

《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 便携式 β 射线
法（征求意见稿）》
编制说明

《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 便携式 β 射线法》

标准编制组

二〇二五年五月

项目名称：固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 便携式 β 射线法

项目统一编号：2023-4

承担单位：中国环境监测总站、浙江省生态环境监测中心、山东省生态环境监测中心、辽宁省生态环境监测中心、新疆维吾尔自治区生态环境监测总站

编制组主要成员：秦承华、戴争博、王军霞、敬红、刘通浩、李宗超、林文浩、谷树茂、孙仓、綦振华

国家环境分析测试中心技术管理负责人：周瑞

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

生态环境监测司质管处项目负责人：仇鹏

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制订的必要性分析	2
2.1 颗粒物的环境危害	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	3
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	8
3 国内外相关监测方法标准研究	9
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	9
3.2 国内相关分析方法研究	11
3.3 文献资料研究	12
3.4 国内地方监测标准现状	13
4 标准制定的基本原则和技术路线	14
4.1 标准制定的基本原则	14
4.2 标准制修订的技术路线	15
5 方法研究报告	17
5.1 方法研究的目标	17
5.2 规范性引用文件	18
5.3 术语及定义	19
5.4 方法原理	19
5.5 干扰和消除	19
5.6 试剂和材料	20
5.7 仪器和设备	20
5.8 样品	22
5.9 分析步骤	22
5.10 结果计算与表示	23
5.11 质量保证和质量控制	24
5.12 注意事项	24
5.13 便携式废气 β 射线颗粒物测定仪单位质量吸收系数 k 测定方法	25
5.14 其他可能干扰因素及验证结论	25
6 方法比对	27
6.1 方法比对方案	27
6.2 方法比对过程及结论	28
7 方法验证	29

7.1 方法验证方案	29
7.2 方法验证结果	32
7.3 验证结论	39
8 与开题报告的差异说明	40
9 标准征求意见稿技术审查情况	40
10 标准实施建议	40
11 参考文献	40
附件一	44

《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 便携式 β 射线法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2021年，中国环境监测总站立项开展《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 β 射线法》方法标准前期研究。2022年，中国环境监测总站向生态环境部生态环境监测司申请预算外标准项目立项。2023年，生态环境部生态环境监测司确定了此标准的预算外项目立项，项目编号为2023-4。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2021年3月，中国环境监测总站联合浙江省生态环境监测中心、山东省生态环境监测中心、辽宁省生态环境监测中心、新疆维吾尔自治区生态环境监测总站成立了标准编制组，明确任务分工，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[1]要求，确定方法标准制订的基本原则和技术路线。

1.2.2 开展调研及方法研究

2021年4月~2022年3月，根据《国家生态环境标准制修订工作规则》、《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）^[2]的相关规定，结合《固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法》（HJ 836-2017）^[3]，编制组调研收集了国内外相关标准和文献资料，分析了现有标准规定的各项技术指标，经过分析讨论，确定了标准修订的原则和技术路线，开展了相关研究试验，包括采样管吸附、负压等干扰测试，以及检出限、精密度、正确度等方法特性试验，在此基础上编制形成了标准草案。

1.2.3 组织方法验证

综合考虑国内不同地区、不同层次等监测机构的代表性，选取内蒙古自治区环境监测总站、青海省生态环境监测中心、四川省成都生态环境监测中心站、广东省生态环境监测中心、江西省生态环境监测中心、丽水市生态环境监测中心、山东微谱检测技术有限公司等7家环境监测机构作为本项目的实验室。2022年8月，编制组在青岛组织开展了实验室验证工作；2022年9月，编制组在华能（浙江）能源开发有限公司长兴分公司、湖州槐坎南方水泥有限公司组织开展了现场验证工作。根据验证实验结果，编制完成了方法验证报告。

1.2.4 项目开题论证

2024年9月，生态环境部生态环境监测司组织开展了此项目的开题论证，专家组一致同意通过该标准的开题论证，并提出如下修改意见和建议：（1）在方法研究中进一步确认 β 射线法测定烟道外过滤后颗粒物浓度的范围；（2）进一步优化标准操作步骤的表述；（3）

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020），《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。根据开题论证意见和相关研究结果，编制完成了征求意见材料。

1.2.5 征求意见稿专家预审

2025年1月13日，中国环境监测总站科技处组织召开了征求意见材料的专家预审会，审议意见为：标准编制组提供的材料齐全、内容完整、格式规范，且对固定污染源废气低浓度颗粒物的测定相关标准情况进行了充分调研，数据详实，进一步修改完善后可提交标准征求意见稿的审议，并提出如下修改意见和建议：（1）进一步梳理完善分析采样步骤章节；（2）建议将标准名称修改为《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 便携式β射线法》；（3）按照HJ 565对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

1.2.6 征求意见稿技术审查

2025年4月29日，生态环境部生态环境监测司主持召开了标准征求意见稿技术审查会，审议意见为：标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。专家组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：

- （1）建议标准名称更改为《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 便携式β射线法》；
- （2）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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。

编制组进行修改完善，形成了此征求意见材料。

2 标准制订的必要性分析

2.1 颗粒物的环境危害

颗粒物（Particulate Matter），简称PM。依据空气动力学直径分类，主要分为PM₁₀和PM_{2.5}。PM₁₀是指空气动力学直径小于或等于10 μm的颗粒物，PM_{2.5}是指空气动力学直径小于或等于2.5 μm的颗粒物。颗粒物对环境产生的危害主要包括人体健康效应、植物和生态系统影响、能见度降低以及材料的腐蚀等^[4-6]。颗粒物对光线具有散射和吸收作用，使能见度下降，细颗粒物的影响更为显著，而且颗粒物的浓度、组分及环境湿度都对能见度下降产生影响^[3-4]。

颗粒物通过干、湿沉降一方面对生态系统产生影响，另一方面对建筑材料产生腐蚀作用。颗粒物在植物和土壤上的沉积可以直接或间接产生生态系统反应，导致生态系统结构形态和生态过程功能改变。颗粒物中的硫酸盐和硝酸盐通过沉降进入土壤后，改变能量流和营养物质循环，抑制营养物质吸收，改变生态系统结构和影响生态系统多样性^[7-8]。

各项研究表明，长期接触空气中的污染颗粒会增加患肺癌的风险^[9]，颗粒物或其他空气污染物短期内浓度上升，会增加患心脏病的风险。欧洲流行病学发现，肺癌与局部地区的空气污染颗粒有明显的关联，即使污染水平短暂升高，也会使心力衰竭住院或死亡的风险上升2%-3%^[10]。鲁晟等人^[11]对燃煤电厂烟气中颗粒物粒径分布特征的研究表明，燃煤电厂经除尘后排放的烟气以PM₁₀和PM_{2.5}为主。而粒径小于2.5 μm以下的部分，可直接达到人类

肺部进入肺泡，并可能进入血液通往全身^[11]，颗粒物富集大量有毒重金属和有害有机物，并且粘附细菌和病毒。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 国家有关污染物排放管控要求

在国家现行相关标准方面，固定污染源颗粒物限值是我国节能减排重点控制的污染物指标，火电厂执行《火电厂大气污染物排放标准》（GB 13223-2011）^[12]、锅炉执行《锅炉大气污染物排放标准》（GB 13271-2014）^[13]、工业炉窑执行《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB 9078-1996）^[14]、炼焦炉执行《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）^[15]、水泥厂执行《水泥厂大气污染物排放标准》（GB 4915-2013）^[16]、火葬场执行《火葬场大气排放标准》（GB 13801-2015）^[17]、石油炼制执行《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570-2015）^[18]、石油化学工业执行《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）^[19]、合成树脂工业执行《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）^[20]、无机化学工业执行《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）^[21]、以及金属相关工业执行的《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》（GB 31574-2015）^[22]和《锡、锑、汞工业污染物排放标准》（GB 30770-2014）^[23]等都对颗粒物的标准限值作了明确的规定。目前，我国多数行业颗粒物的监测主要是低浓度颗粒物的监测，相关行业污染源排放标准中规定排放限值浓度绝大多数低于100 mg/m³，半数以上行业排放控制限值要求低于50 mg/m³。

表1 我国固定污染源排放标准颗粒物排放限值概况

单位：mg/m³

标准名称	适用条件	颗粒物排放限值			
		现有企业	新建企业	特排限值	去除效率
《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）	炭黑尘、燃料尘	22	18	/	
	玻璃棉尘、石英棉尘、矿渣棉尘	80	60	/	
	其他	150	120	/	
《煤炭工业污染物排放标准》（GB 20426-2006）	原煤筛分、破碎、转载点等除尘设备	80	80	/	>98%
	煤炭风选设备通风管道、筛面、转载点等除尘设备	80	80	/	>98%
《危险废物焚烧污染控制标准》（GB 18484-2001）	焚烧炉	100 （焚烧容量 ≤300kg/h）	100 （焚烧容量 ≤300kg/h）		
		80 （300kg/h< 焚烧容量< 2500kg/h）	80 （300kg/h< 焚烧容量< 2500kg/h）		
		65 （焚烧容量 ≥2500kg/h）	65 （焚烧容量 ≥2500kg/h）		
《合成革与人造革工业污染物排放标准》（GB 21902-2008）	聚氯乙烯工艺	10	10	/	
《陶瓷工业污染物	喷雾干燥塔（水煤浆为燃料）	50	50	/	

标准名称	适用条件	颗粒物排放限值			
		现有企业	新建企业	特排限值	去除效率
排放标准》(GB 25464-2010)	喷雾干燥塔(油、气为燃料)	30	30	/	
	辊道窑、隧道窑、梭式窑(水煤浆为燃料)	50	50	/	
	辊道窑、隧道窑、梭式窑(油、气为燃料)	30	30	/	
《铝工业污染物排放标准》(GB 25465-2010)	破碎、筛分、转运(矿山)	50	50	/	
	氢氧化铝焙烧炉、石灰炉/窑(氧化铝厂)	50	50	/	
	原料加工、运输(氧化铝厂)	50	50	/	
	氧化铝贮运(氧化铝厂)	30	30	/	
	其他(氧化铝厂)	50	50	/	
	电解槽烟气净化(电解铝厂)	20	20	/	
	氧化铝、氟化盐贮运(电解铝厂)	30	30	/	
	电解质皮髓(电解铝厂)	30	30	/	
	其他(电解铝厂)	50	50	/	
	阳极焙烧炉(铝用碳素厂)	30	30	/	
	石油焦煅烧炉/窑(铝用碳素厂)	100	100	/	
生阳极制造(铝用碳素厂)	50	50	/		
阳极组装及残疾破碎(铝用碳素厂)	50	50	/		
其他(铝用碳素厂)	50	50	/		
《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466-2010)	所有	80	80	/	
《镁、钛工业污染物排放标准》(GB 25468-2010)	破碎、筛分、转运(矿山)	50	50	/	
	原料制备(镁冶炼)	50	50	/	
	煅烧炉(镁冶炼)	150	150	/	
	还原炉(镁冶炼)	50	50	/	
	精炼(镁冶炼)	50	50	/	
	其他(镁冶炼)	50	50	/	
	原料制备(钛冶炼)	50	50	/	
	高钛渣电炉(钛冶炼)	70	70	/	
	镁精炼(钛冶炼)	50	50	/	
其他(钛冶炼)	50	50	/		
《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467-2010)	破碎、筛分(采选)	100	100	/	
	其他(采选)	80	80	/	
	铜、镍、钴冶炼	80	80	/	
	烟气制酸	50	50	/	
《硫酸工业污染物排放标准》(GB 26132-2010)	破碎、干燥及排渣等工序排放口	50	50	30	
《稀土工业污染物排放标准》(GB 26451-2011)	采选	50	50	/	
	分解提取	40	40	/	
	萃取分组、分离	40	40	/	
	金属及合金制取	50	50	/	

