7.7%
Mn	6.7	1.5%	13.3	4.4%	20	7.5%
Fe	26.7	1.0%	53.3	2.8%	80	6.7%
Co	6.7	1.2%	13.3	2.2%	20	6.2%
Ni	6.7	1.4%	13.3	1.6%	20	5.9%
Cu	6.7	2.7%	13.3	0.5%	20	3.8%
Zn	26.7	15.8%	53.3	3.3%	80	5.2%
As	6.7	0.0%	13.3	2.5%	20	5.6%
Ag	6.7	5.3%	13.3	7.2%	20	5.0%
Cd	6.7	1.9%	13.3	0.4%	20	3.4%
Sn	6.7	2.4%	13.3	1.1%	20	5.1%
Sb	6.7	1.4%	13.3	1.4%	20	3.7%
Ba	6.7	2.9%	13.3	1.6%	20	5.5%
Pb	6.7	4.1%	13.3	2.9%	20	0.2%

## 5.2.5 24H 零点漂移

进行空白测量，测试初始值，取 3 次平均值，待 24 小时后再次测量（期间无维护和校准操作），取 3 次均值，计算两次均值的差值。重复上述操作 7 次。按一下公式计算仪器的 24 h 零点漂移。

计算公式如下：

$$ZD_i = Z_{(i+1)} - Z_i \quad (4)$$

式中： $ZD_i$ ——待测监测仪第  $i$  次 24 h 零点漂移， $\text{ng}/\text{m}^3$ ；

$Z_i$ ——待测监测仪第  $i$  天零点测量 3 次结果的平均值， $\text{ng}/\text{m}^3$ ；

$i$ ——零点漂移测量次数， $i=1\sim 7$ 。

具体测试：进行空白测试实验，测试初始值，取3次平均值，待24小时后再次测量（期间无维护和校准操作），取3次均值，计算两次均值的差值。重复上述操作7次。汇总仪器的测试数据，取最大值作为零点漂移范围；记录信号值与浓度值。

表6统计了规范验证设备的24H漂移度测试结果。结果可见，不考虑干扰较高的K、Ca元素，ICP-MS的24h零点漂移分别为0.01-0.83  $\text{ng}/\text{m}^3$ 。

表6 24H漂移测试结果

元素	最大差值 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
Al	0.02
K	11.44
Ca	4.90
Ti	0.01
V	0.01
Cr	0.83
Mn	0.01
Fe	0.32
Co	0.01
Ni	0.01
Cu	0.01
Zn	0.17
As	0.71
Ag	0.01
Cd	0.01
Sn	0.65
Sb	0.01
Ba	0.01
Pb	0.01

### 5.2.6 24H 跨度漂移

取标准物质（标准溶液）进行测量，测量标准物质的初始值，取 3 次平均值，待 24 h 后再次测量（期间无维护和校准操作），取 3 次均值，计算两次均值的差值。重复上述操作 7 次。按以下公式计算 24h 跨度漂移。

计算公式如下：

$$MD_i = M_{(i+1)} - M_i \quad (5)$$

式中： $MD_i$ ——待测监测仪第  $i$  次 24 h 跨度漂移， $\text{ng}/\text{m}^3$ ；

$M_i$ ——待测监测仪第  $i$  天标准溶液测量 3 次结果的平均值， $\text{ng}/\text{m}^3$ ；

$i$ ——跨度漂移测量次数， $i=1\sim 7$ 。

具体测试：取线性度实验中的高、低浓度标准物质进行实验；分别测试高低标准物质的初始值，取3次平均值，待24 h后再次测量（期间无维护和校准操作），取3次均值，计算两次均值的差值。重复上述操作7次。汇总各设备测试数据，取最大值作为24 h跨度漂移范围。

表7统计了规范验证设备的24H跨度漂移的测试结果。结果可见，Al、K、Ca元素的漂移值要高于其他元素，此外高浓度漂移值要大于低浓度测试时的漂移值。

表7 24H跨度漂移测试结果

元素	标准浓度 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	最大差值 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
Al	640	79.0
	320	45.8
K	640	76.9
	320	31.9
Ca	640	74.8
	320	42.9
Ti	160	22.6
	80	14.3
V	160	18.1
	80	10.8
Cr	160	21.0
	80	10.9
Mn	160	20.1
	80	10.4
Fe	640	78.9
	320	41.0
Co	160	21.1
	80	11.9
Ni	160	20.8
	80	11.1

Cu	160	20.5
	80	13.1
Zn	640	71.2
	320	46.2
As	160	20.4
	80	15.5
Ag	160	18.1
	80	10.4
Cd	160	20.8
	80	12.9
Sn	160	21.5
	80	11.1
Sb	160	20.9
	80	14.1
Ba	160	20.4
	80	12.3
Pb	160	19.0
	80	14.9

### 5.2.7 全程空白

对仪器进行检漏和流量检查，且保证流量符合要求。将颗粒物采样切割器更换为高效过滤器，且高效过滤器满足性能要求，在仪器设定采样条件下，测定时间不少于 24 h，再计算小时均值。

具体测试：将PM<sub>2.5</sub>采样切割器更换为高效过滤器，且高效过滤器性能要满足要求，实验之前进行检漏和流量检查，保证流量符合要求。在正常采样条件下，测定72 h的空白值，计算72 h的小时均值。

表8统计了规范验证设备的全程空白的测试结果。结果可见，K元素和As元素空白值较高，其余元素均低于0.5ng/m<sup>3</sup>。

表8 全程空白测试结果

元素	平均值 (ng/m <sup>3</sup> )
Al	0.00
K	57.21
Ca	0.00
Ti	0.00
V	0.00
Cr	0.00

Mn	0.00
Fe	0.00
Co	0.00
Ni	0.00
Cu	0.00
Zn	0.00
As	0.86
Ag	0.00
Cd	0.00
Sn	0.14
Sb	0.00
Ba	0.00
Pb	0.00

## 6 标准实施建议

### (1) 加强宣贯培训

《规范》发布实施后，建议各省市组织地方生态环境主管部门、挥发性有机物走航监测相关单位进行《规范》的宣贯，确保相关部门单位知晓、了解以及使用本《规范》。同时，在《规范》实施期间，对于实施过程中碰到的问题，进行统一回复和解答，确保《规范》在示范区内得到统一实施。

### (2) 加强政策文件对规范引用

考虑到《规范》为推荐性标准，建议在示范区相关大气污染防治政策中加强对规范的引用，确保规范有效实施。建议示范区将挥发性有机物走航监测作为判断环境违法行为的线索和依据。

### (3) 配套区域协调机制

为保障示范区挥发性有机物走航监测工作按照本文件执行，并推动区域内工作的不断完善，宜配套相应协调机制。长三角区域环境监测部门组成协调小组，监督本文件的落实情况，协调推动示范区内挥发性有机物走航监测共同开展。