标准名称	适用条件	颗粒物排放限值			
		现有企业	新建企业	特排限值	去除效率
	稀土硅铁何劲	50	50	/	
《钒工业污染物排放标准》(GB 26452-2011)	原料预处理-破碎、筛分、混配料、球磨、制球、原料输送等装置及料仓	50	50	/	
	焙烧-焙烧炉/窑	50	50	/	
	熔化(制取 V2O3)-熔化炉	50	50	/	
	干燥(制取 V2O3)-干燥炉/窑	50	50	/	
	还原(制取 V2O3)-还原(炉/窑)	50	50	/	
	熟料输送及储运-熟料仓、卸料点等	50	50	/	
	其他	50	50	/	
《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223-2011)	燃煤锅炉	30	30	20	
	以油为燃料的锅炉或燃气轮机组	30	30	20	
	天然气锅炉及燃气轮机组	5	5	5	
	其他气体燃料锅炉及燃气轮机组	10	10	5	
《橡胶制品工业污染物排放标准》(GB 27632-2011)	轮胎企业及其他制品企业炼胶装置	12	12	/	基准排气量 2000m ³ /t 胶
	乳胶制品企业后硫化装置	12	12	/	基准排气量 16000m ³ /t 胶
《铁矿采选工业污染物排放标准》(GB 28661-2012)	选矿厂的矿石运输、转载、矿仓、破碎、筛分	20	20	10	
《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》(GB 28662-2012)	烧结机、球团焙烧设备	50	50	40	
	烧结机机尾、带式焙烧机机尾、其他生产设备	50	50	20	
《炼铁工业大气污染物排放标准》(GB 28663-2012)	热风炉	20	20	15	
	原料系统、煤粉系统、高炉出铁场、其他生产设施	25	25	10	
《炼钢工业大气污染物排放标准》(GB 28664-2012)	转炉(一次烟气)	50	50	50	
	铁水预处理(包括倒罐、扒渣等)、转炉(二次烟气)、电炉、精炼炉	20	20	15	
	连铸切割及火焰清理、石灰窑、白云石窑焙烧	30	30	30	
	钢渣处理	100	100	100	
	其他生产设施	20	20	15	
《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012)	热轧精轧机	30	30	20	
	废酸再生	30	30	30	
	热处理炉、拉矫、精整、抛丸、修磨、焊接机及其他生产设施	20	20	15	
《铁合金工业污染物排放标准》(GB 28666-2012)	半封闭炉、敞口炉、精炼炉	50	50	30	
	其他设施	30	30	20	

标准名称	适用条件	颗粒物排放限值			
		现有企业	新建企业	特排限值	去除效率
《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)	精煤破碎、焦炭破碎、筛分及转运	30	30	15	
	装煤	50	50	30	
	推焦	50	50	30	
	焦炉烟囱	30	30	15	
	干法熄焦	50	50	30	
	燃用焦炉煤气设施	30	30	15	
	硫铵结晶干燥	80	80	50	
《水泥厂大气污染物排放标准》(GB 4915-2013)	破碎机及其他通风生产设备	20	20	10	
	水泥窑及窑尾余热利用系统	30	30	20	
	烘干机、烘干磨、煤磨及冷却机	30	30	20	
	破碎机、磨机、包装机及其他通风生产设备	20	20	10	
	水泥仓及其他通风生产设备	20	20	10	
《砖瓦工业大气污染物排放标准》(GB 29620-2013)	原料燃料破碎及制备成型	30	30	/	
	人工干燥及焙烧	30	30	/	
《电池工业污染物排放标准》(GB 30484-2013)	锌锰/锌银/锌空气电池	30	30	/	
	铅蓄电池	30	30	/	
	镉镍/氢镍电池	30	30	/	
	锂离子/锂电池	30	30	/	
	太阳电池	30	30	/	
《锅炉大气污染物排放标准》(GB 13271-2014)	燃煤锅炉	80	50	30	
	燃油锅炉	60	30	30	
	燃气锅炉	30	20	20	
《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485-2014)	焚烧炉	30	30	/	20(24小时均值)
《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB 30770-2014)	破碎、筛分(采选)	50	50	10	
	其他(采选)	30	30	10	
	锡冶炼	30	30	10	
	锑冶炼	30	30	10	
	汞冶炼	30	30	10	
	烟气制酸	30	30	10	
《火葬场大气排放标准》(GB 13801-2015)	遗体火化	30	30	/	
	遗物祭品焚烧	80	80	/	
《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015)	工艺加热炉	20	20	20	
	催化裂化催化剂再生烟气	50	50	30	
《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)	工艺加热炉	20	20	20	
《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)	所有合成树脂	30	30	20	
《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)	所有	30	30	10	
《再生铜、铝、铅、	车间或生产设施排气筒	30	30	10	

标准名称	适用条件	颗粒物排放限值			
		现有企业	新建企业	特排限值	去除效率
《锌工业污染物排放标准》（GB 31574-2015）					
《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》（GB 15581-2016）	聚氯乙烯干燥	80	80	60	
	电石破碎	60	60	50	
	其他	30	30	20	
《制药工业大气污染物排放标准》（GB 37823-2019）	化学药品原料药制造、兽用药品原料药制造、生物药品制品制造、医药中间体生产和药物研发机构工艺废气	30	30	20	
	发酵尾气及其他制药工艺废气	30	30	20	
《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》（GB 37824-2019）	涂料制造、油墨及类似产品制造	30	30	20	
	胶粘剂制造	30	30	20	
《铸造工业大气污染物排放标准》（GB 39726-2020）	冲天炉	40	40	/	
	其他生产工序或设备、设施	30	30	/	
《农药制造工业大气污染物排放标准》（GB 39727-2020）	化学原药制造、农药中间体制造和农药研发机构工艺废气、发酵尾气及其他农药制造工艺废气	30	30	/	
	原药尘	20	20	/	
《印刷工业大气污染物排放标准》（GB 41616-2022）	有纸毛收集系统、挤出复合工序和热熔复合工序车间或生产设施排气筒	30	30	/	
《矿物棉工业大气污染物排放标准》（GB 41617-2022）	各生产工序或设备、设施	30	30	/	
《石灰、电石工业大气污染物排放标准》（GB 41618-2022）	矿山开采-破碎机及其他生产工序或设施	20	20	/	
	石灰制造-石灰窑	30	30	/	气体燃料的石灰窑限值为20
	石灰制造-出炉口及其他生产工序或设施	20	20	/	
	电石制造-干燥窑	30	30	/	
	电石制造-电石炉排放口	30	30	/	
	电石制造-出炉口及其他生产工序或设施	20	20	/	
	石灰制品生产-破碎、筛分、粉磨及其他生产工序或设施	20	20	/	
《玻璃工业大气污染物排放标准》（GB 26453-2022）	各生产工序或设备、设施	30	30	/	

2.2.2 环境保护重点工作涉及的颗粒物监测要求

我国目前已发布的固定污染源废气颗粒物的监测方法均为重量法，如《工业炉窑烟尘测试方法》（GB/T 9079-1988）、《锅炉烟尘测试方法》（GB/T 5468-1991）、《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）及其修改单、《固定污染源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）、《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》（HJ 836-2017）。

重量法涉及现场采样、样品制备和实验室称重分析等过程，存在诸如样品时效性差、人力成本高、步骤繁琐耗时长、分析过程使用有机溶剂等缺点，不适于现场快速测定。特别是自“十三五”以来，重点污染源监督性监测任务越来越重，各级环境监测站普遍面临任务重、人员少的形势。在这种条件下，急需操作简便、仪器便携、测试快速的现场直读式方法来开展污染源颗粒物监测工作。同时，该类方法采样时间较长，且均采用烟道内过滤方式，在湿度较大的采样环境中，样品很容易破损和被倒流的冷凝水污染，导致监测结果失真，不能真实反映污染源排放状况。因此，现场采样—实验室称重分析法存在较多的不可控、不确定因素影响，监测数据确保准确性、可靠性有一定难度。

自2015年起，国务院常务会议决定，全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造，大幅降低发电煤耗和污染物排放，并且于2019年也全面启动了全国范围内钢铁行业超低排放改造工作。截至2024年底，全国完成超低排放改造装机容量达11.2亿千瓦，约占煤电总装机容量的95%，已建成世界最大的清洁高效煤电体系。截至目前，全国229家钢铁企业约6.2亿吨粗钢产能正在实施超低排放改造；其中，首钢迁钢等11家企业7800万吨粗钢产能已经全面完成改造，大气污染治理水平在国内外处于领先水平。“十四五”期间，我国已经开展水泥行业、焦化行业的超低排放改造，如浙江、江苏、山东、河北、山西、河南等地均已出台本省的水泥行业超低排放改造实施方案。从限值看，超低排放的颗粒物主流控制限值为 10 mg/m^3 ，部分地区或排放源的排放限值为 5 mg/m^3 。随着，我国不同行业超低排放改造的不断推进，大气污染治理也逐渐已经进入到“深水区”，特别是针对固定污染源废气中低浓度颗粒物亟需操作简便、仪器便携、测试快速的现场直读式方法来开展监测工作。

另外，随着污染源管理工作方式的转变，现场快速执法已成为一种重要监管手段，如2020年1月1日起实施的《生活垃圾焚烧发电厂自动监测数据应用管理规定》（生态环境部令第10号）等相关标准和部令的要求，需要建立支撑该工作的更为先进的监测技术，以实现现场快速监测，并辅助验证在线监测数据的准确性及促进在线设备的高质量运行维护。

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

烟气除尘技术主要采用电除尘、电袋复合除尘和袋式除尘等技术。电除尘技术依据电极表面灰的清除是否用水，分为干式电除尘和湿式电除尘。电除尘技术具有除尘效率高、使用范围广、运行费用低、使用维护方便、无二次污染等优点，但其除尘效率受煤、灰成分等影响较大，且占地面积较大，除尘效率在99.20%~99.85%，出口颗粒物浓度可达到 20 mg/m^3 以下。目前，颗粒物达到超低排放限值的主要方式是采用湿式电除尘技术，可以实现颗粒物排放在 10 mg/m^3 以下，甚至达到 5 mg/m^3 以下。

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，针对脱硫后管道内颗粒物浓度低、温度低、湿度高的“二低一高”状况，原有的《固定污染源排气中颗粒物测定和气体污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）无法对低浓度的颗粒物进行准确监测。为此，原环保部也于2017年发布实施了《固定污染源废气低浓度颗粒物的测定 重量法》（HJ 836-2017）专门用于低浓度颗粒物（ $\leq 50 \text{ mg/m}^3$ ）的测定，但是该方法还是采用重量法，要开展现场采样，采样前后都需要在实验室中烘干、平衡滤膜或滤筒，然后根据其前后重量差计算颗粒物的排放浓度。该方法现场采样时间较长，需开展实验室分析，手工操作环节较多，受人为操作因素的干扰，颗粒物数据的时效性、平行性较差，不适于现场的快速直读测定。 β 射线法测定颗粒物浓度的检出限较优于重量法，该方法受环境影响小，操作分析过程简单，可有效降低人为误差，能现场快速出数，提高现场执法的有效性，可以大大节省人力和时间成本。该方法的推广，可促进低浓度颗粒物测定水平的提高和数据的有效性，从更好地为污染治理攻坚和改善环境质量提供支撑，更好地服务于生态环境管理和决策。

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分析方法研究

3.1.1 国外低浓度颗粒物监测

低浓度颗粒物的采样及分析技术在国外发达国家已开展了研究，检测方法主要是手工称重法。国外关于低浓度颗粒物的检测标准主要为方法标准：

（1）Stationary source emissions-Determination of low range mass concentration of dust-Manual gravimetric method.(ISO 12141-2024)^[28]。

译文：固定污染源排放 低浓度时颗粒物的质量测量 手工重量方法

（2）Stationary source emissions- manual determination of mass concentration of particulate matter (ISO 9096 - 2017)^[29]。

译文：固定污染源排放——颗粒物质量浓度的手工测定

（3）Test method for determination of mass concentration of particulate matter from stationary sources at low concentrations (manual gravimetric method) (ANSI/ASTM D 6331-2016)^[30]。

译文：固定污染源排放颗粒物低浓度的测定方法（手工重量分析法）

（4）Determination of low level particulate matter emissions from Stationary Sources (US EPA method 5I)^[31]。

译文：固定污染源排放中颗粒物测定（烟道外过滤）

（5）Determination of low range mass concentration of dust-Part1:manual gravimetric method (BS EN13284-1:2002)^[32]

译文：低浓度颗粒物的测定—第一部分：手工称重法

（6）Methods of measuring dust concentration in flue gas (JISZ 8808-1995)^[33]。

译文：废气中尘浓度的测量方法

American National Standards Institute （ANSI） 、 International Organization for

Standardization (ISO) 以及 British Standard and European Norm (BS EN) 都发布了大体积采样技术在低浓度颗粒物测定中的应用。取样嘴特性按照标准要求, 为获得较高的等速动态取样速率, 允许取样嘴的直径范围1.25-3.43cm。

ANSI方法规定了采集颗粒物到滤膜上质量最小比值, 在进行低浓度颗粒物测定时, 整个测试过程尽可能只使用1个滤膜累积采样, 从而提高测量正确度; ISO和BS EN方法应用了针对低浓度颗粒物的收集样品及称量方法, 取样时收集的颗粒物质量必须大于滤膜整体空白值的5倍。US EPA方法采用47 mm的玻璃纤维滤膜收集颗粒物, 将滤膜固定在过滤器上, 过滤器的重量不超过35g, 通过对过滤器整体称重方式, 测得结果。该方法采用双路同时采样, 通过控制两路采样结果的相对标准偏差, 确保采样数据的高正确度。试验发现, 当采集的气体颗粒物质量浓度约为5mg/m³时, 滤膜上游采样设备中堆积的颗粒物通常占总量的10%-30%。颗粒物堆积可能与采样设备的设计、烟气颗粒物的性质有关, 但目前尚无有效方法将堆积的颗粒物降低到可以忽略的水平。在ISO 12141、BS EN及ANSI方法中规定, 测定低浓度颗粒物时, 必须回收、称重滤膜上游采集设备上堆积的颗粒物, 滤膜增加的质量与从采样设备上收集的堆积颗粒物质量之和才是烟气样品中所含颗粒物质量。以上标准都详细描述了低浓度颗粒物的测定过程和分析方法, 从采样前准备、检漏、采样、清洗、称重、校准等详细过程。

3.1.2 废气及环境空气中颗粒物监测的β射线法

β射线法测定废气(环境空气)中颗粒物的技术在国外发达国家已开展了研究, 所涉及的主要方法标准如下:

(1) Ambient air-Measurement of the mass of particulate matter on a filter medium-Beta-ray absorption method (ISO 10473:2000)^[34]

译文: 环境空气中颗粒物的测定—β射线吸收法。

(2) Stationary source emissions-Determination of low range mass concentration of dust-Part 2: Automated measuring systems (BS EN 13284-2:2017)^[35]

译文: 固定污染源废气—低浓度颗粒物的测定—第二部分: 自动监测系统。

(3) Stationary source emissions-Quality assurance of automated measuring system (BS EN 14181:2014)^[36]

译文: 固定污染源废气—自动监测系统质量保证。

(4) Air quality-Certification of automated measuring systems-Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources (BS EN 15267-3:2007)^[37]

译文: 空气质量—自动监测系统的认证—第三部分: 固定污染源排放自动监测系统的性能标准和测试程序。

标准(1)描述了β射线法测定环境空气中颗粒物的过程和分析方法, 其原理与β射线法测定固定污染源颗粒物相同。

标准(2)和标准(3)描述了固定污染源颗粒物测定自动监测系统的质量保证。

标准(4)描述了废气中颗粒物的测定装置和测定过程, 并对不同方法进行了比较分析,

包括β射线法、光散射法等。

固定污染源排气中颗粒物β射线法是污染源监测方法的一种，应用于便携式现场监测仪。通过查阅相关文献，国外涉及到β射线法为环境空气质量监测，与本标准具有相同的原理。本标准是建立在对国外此类方法标准参考的基础上建立起来的，更加符合我国固定源排气测定的相关条件。

表2 国外相关监测标准对比情况

序号	来源	标准编号	标准名称	应用领域	检测范围 (mg/m ³)	备注
1	ISO	12141-2002	固定污染源排放 低浓度时颗粒物的质量测量 手工重量方法	废气	≤50	
2	ISO	9096-2017	固定污染源排放——颗粒物质量浓度的手工测定	废气	20~1000	烟道内外过滤
3	美国 ANSI	ASTM D6331-2016	测定固定污染源排放颗粒物低浓度的测定方法（手工重量分析法）	废气	5~20	烟道内外过滤
4	美国 EPA	Method 5I	固定污染源排放中颗粒物测定	废气	3~50	烟道外过滤
5	欧盟 EU	13284-1:200 2	低浓度颗粒物的测定—第一部分：手工称重法	废气	5~50	烟道内外过滤
6	日本 JIS	JISZ 8808-1995	废气中尘浓度的测量方法	废气	/	烟道内外过滤
7	ISO	10473: 2000	环境空气中颗粒物的测定—β射线吸收法	环境空气	0.005~0.0 10	
8	欧盟 EU	13284-2: 2004	固定污染源废气—低浓度颗粒物的测定—第二部分：自动监测系统	废气	≤50	烟道外过滤
9	欧盟 EU	14181: 2014	固定污染源废气—自动监测系统质量保证	废气	/	烟道外过滤
10	欧盟 EU	15267-3: 2007	空气质量—自动监测系统的认证—第三部分：固定污染源排放自动监测系统的性能标准和测试程序	环境空气	/	烟道外过滤

3.2 国内相关分析方法研究

国内固定污染源颗粒物的测定方法相关的标准有《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）^[38]、《锅炉烟尘测试方法》（GB 5468-91）^[39]、《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》（HJ 836-2017）及《固定污染源烟气（SO₂、NO_x、颗粒物）排放监测系统技术要求及检测方法》（HJ 76-2017）^[40]和《烟尘采样器技术条件》（HJ/T 48-1999）^[41]。

- (1) GB/T 16157采用称重方法，它的原理将颗粒物采样枪由采样孔插入烟道，使采样嘴

置于测点上，正对气流，等速取样，用玻璃纤维滤筒捕集颗粒物，抽取一定量含颗粒物的气体，计算烟气中颗粒物浓度。

(2) HJ 76中CEMS测量废气颗粒物引用了GB/T 16157对颗粒物测定要求。

(3) HJ/T48中对测定烟道、烟囱及排气筒等固定污染源废气中颗粒物含量的烟尘采样器的研制、生产及认定，其技术要求参照了GB/T 16157的部分条款。

(4) HJ 836是在GB/T 16157基础上制定的专门适用于浓度 $<50\text{mg}/\text{m}^3$ 以下的污染源废气的监测方法。

(5) 国内发布的CEMS中有关颗粒物的标准主要有《固定污染源烟气（ SO_2 、 NO_x 、颗粒物）排放连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 76-2017）、《固定污染源烟气（ SO_2 、 NO_x 、颗粒物）排放连续监测系统技术规范》（HJ 75-2017）、《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）、《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）等。

HJ 75和 HJ 76规定了固定污染源烟气排放连续监测系统中的颗粒物连续监测系统的组成和功能、技术性能等，但标准中未明确具体污染物的监测方法。

HJ 655规定了环境空气中颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统安装、调试、试运行和验收的技术要求，标准未明确具体污染物的监测方法。

HJ 817 规定了环境空气中颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统的构成、日常运行维护要求，质量保证和质量控制以及数据有效性判断等技术要求，标准中提出的颗粒物监测方法有 β 射线法和振荡天平法仪器。

3.3 文献资料研究

目前低浓度颗粒物监测分析方法是《固定污染源废气低浓度颗粒物的测定重量法》（HJ836—2017），该标准方法基于重量法，存在以下几点问题：

(1) 时效性低、周期长：现场采样时间长，采样完成后还需进行实验室分析；

(2) 数据准确度较差：尤其在脱硫后管道内出现颗粒物浓度低、温度低、湿度高的“二低一高”状况时，越来越多的暴露出了数据准确度较差的情况；

(3) 平行性差：在现场采样质控环节、样品保存及运输环节、烘干平衡称重分析环节等过程中，不可避免的会引入人为误差；

(4) 过程繁琐，费时费力：采样前后均需要烘干、平衡滤膜或滤筒，工作过程相对繁琐。因此，可实时快速定量出结果的颗粒物直读方法(β 射线法)成为污染源废气颗粒物现场执法和在线分析仪比对溯源的重要手段。^[42]

β 射线法原理将具有加热功能的颗粒物组合式采样管由采样孔插入烟道中，利用等速采样原理抽取一定量的含颗粒物的废气，采用烟道外过滤的方式，颗粒物被截留在滤膜上。用 β 射线照射滤膜，根据采样前后单位面积的滤膜上 β 射线衰减量得出滤膜上捕集的颗粒物质量和同时抽取的废气体积，计算出颗粒物的浓度。目前 β 射线法污染源颗粒物直读测试仪具有检出限低、重复性高、响应时间快、数据可靠和现场适应性强等优点。^[43]

β 射线法颗粒物浓度监测仪需要周期性地对设备进行校准，以保障监测数据持续有效，成本低廉、性质稳定的校准膜片成为出厂和现场校准的首选，但对该膜片尚无统一的制作要

求、标准和规范，无法进行量值溯源，因而校准结果差异性大，严重影响监测数据的有效性。

吴丹，张国城等人^[44]通过自制校准膜片，探索溯源方法，并将溯源后的膜片用于仪器校准并对校准方式进行比较。研究表明校准膜片量值可用膜密度表示并能溯源至国家质量和长度基准；3种不同零膜（空白纸带、空白模具、低膜密度膜片）校准方式中以空白模具作为零膜的校准效果最佳。经膜片校准后的仪器测量示值能满足JJG 846-2015的误差要求。

同时β射线法在采样过程中，β射线衰减法监测系统采样区的滤膜纸带在压紧装置和约1500 Pa采样负压的作用下将发生拉伸和弯曲变形。贺振怀、王杰等人^[45]通过研究负压作用下滤膜形变对β射线衰减法颗粒物质量浓度监测结果准确性的影响，在提出厚度影响因子的计算方法基础上完成了对原颗粒物质量浓度计算公式的修正。因该文研究对象为β射线法的在线监测设备，因此就滤膜因负压形变问题，本编制组也做了具体干扰试验，具体结果详见5.14节。

3.4 国内地方监测标准现状

目前，国内已有多个省份发布了以β射线法为原理的固定污染源低浓度颗粒物监测方法，具体情况详见表3。

表3 固定污染源颗粒物的测定β射线法地方监测标准

序号	地区	标准名称	标准编号	发布日期	实施日期	检出限mg/m ³
1	河北	固定污染源废气 颗粒物的测定 β射线法	DB 13/T 2376	2016.06	2016.06	0.4
2	山东	固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 β射线法	DB 37/T 3785	2019.12	2020.01	0.2
3	辽宁	固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 β射线法	DB 21/T 3270	2020.06	2020.07	0.1
4	青海	固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 β射线法	DB 63/T 1873	2020.12	2021.02	0.2
5	江西	固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 β射线法	DB 36/T 1386	2021.04	2021.11	0.2
6	内蒙古	固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 β射线法	DB 15/T 2362	2021.09	2021.10	0.2
7	甘肃	固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 β射线吸收法	DB 62/T 4391	2021.09	2021.10	0.2
8	湖北	固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 便携式β射线法	DB 42/T 1904	2022.08	2022.10	0.1

其中，除河北省地表标准采用的是动态气室法测定固定污染源中颗粒物的β射线法，其余方法原理均为异位履带移动测试原理。动态气室法是利用电离结构原理，将带有β射线传感器结构的动态气室置入烟道内的测量点位置，以等速采样方式使被测气体通过气室。气室中一定能量的β射线通过颗粒物时会与物质中的原子或原子核相互作用，引起能量衰减，能量衰减量与物质的质量成比例。通过β射线能量衰减量计算物质的质量，通过物质的质量和

气室的体积计算颗粒物的浓度。

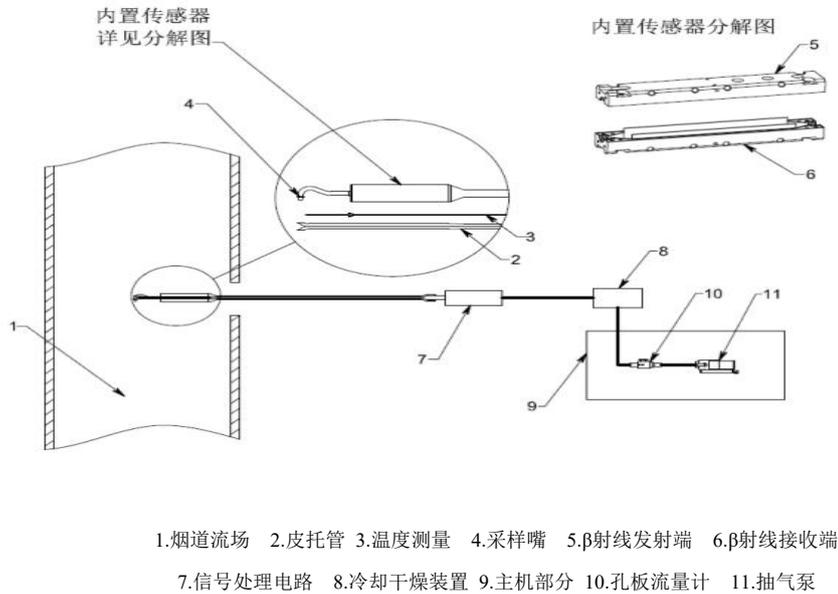


图1 动态气室法采样及测定装置示意图

除此之外，在目前已实施的8项地方标准中所列出的检出限参考范围为 $0.1 \text{ mg/m}^3 \sim 0.4 \text{ mg/m}^3$ ，说明该方法检出限将大大优于现行标准。

标准编制过程中，对主要监测设备进行了调研，具体情况详见表4。

表4 低浓度颗粒物β射线法监测设备一览表

序号	生产厂家	型号	测量范围 mg/m^3
1	青岛众瑞智能仪器股份有限公司	ZR7000	0~50
2	青岛明华电子仪器有限公司	MH 1030	0~50
3	青岛崂应海纳光电环保集团	崂应 1089K	0~50
4	安荣信科技有限公司	BPM 1000	0~50
5	霸州市地海云天环保科技有限公司	BDY-316	0~50

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

(1) 方法标准制订过程符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写》(GB/T 1.1-2020)、《标准编写规则 第4部分：实验方法 标准》(GB/T 2001.4-2015)及《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)等有关要求。

(2) 结合各地已开展重量法以及β射线法测定污染源废气中低浓度颗粒物的实际情况，优化方法检出限和正确度等方法特性指标，充分考虑不同环境检测机构技术水平、不同设备

性能可达性，以服务各级生态环境主管部门管理要求为目标，可在未来数年内有效实施，促进环境管理。

(3) 充分借鉴国内外相关标准方法中的先进内容，结合当前便携式 β 射线法颗粒物分析仪的市场供应情况，使标准具有普遍适用性，易于推广应用。

4.2 标准制修订的技术路线

(1) 查阅国内外关于 β 射线法测定颗粒物的文献资料，确定本项目的研究内容、技术路线：

(2) 调研国内便携式 β 射线法颗粒物分析仪的市场供应及环境检测机构仪器配置情况，研究不同品牌型号设备的仪器性能、适用条件等，确定方法制订选用的仪器品牌，编制方法特性指标验证试验方案：

(3) 组织专家论证，确定技术路线，拟定方法特性指标的试验方案；召开课题开题论证会：

(4) 开展方法试验研究和实验室内方法特性指标确认；

(5) 依据方法验证方案开展实验室内和固定污染源现场的方法验证；

(6) 根据研究资料和验证试验结果，编制方法验证报告及标准征求意见稿；

(7) 对标准征求意见稿进行技术审查，并公开征求意见；

(8) 处理征集意见，并依据意见修改完善文本及编制说明，形成标准送审稿；

(9) 送审稿通过技术审查后，提交标准和编制说明的报批稿。

(10) 标准发布。

技术路线图如下图所示。

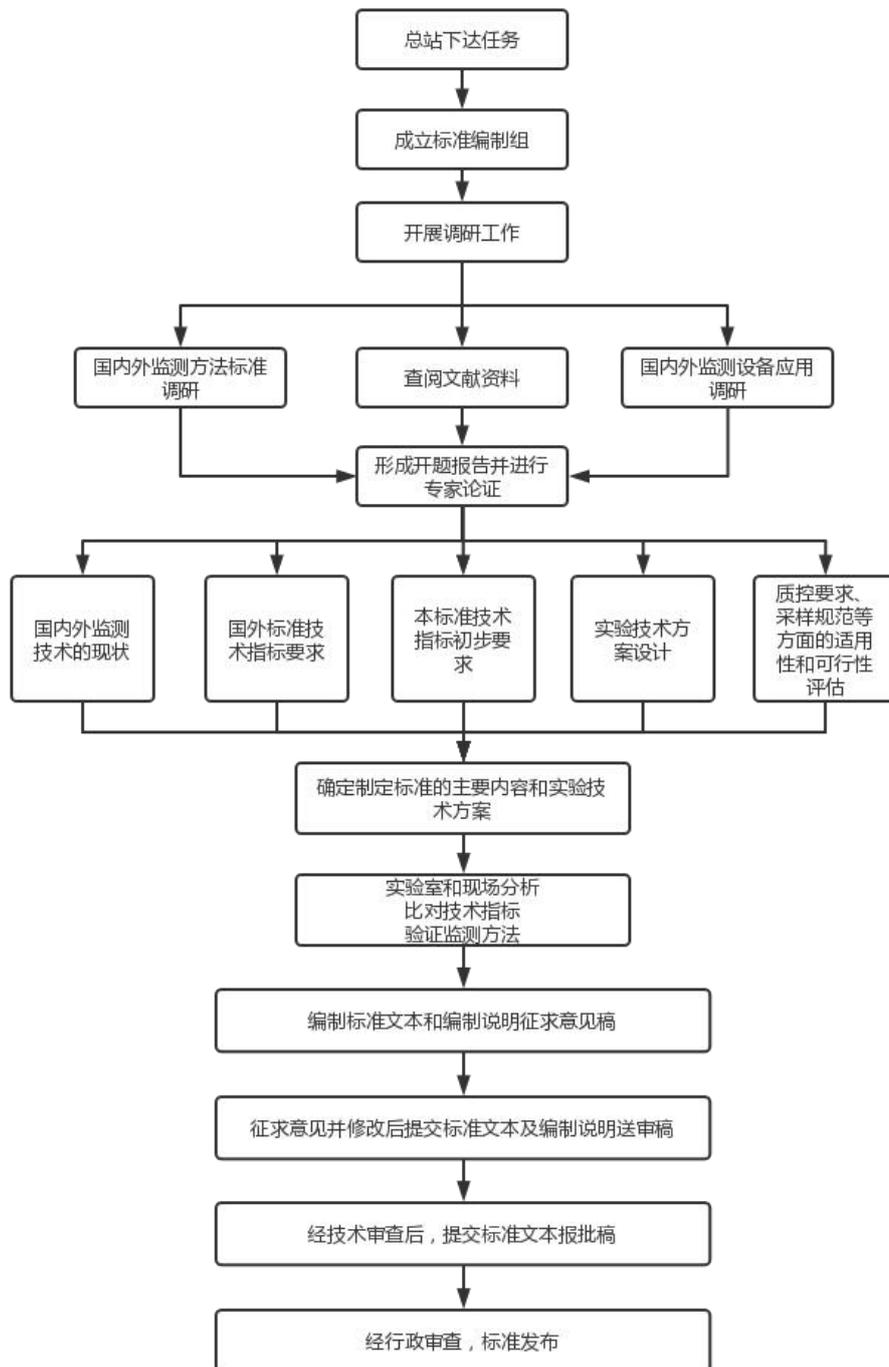


图2 标准制定技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本方法研究目标是基于贝塔射线原理,建立应用贝塔射线测定固定污染源有组织排放废气中颗粒物的方法。方法适用于固定污染源废气中低浓度颗粒物的现场监测。

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)的有关规定,通过方法研究和验证试验,本标准确定了方法检出限、测定下限、精密度、正确度等,可以满足我国现行排放标准管控要求下监测要求。

标准编制组梳理了截至2024年底国家发布的固定污染源大气污染物排放标准(详见表1),比较了颗粒物排放限值(小时浓度均值或排放速率)的高限值和低限值区间,开展方法检出限、测定下限、准确度(精密度和正确度)等方法特性指标试验,试验所选择的污染物浓度范围覆盖了主要污染源中目标污染物排放浓度限值范围。

说明:

(1) 颗粒物采集方式选择:

EPA M51 以及 ISO12141中,列举了烟道内过滤和烟道外过滤两种方法,烟道外过滤在克服湿度、采样稳定性的影响方面具有一定优势,目前经湿法脱硫处理或超低排放改造后的排放烟气中,烟气湿度较高,即使在HJ 836中要求采样管前部加热不超过110℃,实际测试过程中采样管前部仍容易出现冷凝水,会对测定产生一定干扰。该方法通过研究采用预抽气平衡的方式,可解决滤带前端部件的颗粒物沉积以及清洗等问题。

经调研国内便携式β射线法颗粒物仪器现状,目前国内绝大部分仪器采用的是烟道外采样,样品中水分对滤带的影响可以消除,因此本标准选择烟道外过滤的采样方式。

(2) 颗粒物分析方式的选择:

经调研,β射线法测定颗粒物浓度已在环境空气中广泛应用,其原理是可行有效的。同时,其具备现场直读检测及检出限较重量法更低的优势,用于固定污染源废气监测时,具有更小的采样体积、更短的采样时间以及更低的检出限等优势,可有效降低高温高湿对有效采样测试、低浓度样品监测准确性等的影响。

(3) 本标准适用范围的确定:

首先,本标准的适用范围及颗粒物测定浓度范围均充分衔接HJ 836和相关省份已经发布的便携式β射线测定有组织废气颗粒物地标中的有关规定。

同时,编制组也对目前国内便携式β射线颗粒物仪器的采样滤带有效采样截面及照射面积进行了调研,基本均为1cm直径的圆形截面,因此在面对高浓度(>50 mg/m³)的排放源时,经常会遇到烟道截面积比较大、采样时间比较长的工况,则采集到的颗粒物增量会比较大,很容易造成颗粒物堆积较厚或堵塞,β射线衰减量很容易超过75%甚至到零,造成结果偏差较大或异常。

再者,从表1梳理的我国各行业废气颗粒物排放限值以及实际排放状况来看,我国废气颗粒物排放水平处于低浓度的情况居多;而且,随着火电、钢铁、水泥、焦化等行业国家和地方不断推进超低排放改造,颗粒物浓度超低排放的情况也会越来越多;因此,高浓度颗粒

物监测对象会越来越少，如遇到高浓度的情况监测方法可选择GB/T16157中的滤筒法。

因此，综合考虑标准体系的协调、监测对象和仪器设备的实际情况等，确定本标准的适用范围是低浓度颗粒物（ $\leq 50 \text{ mg/m}^3$ ）的测定。

(4) 本标准检出限的确定：

首先，编制组采用不同厂家的3套仪器，以标准规定程序连续测量7次发尘装置中的低浓度颗粒物，选择 0.3 m^3 、 0.5 m^3 及 1.0 m^3 三个不同的采样体积分别测定方法检出限。结合编制组的检出限试验结果，组织7家验证实验室分别选择 0.5 m^3 、 1.0 m^3 两个采样体积测定方法检出限。

编制组在 1.0 m^3 采样体积下，测定的检出限分别为 0.1 mg/m^3 、 0.2 mg/m^3 、 0.04 mg/m^3 ；在 0.5 m^3 采样体积下，测定的检出限分别为 0.1 mg/m^3 、 0.3 mg/m^3 、 0.1 mg/m^3 ；在 0.3 m^3 采样体积下，测定的检出限分别为 0.2 mg/m^3 、 0.5 mg/m^3 、 0.1 mg/m^3 。

7家验证实验室按上述测量方法在 1.0 m^3 采样体积下，检出限分别为 0.07 mg/m^3 、 0.06 mg/m^3 、 0.07 mg/m^3 、 0.25 mg/m^3 、 0.05 mg/m^3 、 0.07 mg/m^3 、 0.20 mg/m^3 ；在 0.5 m^3 采样体积下，检出限分别为 0.10 mg/m^3 、 0.04 mg/m^3 、 0.06 mg/m^3 、 0.14 mg/m^3 、 0.16 mg/m^3 、 0.06 mg/m^3 、 0.16 mg/m^3 。

表5 编制组与验证实验室检出限试验结果汇总

单位： mg/m^3

编制组仪器	方法检出限			验证实验室	方法检出限	
	采样体积 0.3m^3	采样体积 0.5m^3	采样体积 1.0m^3		采样体积 0.5m^3	采样体积 1.0m^3
设备1	0.2	0.1	0.1	实验室1	0.1	0.1
设备2	0.5	0.3	0.2	实验室2	0.1	0.1
设备3	0.1	0.1	0.1	实验室3	0.1	0.1
/	/	/	/	实验室4	0.2	0.3
/	/	/	/	实验室5	0.2	0.1
/	/	/	/	实验室6	0.1	0.1
/	/	/	/	实验室7	0.2	0.2
检出限 最高值	0.5	0.3	0.2	检出限 最高值	0.2	0.3

根据编制组的试验结果，随着采样体积的减少，检出限的波动逐渐增大。根据HJ 168中的“只入不舍”原则， 1.0 m^3 采样体积下，方法检出限最高值为 0.3 mg/m^3 ； 0.5 m^3 采样体积下，方法检出限最高值同样为 0.3 mg/m^3 。综合编制组及验证实验室的试验结果，确定本标准的采样体积为 0.5 m^3 时方法检出限为 0.3 mg/m^3 ，优于现行标准重量法的检测特性。以检出限的4倍计算测定下限，则为 1.2 mg/m^3 。

5.2 规范性引用文件

本标准共引用《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T

16157-1996)及其修改单、《烟尘采样器技术条件》(HJ/T 48-1999)、《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007)、《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》(HJ 836-2017)等标准,其中采样点位、样品采集部分引用了《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996)和《排污单位污染物排放口监测点位设置技术规范》(HJ 1405-2024),仪器设备的组成及性能部分引用了《烟尘采样器技术条件》(HJ/T 48-1999)以及《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》(HJ 836-2017),仪器检定和现场质量保证措施引用了《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007)。

5.3 术语及定义

本标准共规定了2条术语,“β射线”和“烟道外过滤”。

为理解本标准的原理,本标准参考《环境空气 滤膜介质上颗粒物质量测定 β射线吸收法》(ISO 10473-2000)和《环境空气 颗粒物的测定 β射线法》(征求意见稿)中的规定,本标准列出了β射线的术语和定义:放射性元素核衰变过程中发出的电子流。注:β射线源可以使用¹⁴⁷Pm、¹⁴C或⁸⁵Kr等放射源。

我国现阶段低浓度颗粒物监测方法采用《固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法》(HJ 836-2017),采用烟道内过滤,在颗粒物浓度较低、烟气湿度较大的情况下,此方法易造成监测结果不准确,主要原因是:在湿烟气情况下长时间采样容易导致滤膜处温度加热达不到相关加热温度要求,造成滤膜上时常出现液态水凝结致使样品损失,产生的误差降低颗粒物浓度结果的准确度。本标准的采样方式与其不同,采用的是烟道外过滤,参考《固定源排放物 低浓度颗粒物物质(粉尘)的质量浓度测定》(ISO 12141-2002),本标准给出烟道外过滤的术语和定义:在烟道内对颗粒物进行等速采样,并将颗粒物捕集在位于烟道外的过滤介质上的方法,可有效解决颗粒物残留及湿烟气中水分对颗粒物浓度结果的影响。

5.4 方法原理

将具有加热功能的颗粒物组合式采样管由采样孔插入烟道中,利用等速采样原理抽取一定体积的含颗粒物的废气,采用烟道外过滤的方法,颗粒物被截留在滤膜(带)上。用β射线照射滤膜(带),根据采样前后单位面积的滤膜(带)上透过β射线衰减量得出捕集的颗粒物质量,结合废气采样体积,计算得到颗粒物的浓度。

说明:

参考了ISO 10473和HJ 1100中的相关内容,简述了本标准的方法原理。为便于标准使用者理解方法原理的具体内容和定量过程,给出相应的定量关系和计算公式。

5.5 干扰和消除

(1) 采样过程中滤膜(带)上的水分残留会造成正干扰,应采取加热采样方式消除干扰。

(2) 颗粒物的元素组成和化学成分对单位质量吸收系数具有一定的影响,可选择成分与待测样品接近的测试粉尘参考附录A测得针对性的单位质量吸收系数以减小或消除影响。

说明:

如同5.3条中所提及的冷凝水滤膜凝结现象,当使用β射线颗粒物测定仪时,液态水将增

加滤膜质量，同时影响采样前后 β 射线的衰减比，因此需要采取加热采样的方式消除干扰。

根据HJ 1100-2020第4.2条，颗粒物的元素组成和化学成分对单位质量吸收系数 k 影响很小。从ISO 10473-2020的图2可以看出，不同化学组分制成的膜片，其颗粒物的面密度与 β 射线量衰减量的对数呈现较好的线性关系，但线性斜率有一定差异。根据Joseph M. Jaklevic等人^[46]对硫酸氢铵、氯化铅等不同成份颗粒物的测试^[46]，单位质量吸收系数在 $0.152 \text{ cm}^2/\text{mg}$ 至 $0.206 \text{ cm}^2/\text{mg}$ 之间，这反应了成份不同时单位质量吸收系数是有一定差异性的，特别是含铅组分的单位质量吸收系数相对较高。跟环境空气相比，废气颗粒物中的组分会更复杂多变，再加上通过编制组研究发现采样管长度不同等也会对测试结果的准确性产生影响。因此，为提升结果的准确性，应当根据待测颗粒物的组分选择成分接近的测试粉尘，参考附录A通过试验测得针对性的单位质量吸收系数。

5.6 试剂和材料

(1) 滤膜（带）

应选择玻璃纤维、石英等材质，不应吸收或与废气中的气态化合物发生化学反应，在最大的采样温度下应保持热稳定。对于直径为 $0.3 \mu\text{m}$ 的标准粒子，滤膜（带）的捕集效率应 $>99.5\%$ ；对于直径为 $0.6 \mu\text{m}$ 的标准粒子，捕集效率应 $>99.9\%$ 。

说明：

本部分参照《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）采样器技术要求及检测方法（试行）》（HJ 93-2013）对滤膜材质要求，对滤膜（带）的捕集效率参照HJ 836中有关滤膜捕集效率的要求。

(2) 校准膜片

由聚碳酸酯等惰性材料制成的单层光滑平整膜片。经计算后的校准膜片质量（即采样滤膜（带）面积乘以单位面积滤膜（带）质量）应不高于 25 mg 。

说明：

本部分内容参考《环境空气 滤膜介质上颗粒物质量测定 β 射线吸收法》（ISO 10473-2020）和《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中的相关内容。

校准膜片作为本标准中常用的质量保证所需部件，对其标准化生产和规范化使用进行规定是十分必要的。其中，根据ISO 10473中所述，不同材质的校准膜片在单位面积质量不断增加情况下，线性关系会发生偏差，故规定校准膜片的材质为聚碳酸酯，且其加工条件、储存条件、携带方式相比其他材质（包括但不限于金、银、铝、锌、铅等）加工延展性更强、化学属性更不活泼、携带更方便。为保证校准膜片的性能稳定，规定使用单层且光滑平整。

本标准适用范围的测定上限为 $50 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，采样体积为 0.5 m^3 时颗粒物的净增重为 25 mg ；为保证颗粒物净增重测量的准确性，故要求经计算后的校准膜片质量应不高于 25 mg 。

5.7 仪器和设备

5.7.1 β 射线颗粒物测定仪

(1) 采样装置

颗粒物采样装置由组合式采样管、冷却和干燥系统、流量计和抽气泵以及连接管线等组成。组合式采样管取消烟道内滤筒夹部分，其余部分应符合HJ/T 48中的相关要求。

采样管应采用耐腐蚀、耐热材料，并具备采样加热功能，最高加热温度应不低于160℃，其实际温度值应能够在仪器设备或系统软件中显示。采样管前端应采用弯管方式，并保证采样嘴与采样管整体呈90°角，前弯管内表面应平滑，避免突变；采样嘴应符合HJ 836中采样嘴的相关要求。采样装置应配有接地线避免静电干扰。

(2) 测定装置

测定装置主要由¹⁴C等射线源、β射线探测器、滤膜（带）固定装置、滤膜（带）加热装置（加热温度为105℃±5℃）等组成。

5.7.2 废气中水分含量的测定装置

废气中水分含量测定装置应符合HJ 836等生态环境监测标准中废气中水分含量测定装置的要求。

5.7.3 废气温度、压力、流速的测定装置

废气温度、压力、流速的测定装置均应符合GB/T 16157和HJ/T 48中的相关要求。

说明：

本标准废气中水分含量的测定装置和废气温度、压力、流速的测定装置均参照HJ 836中的相关规定。HJ 836提出了三种测定废气中水分含量的测定装置，分别为重量法、冷凝法和仪器法，同时给正在制订或后续将发布的标准使用留下活口；废气中温度、压力和流速的测定装置要求均应符合GB/T 16157和HJ/T 48中的规定。

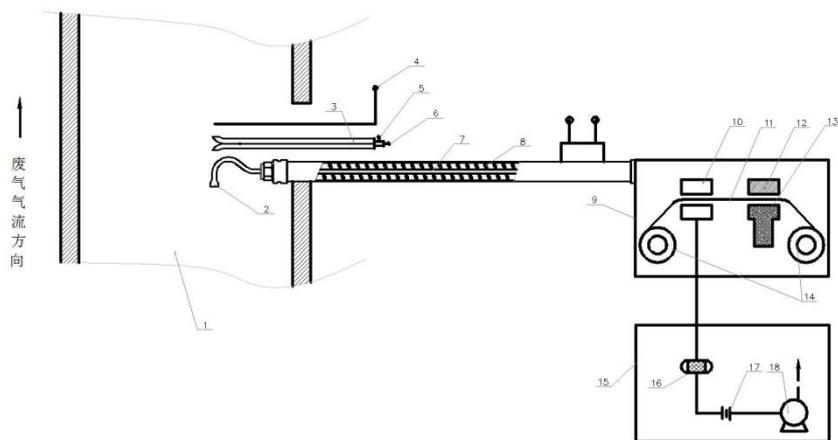
本标准采用烟道外过滤方式，当烟气中出现液滴或水分含量处于饱和状态时，为防止水滴和水气在滤膜（带）上结露，干扰颗粒物采样，造成滤膜（带）破裂、颗粒物堆积增大阻力等，本标准规定对采样管和滤膜（带）进行加热采样。

同时，根据ISO 12141中的要求，本标准规定采样管的最高加热温度应不低于160℃，其实际温度值应能够在仪器设备或系统软件中显示。为了防止水分冷凝影响采样，规定最高加热温度应不低于160℃，即应具备足够的加热能力。

考虑到加热温度过高易造成颗粒物中某些挥发性及半挥发性有机物分解，影响测定结果准确性，故本标准规定滤膜（带）加热装置的温度为（105±5）℃。为避免静电对采样装置的影响，采样装置应配有接地线。

由于本标准采用烟道外过滤方式，滤膜（带）不再设置在采样管前端，这与HJ 836和GB/T 16157的要求不一致；为保证气流等速进入采样管且颗粒物不受损失，其前端弯管的要求应与HJ 836和GB/T 16157一致。经调研，主流仪器采样嘴直径尺寸在4 mm -12 mm之间。

经调研，β射线探测器可选择盖革计数管、光电倍增管或比例计数管。不同厂家的β射线仪器其内部装置构成不尽相同：有的与环境空气中β射线仪器测量装置构成一致，过滤方式有单膜过滤或滤带过滤；β射线放射源有的采用单源测量，有的采用双源测量；测量通道有的采样与测量是同一个通道，有的不是同一个通道。主流仪器的结构示意图如下图。



1.排气筒 2.采样嘴 3.皮托管 4.温度测量 5.静压测量 6.差压测量 7.采样管 8.加热保温套管 1.排气筒 2.采样嘴 3.皮托管 4.温度测量 5.静压测量 6.差压测量 7.采样管 8.加热保温套管 9.测定装置 10.滤膜(带)压紧装置 11.滤膜(带) 12.β射线源 13.β射线探测器 14.滤膜(带)传送控制装置 15.抽气装置 16.冷却和干燥装置 17.流量计 18.抽气泵

图3 β射线颗粒物测定仪示意图

5.8 样品

依据HJ 168,“样品”是标准的必要要素,考虑到本标准在现场直读的便携式监测方法,故将样品的内容融入到分析步骤章节中。

5.9 分析步骤

5.9.1 仪器准备

正确连接仪器后开启电源,达到仪器使用说明书规定的工作状态后,按照GB/T 16157的规定检查系统气密性。

说明:

这部分主要规定了采样前的仪器准备工作,主要连接仪器、开启电源、检查气密性。

5.9.2 仪器核查

测试前,应使用校准膜片(6.2)检查仪器,检查结果与校准膜片的标称值误差应在±5%范围内;否则应查找原因并维护或维修,直至满足要求。

说明:

为保证测量结果准确,采样前应进行校准膜片的检查;若检查未能通过,即检查结果与校准膜片的标称值超出±5%的范围,应查找原因并维护或维修仪器,满足要求后方可测试。

5.9.3 样品测定

(1) 根据GB/T 16157、HJ/T 397、HJ 1405等标准的相关规定分别确认现场工况、采样点位和采样孔、采样平台、工作电源及安全措施等符合要求,确认滤膜(带)不存在破损或

其他异常情况。

(2) 记录现场情况，打开采样孔并清理积灰。

(3) 根据GB/T 16157并结合监测断面情况和监测要求等，预测废气流速和水分含量，确定采样嘴直径大小、每个测点的采样时长。

(4) 启动采样管及滤膜（带）加热装置，待温度达到105℃±5℃后，将采样管置于监测断面尽量靠近烟道中心位置使采样嘴正对气流方向进行预采样，抽取废气时间不少于10 min。

(5) 正式采样前，测量空白滤膜（带）（6.1）的β射线透过量。

(6) 参照GB/T 16157中的布点方法和采样步骤正式采样，采样采取等速采样方式，采样管及滤膜（带）加热装置的温度应控制在最低105℃±5℃且不产生冷凝水的范围内。

(7) 采样结束后，测量捕集颗粒物后的滤膜（带）的β射线透过量，结合采样前空白滤膜（带）的β射线透过量及采样体积计算得出样品的颗粒物浓度。

(8) 重复第8.3.5~8.3.7条步骤，测得所有样品的颗粒物浓度后结束测量。

说明：

监测前，应首先掌握现场监测条件，应根据GB/T 16157、HJ/T 397等标准的相关规定确认现场工况、采样点位和采样孔、采样平台、工作电源及安全措施等是否符合监测要求。此外，进行采样前应检查滤膜（带）的完整性，这是保证采样有效性的前提。

调查确认完现场情况后，应做相应记录；为了避免采样孔积灰影响测量结果，监测前应清理采样孔处积灰。

为了保证仪器的最佳工作性能以及确定一个样品的采样时长，正式监测前应预测废气流速和水分含量，并根据预测结果和监测断面的布点情况来确定采样嘴直径大小、每个测点的采样时长。

为确保采样滤膜（带）前端部件及采样管内壁沉积的颗粒物尽可能达到动态平衡以避免对样品测试结果的影响，编制组开展了对三种颗粒物浓度（3 mg/m³、20 mg/m³、40 mg/m³）分别进行3分钟、5分钟、10分钟的预采样干扰试验，分析试验结果得出结论：在一个排放源的正式监测前，应先预采样10分钟（不计入正式采样及分析范围），可有效解决烟道外过滤方式中的前端采样管颗粒物残留问题。

一个样品的正式监测过程主要包括采样前的空白滤膜（带）（6.1）的β射线透过量测量、参照GB/T 16157中的采样步骤正式采样、采样后的空白滤膜（带）（6.1）的β射线透过量测量及结果计算。采样过程应采取等速采样的方式。

根据监测目的和相关要求，确定应监测的样品个数。重复第8.3.5~8.3.7条步骤，测得所有样品的颗粒物浓度后即可结束测量。

5.10 结果计算与表示

5.10.1 结果计算

标准状态下干废气中颗粒物浓度按公式（3）计算：

$$\rho = \frac{m}{V_{nd}} \times 10^6 \quad (3)$$

式中：

ρ ——标准状态下干废气中颗粒物浓度， mg/m^3 ；

m ——滤膜（带）上捕集的颗粒物质量， mg ；

V_{nd} ——标准状态下干采样体积， m^3 。

5.10.2 结果表示

颗粒物浓度的计算结果保留到小数点后一位。

说明：

通过方法验证，得出本标准的方法检出限为 $0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；为规范结果表示及便于对标评价，本标准规定颗粒物浓度的计算结果保留到小数点后一位。

5.11 质量保证和质量控制

- (1) 现场采样的质量保证措施应符合HJ/T 397中现场采样质量保证措施的要求。
- (2) 样品采集时，应保证其增重不小于 0.6 mg 或标干采样体积不小于 0.5 m^3 。
- (3) 采样前后的滤膜（带）（6.1）的 β 射线透过量的衰减不应超过总量的75%。
- (4) 每年应校准一次采样管皮托管；当皮托管外形发生明显变化时，应及时维护校准或更换。应按照HJ/T 48中的相关要求定期校准仪器流量。
- (5) 当校准膜片测试结果相对误差超过 $\pm 5\%$ 或样品测试结果明显异常并无法排除解决、更换采样管或成分不同的测试粉尘时，应重新测定便携式废气 β 射线颗粒物测定仪的单位质量吸收系数，测定方法参照附录A。

应

说明：

对HJ/T 397中的现场采样质量保证措施要求，本标准予以衔接。

根据方法检出限的试验结果，确定了本标准的采样体积应不小于 0.5 m^3 、测定下限为 $1.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，因此，为了保证样品增重测量的准确性，样品增重量应不小于 0.6 mg 为宜。参照HJ 836中的质量控制要求，给出本标准的规定：样品采集时应保证其增重不小于 0.6 mg 或标干采样体积不小于 0.5 m^3 。

ISO 10473中规定，应尽可能多的采集滤膜（带）上颗粒物的质量，但 β 射线穿过滤膜的衰减量不能超过总量的75%；为了保证颗粒物增重定量的准确性，本标准予以衔接。

对于HJ 836和GB/T 16157中关于皮托管及流量计的质量控制要求，本标准均予以衔接。仪器流量的准确性关系到采样流量、采样体积及颗粒物浓度结果的准确性，因此衔接HJ/T 48提出相应质控要求。

单位质量吸收系数是关系到颗粒物增重及浓度结果准确性的关键因子，为保证结果的准确性，规定在更换采样管或成分不同的测试粉尘后，应进行单位质量吸收系数的重新测定；当校准膜片测试结果相对误差超过 $\pm 5\%$ 或样品测试结果明显异常并无法排除解决时，也应重新测定单位质量吸收系数。具体测定方法参照附录A。

5.12 注意事项

- (1) 仪器应在其规定的环境温度、环境湿度等条件下工作。

(2) 滤膜（带）上捕集的全部颗粒物应在 β 射线的照射范围内。

(3) 校准膜片应避免光存放，使用前应检查膜片，存在弯折、划痕、破损等情况时更换，膜片表面附有灰尘时应用无水乙醇清洗干净。

(4) 样品测定结束后，应选择气体反吹、去离子水或有机溶剂冲洗等适宜的方式清洁采样管。

说明

通过研究，除了相应的质控要求外，上述4点为监测过程中的应当注意的地方。

5.13 便携式废气 β 射线颗粒物测定仪单位质量吸收系数 k 测定方法

附录A规定了 β 射线颗粒物测定仪单位质量吸收系数 k 的测定方法，应按标准第11.5的要求开展。

5.13.1 测试颗粒物的确定

基于颗粒物的化学成分及元素组成对本方法的测定影响可忽略的前提下，本附录推荐使用符合ISO 12103-1 A1级或A2级的测试粉尘，A1级的测试粉尘粒径平均小于10 μm ，A2级的测试粉尘粒径平均小于100 μm 。

5.13.2 仪器和设备

仪器及相关分析设备的各项要求衔接本标准正文及HJ 836中的要求。

5.13.3 操作步骤

本附录首先确定了测试颗粒物浓度水平，可控制颗粒物发生装置的颗粒物发生浓度或控制样品的采样时间以获得不同水平梯度的颗粒物质量值，建议在条件允许情况下，优先调节颗粒物发生装置的发生浓度，以避免采样时间过短致使采样结果不具备代表性。

颗粒物的测试方法应根据本标准及HJ 836中规定的步骤同步展开，即正式测试前应先预采样10分钟后开始本方法与重量法同时采样测试。

本附录操作步骤参考HJ 75 附录A.3。

5.13.4 数据记录、处理及结果报告

结果报告格式已在附表A.1中给出，可参照执行。

当单位质量吸收系数 k 适用性判定未通过时，可检查不同浓度水平的真实值与计算值的差异状况，可对偏差较大的浓度水平进行重新测定，重新计算线性回归方程的相关参数，再次确认相关系数 R^2 是否 ≥ 0.99 。

5.14 其他可能干扰因素及验证结论

5.14.1 前端采样管吸附干扰实验

5.14.1.1 实验步骤

实验室测定：在洁净空气中吹扫5分钟后，对不同长度的采样管（1.5 m、2 m）在不同浓度颗粒物标准尘源（3 mg/m^3 、20 mg/m^3 、40 mg/m^3 ）中分别吹扫3 min、5 min、10 min后进行测定，分别计算不同浓度水平标准尘源的平均值、相对误差等各项参数。实验测试时， β 射线法和重量法设备同时进行监测。

5.14.1.2 数据汇总

表6 前端采样管吸附情况测试数据汇总表（单位：mg/m³）

	测定 平均值	平均相 对误差	绝对误差 平均值	测定平 均值	平均相 对误差	绝对误差 平均值	测定平 均值	平均相 对误差	绝对误差 平均值
测试 设备1	采样管1.5 m								
测试值	3 mg/m ³			20 mg/m ³			40 mg/m ³		
3mins	3.60	29.6%	1.34	20.08	7.2%	1.53	37.38	9.2%	3.85
5mins	3.30	19.2%	0.57	20.72	3.2%	0.69	38.66	8.8%	3.70
10mins	3.24	12.5%	0.34	21.30	2.1%	0.44	39.50	6.7%	2.75
测试 设备2	采样管1.5 m								
测试值	3 mg/m ³			20 mg/m ³			40 mg/m ³		
3mins	2.70	13.6%	0.29	19.87	8.8%	1.68	40.95	3.6%	1.42
5mins	2.72	25.1%	0.53	19.74	3.9%	0.73	38.94	4.0%	1.61
10mins	2.90	11.7%	0.36	22.11	11.8%	2.30	38.74	4.7%	1.87
测试 设备3	采样管2.0 m								
测试值	3 mg/m ³			20 mg/m ³			40 mg/m ³		
3mins	2.56	17.8%	0.37	19.79	6.3%	1.17	43.50	9.6%	3.80
5mins	2.79	28.4%	0.60	21.58	11.8%	2.27	42.56	5.0%	2.01
10mins	2.94	8.4%	0.26	23.24	17.4%	3.43	42.65	7.2%	2.84

5.14.1.3 验证结论

(1) 根据实验数据可知，当颗粒物发生浓度为20 mg/m³~40 mg/m³时，相对误差平均值基本可控制在±10%左右；当颗粒物发生浓度为3 mg/m³时，随着在烟道内预抽时间的增长，使其管壁上颗粒物吸附逐渐饱和，其相对误差有明显下降；当烟道内预抽时间达到10 min时，其平均相对误差率可控制在±10%左右。

(2) 当颗粒物测试浓度为3 mg/m³时，各组数据的绝对误差平均值均在0.6 mg/m³以下，未超过3 mg/m³的20%，且当烟道内预抽时间达到10 min时，其绝对误差平均值可控制在0.3 mg/m³以下，未超过3 mg/m³的10%。

(3) 根据长度不同采样管测试结果发现，采样管长度与相对误差值成正比。

综上所述，建议烟道内预采样时间为10 min，可有效避免前端采样管内残留吸附的干扰。

5.14.2 负压干扰测试

5.14.2.1 实验步骤

对洁净空气负压为常压、-10 kPa、-20 kPa状态下的空白滤膜结果进行测定，分别计算不同负压状态下滤膜的平均值、相对误差等各项参数。

5.14.2.2 数据汇总

表7 负压干扰测试数据汇总

单位: mg/m³

设备 序号		常压 (室内大气压)	负压 -10kPa	负压 -20kPa
设备1	测定平均值	0.06	0.06	0.06
	标准偏差	0.02	0.02	0.01
	测定范围	0.05~0.09	0.04~0.09	0.04~0.07
设备2	测定平均值	0.06	0.01	0.00
	标准偏差	0.04	0.01	0.00
	测定范围	0.02~0.14	0.00~0.02	0.00~0.01
设备3	测定平均值	0.08	0.10	0.04
	标准偏差	0.06	0.06	0.04
	测定范围	0.02~0.11	0.00~0.19	0.00~0.11

5.14.2.3 验证结论

根据实验数据可知,不同负压干扰下的空白滤膜测定值均远低于本方法检出限,可证明负压对本方法干扰较小。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 参比方法的确定

按照HJ 168要求,方法标准中已有现行环境监测分析方法标准的,应将新方法标准与现行标准进行比对。目前国家发布可用于测试固定污染源废气中颗粒物浓度的方法有《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996)以及《固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法》(HJ 836-2017)。前者适用于固定污染源废气中颗粒物浓度 $\geq 20\text{mg/m}^3$,后者适用于固定污染源废气中颗粒物浓度 $\geq 1\text{mg/m}^3$ 时使用,结合本方法检出限与测定范围,选择《固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法》(HJ 836-2017)作为本方法的比对参比方法。

6.1.2 开展方法比对的实际样品基本情况

本标准的方法比对主要选择了典型行业(火电、水泥以及垃圾焚烧)的工况断面,并尤其选择了高湿环境以比对实际过程中本标准的可行性。

表8 方法比对企业情况表

序号	企业所属行业	末端治理设施	断面位置	含湿量/%
1	火力发电	静电除尘+湿式电除尘	总排放口	10~15
2	水泥生产	布袋除尘	水泥堆料仓库集尘 排放口	<5
3	垃圾焚烧	布袋除尘+湿式电除尘	总排放口	30~35

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 验证过程

(1) 现场比对

方法比对验证测试时，同步用重量法进行测量，取6组样品，计算本标准方法与重量法之间的结果的测定结果显著性差异检验等。

(2) 实验室比对

方法比对验证测试时，同步用重量法进行测量，计算本标准方法与重量法之间的结果的测定结果的相对误差。

6.2.2 验证结论

(1) 汇总统计方法比对试验数据。

典型行业方法现场比对数据汇总详见表9。

表9 方法比对现场测试数据汇总

单位：mg/m³

行业类型	火力发电		垃圾焚烧		水泥生产	
	重量法	β射线法	重量法	β射线法	重量法	β射线法
1	0.48	0.54	9.02	13.60	5.6	5.78
2	0.56	0.40	11.80	11.69	5.6	5.39
3	1.05	0.17	12.70	9.56	5.9	5.21
4	0.88	0.23	13.01	13.67	5.8	5.60
5	0.88	0.28	14.99	13.11	5.7	5.16
6	0.96	0.18	15.42	16.56	6.4	5.25
平均值	0.80	0.30	12.82	13.03	5.83	5.40
p值	0.02		0.86		0.06	
显著性差异	p<0.05 说明这两组比对数据不存在显著性差异。		p>0.05 说明这两组比对数据不存在显著性差异。		p>0.05 说明这两组比对数据不存在显著性差异。	

实验室方法比对数据汇总详见表10。

表10 方法比对实验室测试数据汇总

单位: mg/m³

实验室		实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7
发尘浓度	数据类别							
3 mg/m ³	平均值	2.67	2.88	3.24	3.32	2.83	2.96	3.80
	重量法平均值	3.21	3.21	3.21	2.97	3.17	3.17	3.17
	相对误差	-17.02%	-10.37%	0.78%	11.71%	-10.76%	-6.44%	20.08%
20 mg/m ³	平均值	23.67	21.43	21.09	21.47	22.08	21.53	22.35
	重量法平均值	21.15	21.15	21.15	21.54	21.84	21.84	21.84
	相对误差	11.92%	1.32%	-0.31%	-0.32%	1.09%	-1.42%	2.35%
40 mg/m ³	平均值	43.95	42.06	44.68	43.06	47.36	41.33	46.23
	重量法平均值	41.45	41.45	41.45	43.97	43.97	43.97	43.97
	相对误差	6.02%	1.47%	7.79%	-2.07%	7.73%	-6.00%	5.14%

(2) 方法比对结论

根据实验室及现场样品方法比对的结果分析, 本方法与HJ 836的测试结果一致性良好。其中, 对于高湿低尘的火力发电工况, 大部分样品的监测结果已低于HJ 836的检出限, 4个样品的监测结果也已低于本方法的检出限, 故用其实际监测浓度来比对可以看到相对误差较大、t检验结果为显著性差异; 但从污染源实际排放限值最低为5 mg/m³来支撑达标评价的角度看, 其绝对误差是可以接受的。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 编制组验证实验

2022年4月~5月, 编制组按照HJ 168要求, 选取了3套不同厂家的设备开展了实验室静态试验, 包括方法检出限、精密度以及实验室内与参比方法的比对工作。在设备选择方面, 覆盖了目前市场上的主要β射线颗粒物测定仪的生产厂家。

表11 编制组使用仪器登记表

仪器名称	仪器设备编号	规格型号	仪器出厂编号	性能状态 (检定/校准有效期、量程选择等)
β射线颗粒物测定仪	设备1	3012H-D	1A14000584	良好
	设备2	MH3300	MD0000200912	良好
	设备3	ZR-3260D	D09QT21060023	良好

7.1.2 验证实验室和验证人员

2022年8~9月，编制组按照HJ 168要求组织7家实验室开展了实验室静态试验和现场验证。参与验证的实验室选择尽可能覆盖全国不同的地理区域、不同层级、不同性质的检测实验室，最终选择了内蒙、四川、广东、青海、江西、浙江等地区的监测站及一家第三方检测机构共7家实验室。在设备选择方面，覆盖了目前市场上主流型号的β射线颗粒物测定仪，包括3012H-D、ZR-3260D、MH3300、BPM1000、MD1080。

参与验证的7家实验室及人员情况见表12，仪器使用情况见表13。

表12 参加方法验证的实验室、验证人员情况

实验室编号	实验室名称	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事相关工作年限
实验室1	内蒙古自治区环境监测总站	白雪椿	男	50	高工	环境工程	28
		王子威	男	32	工程师	给水排水工程	7
实验室2	四川省成都生态环境监测中心站	罗慎言	男	39	高工	生物工程	16
		王 焘	男	37	高工	环境科学与工程	14
实验室3	广东省生态环境监测中心	解光武	男	48	高工	环境工程	24
		张 旭	男	36	工程师	环境工程	10
实验室4	山东微谱检测技术有限公司	孙学明	男	40	高工	环境工程	15
		万其明	男	32	工程师	环境工程	6
实验室5	青海省生态环境监测中心	白进林	男	53	助理工程师	行政管理	24
		强建宁	男	55	高工	地质	33
实验室6	江西省生态环境监测中心	康长安	男	41	高工	环境保护	19
		刘 敏	女	36	高工	环境监测	14
实验室7	丽水市生态环境监测中心	宋轶黎	男	34	工程师	环境监测	12
		谢觉晓	男	43	高工	环境监测	20

表13 验证实验室使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状态 (检定/校准有效期、量程选择等)	验证实验室
β射线颗粒物测定仪	3012H-D	1A14000584	良好	实验室1
	MH3300	MD0000200912	良好	实验室2

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状态 (检定/校准有效期、量程 选择等)	验证实验室
	ZR-3260D	D09QT21060023	良好	实验室3
	BPM1000	12000011	良好	实验室4
	3012H-D	1A14000396	良好	实验室5
	MD1080	MD0066190930	良好	实验室6
	ZR-3260D	D09QT21060015	良好	实验室7

7.1.3 试剂和材料

(1) 标准样品

因无市售有证颗粒物标准物质，故采用颗粒物浓度发生装置发生一定浓度的颗粒物作为标准物质。由于颗粒物浓度发生装置发生的颗粒物浓度具有一定偏差和不稳定性，编制组同时用重量法对颗粒物浓度进行监测定值（重量法和仪器法采样时长一致），确保验证浓度与发生浓度在误差±10%内。颗粒物的浓度（低、中、高）分别为3 mg/m³、20 mg/m³、40 mg/m³。

(2) 实际样品

对于颗粒物的实际样品测试，在选取以火电、水泥行业为典型代表的生产企业进行了测定，现场企业情况详见下表14。

表14 实际样品现场验证企业情况表

序号	企业名称	末端治理设施	断面位置
1	某火力发电企业	静电除尘+湿式电除尘	总排放口
2	某水泥生产企业	大湿法脱硫+湿式电除尘	水泥窑尾排放口
3		布袋除尘	水泥堆料仓库集尘排放口

7.1.4 验证方案

7.1.4.1 方法检出限验证

按照HJ168-2020的有关规定，使用空白滤膜在洁净的室内以标准规定程序连续测量7次，采样流量为30L/min，确保采样标干体积1m³/0.5m³。计算平均值、标准偏差，按下述公式计算方法检出限。最终的方法检出限为所得数据的最高值。

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

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%时的t值可参考表15取值。

表15 置信度为99%时的t值分布表

平行测定次数 (n)	自由度 (n-1)	t (n-1, 0.99)
7	6	3.143

7.1.4.2 方法精密度验证

按照HJ168的有关规定，对标准尘源进行实验室内方法精密度测定。

标准尘源测定：7家实验室对低、中、高3个不同浓度水平的颗粒物标准尘源（3 mg/m³、20 mg/m³、40 mg/m³）进行测定，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

实际样品测定：7家实验室分别在3个断面按实际样品同步进行测定，按全程序每个样品平行测定6次，分别按HJ 168-2020“附录A（方法特性指标确定方法）A.4.2”计算不同实际样品的实验室内平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

编制组对各验证实验室的数据进行统计，按HJ 168-2020“附录A（方法特性指标确定方法）A.4.3和A.4.4”计算不同样品的实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

7.2 方法验证结果

7.2.1 方法检出限与测定下限验证

2022年4月，编制组在洁净的实验室内，开展了方法检出限验证试验。2022年8月，7家验证实验室在洁净的实验室内，开展了方法检出限验证试验。编制组及各实验室按本方法操作步骤及流程进行7次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。

编制组及各验证实验室按照HJ 168附录A.1.1“b）空白试验中未检测出目标化合物”方法计算得到的检出限数值与仪器检出限进行比较，取较大值作为该实验室的方法检出限数值，以7家实验室所得检出限的最高值作为方法检出限，以4倍方法检出限确定为方法测定下限。

按照HJ 168“只入不舍”的原则，将检出限定为0.3 mg/m³。

表16 编制组实验室方法检出限验证数据汇总表

单位：mg/m³

实验室号	计算出的检出限	方法检出限	测定下限	计算出的检出限	方法检出限	测定下限	计算出的检出限	方法检出限	测定下限
采样体积	1.0 m ³			0.5 m ³			0.3 m ³		
设备1	0.06	0.1	0.4	0.09	0.1	0.4	0.12	0.2	0.8

设备2	0.16	0.2	0.8	0.26	0.3	1.2	0.46	0.5	2.0
设备3	0.04	-0.1	0.4	0.06	0.1	0.4	0.07	0.1	0.4

表17 各验证实验室方法检出限验证数据汇总表

单位：mg/m³

实验室号	计算出的检出限	方法检出限	测定下限	计算出的检出限	方法检出限	测定下限
采样体积	1.0 m ³			0.5 m ³		
实验室1	0.07	0.1	0.4	0.10	0.1	0.4
实验室2	0.06	0.1	0.4	0.04	0.1	0.4
实验室3	0.07	0.1	0.4	0.06	0.1	0.4
实验室4	0.25	0.3	1.2	0.14	0.2	0.8
实验室5	0.05	0.1	0.4	0.16	0.2	0.8
实验室6	0.07	0.1	0.4	0.06	0.1	0.4
实验室7	0.20	0.2	0.8	0.16	0.2	0.8

7.2.2 精密度验证

编制组方法精密度试验结果见表18，7家验证实验室的实验室内标准物质精密度测试相对标准偏差汇总见表19，实验室间标准物质精密度测试相对标准偏差见汇总表20。编制组精密度数据见表21~23，7家实验室的实验室内精密度测试数据见表24~26，实验室间实际样品精密度测试数据见表27~29。

表18 编制组方法精密度试验结果

单位：mg/m³

设备序号	测定平均值	标准偏差	相对标准偏差	测定平均值	标准偏差	相对标准偏差	测定平均值	标准偏差	相对标准偏差
扬尘浓度	3			20			40		
设备1	3.05	0.22	7.25%	19.42	1.00	5.15%	40.83	1.86	4.56%
设备2	2.50	0.10	4.00%	22.77	0.51	2.20%	40.56	1.52	3.70%
设备3	2.54	0.12	4.80%	21.83	0.38	1.70%	41.85	1.58	3.80%

表19 实验室内精密度测试相对标准偏差汇总表

单位：%

实验室号	精密度测试相对偏差		
扬尘浓度/ (mg/m ³)	3	20	40
实验室1	4.03	7.72	3.81

实验室2	3.88	4.68	3.48
实验室3	1.86	4.11	3.59
实验室4	3.26	4.39	5.44
实验室5	8.47	9.03	5.17
实验室6	6.45	4.60	4.12
实验室7	4.90	12.04	4.86

表20 实验室间标准物质测试相对标准偏差汇总表

单位: mg/m³

实验室号	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%
发尘浓度	3			20			40		
实验室1	2.67	0.11	4.03	23.67	1.83	7.72	43.95	1.68	3.81
实验室2	2.88	0.11	3.88	21.43	1.00	4.68	42.06	1.47	3.48
实验室3	3.24	0.06	1.86	21.09	0.87	4.11	44.68	1.60	3.59
实验室4	1.88	0.06	3.26	14.59	0.64	4.39	48.88	2.66	5.44
实验室5	2.83	0.24	8.47	22.08	1.99	9.03	47.36	2.45	5.17
实验室6	2.96	0.19	6.45	21.53	0.99	4.60	41.33	1.70	4.12
实验室7	3.80	0.19	4.90	22.35	2.69	12.04	46.23	2.25	4.86
实验室间平均值	2.89			20.96			44.93		
实验室间标准偏差	0.58			2.94			2.75		
实验室间相对标准偏差/%	20.13%			14.01%			6.13%		
重复性限	0.46			4.81			6.11		
再现性限	0.60			3.40			3.51		

表21 编制组精密度测试数据（设备1）

单位: mg/m³

平行号	颗粒物发生浓度			
发尘浓度	3	20	40	
测定结果	1	2.87	18.49	37.89

	2	3.28	18.14	39.74
	3	2.77	19.10	40.98
	4	2.93	20.38	41.24
	5	3.29	20.56	41.79
	6	3.14	19.84	43.36
平均值		3.05	19.42	40.83
标准偏差S		0.22	1.00	1.86
相对标准偏差 RSD		7.25%	5.15%	4.56%

表22 编制组精密度测试数据（设备2）

单位：
mg/m³

平行号		颗粒物浓度测定值		
发尘浓度		3	20	40
测定结果	1	2.34	22.33	40.79
	2	2.49	22.24	40.81
	3	2.50	22.40	39.45
	4	2.55	23.14	38.92
	5	2.48	23.02	40.11
	6	2.65	23.46	43.26
平均值 \bar{x}		2.50	22.77	40.56
标准偏差S		0.10	0.51	1.52
相对标准偏差RSD		4.0%	2.2%	3.7%

表23 编制组精密度测试数据（设备3）

单位：mg/m³

平行号		颗粒物浓度测定值		
发尘浓度		3	20	40
测定结果	1	2.52	21.34	40.32
	2	2.62	21.85	39.92
	3	2.48	21.87	42.31
	4	2.49	22.40	41.41
	5	2.39	21.50	43.42
	6	2.74	22.02	43.73
平均值 \bar{x}		2.54	21.83	41.85
标准偏差S		0.12	0.38	1.58
相对标准偏差RSD		4.8%	1.7%	3.8%

表24 实验室方法精密度试验结果（低浓度）

单位：mg/m³

实验室名称		实验室						
发尘浓度（3 mg/m ³ ）		1	2	3	4	5	6	7
测定结果	1	2.76	3.01	3.15	1.79	2.49	2.88	3.54
	2	2.63	2.89	3.20	1.82	2.89	3.31	3.77
	3	2.58	2.91	3.21	1.91	2.68	2.95	3.69
	4	2.76	2.90	3.30	1.89	2.79	2.90	3.92
	5	2.75	2.89	3.30	1.94	2.91	2.74	3.82
	6	2.51	2.67	3.26	1.93	3.20	3.00	4.08
平均值 \bar{x}_i		2.67	2.88	3.24	1.88	2.83	2.96	3.80
标准偏差 S_i		0.11	0.11	0.06	0.06	0.24	0.19	0.19
相对标准偏差 RSD/%		4.03	3.88	1.86	3.26	8.47	6.45	4.90
7家实验室间平均值 \bar{X}		2.89						
实验室间标准偏差 S'		0.58						
实验室间相对标准偏差 RSD/%		20.1						

表25 实验室方法精密度试验结果（中浓度）

单位：mg/m³

实验室名称		实验室						
发尘浓度（20 mg/m ³ ）		1	2	3	4	5	6	7
测定结果	1	21.49	22.76	21.28	13.86	20.33	20.82	18.25
	2	21.45	21.61	19.77	14.65	20.81	20.80	23.13
	3	23.58	19.65	20.25	14.45	20.56	21.10	20.99
	4	24.90	21.55	21.79	14.21	21.75	21.28	21.81
	5	25.56	21.63	21.70	15.75	25.21	23.42	26.18
	6	25.06	21.38	21.73	14.59	23.80	21.75	23.76
平均值 \bar{x}_i		23.67	21.43	21.09	14.59	22.08	21.53	22.35
标准偏差 S_i		1.83	1.00	0.87	0.64	1.99	0.99	2.69
相对标准偏差 RSD/%		7.72	4.68	4.11	4.39	9.03	4.60	12.04
7家实验室间平均值 \bar{X}		20.96						
实验室间标准偏差 S'		2.94						
实验室间相对标准偏差 RSD'/%		14.0						

表26 实验室方法精密度试验结果（高浓度）

单位：mg/m³

实验室名称		实验室						
发尘浓度（40 mg/m ³ ）		1	2	3	4	5	6	7
测定结果	1	42.92	39.38	42.10	46.45	47.23	41.23	45.01
	2	41.49	41.79	43.30	47.45	44.01	38.63	42.50
	3	43.28	41.99	45.25	50.26	48.24	41.38	47.02
	4	45.05	43.58	46.03	51.23	49.93	41.30	48.02
	5	44.90	42.64	45.49	45.79	49.77	44.01	48.68
	6	46.04	42.97	45.91	52.11	45.00	41.41	46.14
平均值 \bar{x}_i		43.95	42.06	44.68	48.88	47.36	41.33	46.23
标准偏差 S_i		1.68	1.47	1.60	2.66	2.45	1.70	2.25
相对标准偏差RSD/%		3.81	3.48	3.59	5.44	5.17	4.12	4.86
7家实验室间平均值 \bar{X}		44.93						
实验室间标准偏差 S'		2.75						
实验室间相对标准偏差RSD'/%		6.1						

表27 现场测试方法精密度试验结果（火电厂）

单位：mg/m³

验证仪器名称		实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7
火力发电								
测定结果	1	0.26	0.65	0.38	0.33	0.30	0.79	1.22
	2	0.88	1.05	0.42	0.47	0.37	0.77	0.75
	3	0.78	0.74	0.30	0.40	0.30	0.77	0.72
	4	1.01	0.81	0.41	0.38	0.30	0.70	0.96
	5	1.02	0.79	0.45	0.50	0.34	0.84	0.94
	6	0.83	0.63	0.49	0.30	0.26	0.85	0.90
平均值`x		0.80	0.78	0.41	0.40	0.31	0.79	0.92
标准偏差S		0.28	0.15	0.06	0.08	0.04	0.05	0.18
相对标准偏差 RSD/%		35.13	19.48	15.90	19.57	12.25	6.95	19.62
7家实验室间平均值 X		0.63						
实验室间标准偏差 S'		0.25						
实验室间相对标准偏差 RSD'/%		39.1						
重复性限		0.44						
再现性限		0.30						

表28 现场测试方法精密度试验结果（水泥料堆仓库）

单位：mg/m³

验证仪器名称		实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7
水泥料堆仓库								
测定结果 (mg/m ³)	1	46.55	51.56	28.76	24.10	25.41	44.94	34.10
	2	53.48	46.08	25.49	23.24	25.69	43.55	41.64
	3	48.43	46.09	25.49	26.59	27.08	44.13	36.91
	4	44.59	46.38	26.10	24.20	21.21	43.16	35.36
	5	52.17	52.07	23.49	25.45	23.66	42.69	38.23
	6	45.72	41.68	24.66	26.21	22.09	38.24	37.07
平均值`x		48.49	47.31	25.67	24.97	24.19	42.79	37.22
标准偏差S		3.61	3.91	1.76	1.32	2.27	2.36	2.60
相对标准偏差 RSD/%		7.44	8.26	6.88	5.29	9.37	5.52	6.99
7家实验室间平均值 X		35.80						
实验室间标准偏差 S'		10.80						
实验室间相对标准偏差 RSD'/%		30.2						
重复性限		8.13						
再现性限		11.18						

表29 现场测试方法精密度试验结果（水泥窑尾）

单位：mg/m³

验证仪器名称		实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7
水泥窑尾								
测定结果	1	0.50	0.32	0.31	0.54	0.43	0.15	0.41
	2	0.66	0.50	0.39	0.45	0.22	0.15	0.71
	3	0.66	0.39	0.41	0.47	0.29	0.22	0.55
	4	0.82	0.48	0.39	0.45	0.22	0.15	0.60
	5	0.37	0.45	0.30	0.60	0.29	0.23	0.46
	6	0.87	0.50	0.30	0.42	0.22	0.23	0.64
平均值 \bar{x}_i		0.65	0.44	0.35	0.49	0.28	0.19	0.56
标准偏差 S_i		0.19	0.07	0.05	0.07	0.08	0.04	0.11
相对标准偏差 RSD/%		29.20	16.33	14.79	13.91	29.40	22.38	20.00
7家实验室间平均值 \bar{X}		0.42						
实验室间标准偏差 S'		0.16						
实验室间相对标准偏差 RSD'/%		38.1						
重复性限		0.30						
再现性限		0.19						

7.3 验证结论

7.3.1 方法检出限与测定下限

验证试验确定的方法检出限与编制组前期研究确定的检出限一致，即检出限为0.3 mg/m³，测定下限为1.2 mg/m³。

7.3.2 方法精密度

（1）实验室内测定

7家验证实验室分别对浓度为3 mg/m³、20 mg/m³、40 mg/m³的颗粒物浓度水平样品进行了6次重复测定及同步的重量法测定，其结果作为标准值采用。测定结果为：实验室内相对标准偏差分别为1.9%~8.5%、4.1%~12%、3.5%~5.4%；实验室间相对标准偏差分别为20%、14%、6.1%。重复性限分别为0.46 mg/m³、4.81 mg/m³、6.11 mg/m³；再现性限分别为0.60 mg/m³、3.40 mg/m³、3.51 mg/m³。

（2）实际样品测定

7家验证实验室分别对代表高、低浓度的水泥堆料仓库排放口和水泥窑尾、火电总排口

进行了现场同步测定，测定结果为：水泥堆料仓库排放口实际样品测试实验室内相对标准偏差为5.3%~9.4%；实验室间相对标准偏差为30%；重复性限为8.1 mg/m³；再现性限为11 mg/m³。火电厂总排放口实际样品测试实验室内相对标准偏差为70%~35%；实验室间相对标准偏差为39%；重复性限为0.44 mg/m³；再现性限为0.30 mg/m³。水泥窑尾排放口实际样品测试实验室内相对标准偏差为14%~29%；实验室间相对标准偏差为38%；重复性限为0.30 mg/m³；再现性限为0.19 mg/m³。

8 与开题报告的差异说明

与开题报告相比，本标准的名称按照专家预审会的意见改为《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 便携式β射线法》。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2025年4月29日，生态环境部生态环境监测司主持召开了标准征求意见稿技术审查会，审议意见为：标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。专家组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：（1）建议标准名称更改为《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 便携式β射线法》；（2）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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。

编制组针对审查意见和专家建议，进行了吸收和修改完善。

10 标准实施建议

本标准规定的β射线法适用于固定污染源废气中低浓度颗粒物的现场监测，具有良好的灵敏度和较好的精密度，可以满足我国主要大气污染物排放标准以及当前环境管理对于固定污染源废气中低浓度颗粒物的监测需求。通过本标准的制定和实施，可为我国固定污染源废气中颗粒物监测增加新的现场监测技术手段，满足对固定污染源废气中低浓度颗粒物的现场直读监测迫切需求，也会推动我国固定污染源废气监测技术的发展。

11 参考文献

- [1] 生态环境部.环境监测分析方法标准制订导则:HJ 168-2020[S/OL].北京:中国环境出版社.2020.
- [2] 生态环境部.环境保护标准编制出版技术指南:HJ 565-2015[S/OL].北京:中国环境出版社.2015.
- [3] 生态环境部.固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法:HJ 836-2017[S/OL].北京:中国环境出版社.2017.

- [4] ZHAO X X, ZHAO X J, LIU P F, et al. Pollution levels, composition characteristics and sources of atmospheric PM_{2.5} in a rural area of the North China Plain during winter[J].Journal of Environmental Sciences,2020,95(9):172-182.
- [5] ZENG J Y, ZHANG L Y, YAO C H, et al. Relationships between chemical elements of PM_{2.5} and O₃ in Shanghai atmosphere based on the 1-year monitoring observation[J]. Journal of Environmental Sciences,2020,95(9):49-57.
- [6] HUTP,MAOY,LIUWJ,etal.Fate of PM_{2.5}-bound PAHs in Xiangyang, central China during 2018 Chinese spring festival: Influence of fireworks burning and air-mass transport[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020,
- [7] Jiang XQ, Mei XD, Feng D. Air pollution and chronic airway diseases: what should people know and do[J]. JThoracDis, 2016 , 8 (1) : E31.
- [8] FuXJ, Peng YB, HuYP, etal. NADPH oxidase 1 and its derived reactive oxygen species mediated tissue injury and repair[J]. Oxid Med Cell Longev, 2014, 2014: 282854.
- [9] Shahid M, PourrutB, DumatC, etal. Heavy-metalinduced reactive oxygen species: phytotoxicity and physico chemical changes in plants[J]. Rev Environ Contam Toxicol, 2014, 232: 1.
- [10] Rivas-Santiago CE, Sarkar S, Cantarella P 4th, etal. Air pollution particulate matter alter santimycobacterial respiratory epithelium innate immunity[J]. Infect Immun, 2015, 83 (6) : 2507.
- [11] 鲁晟、姚德飞. 燃煤电厂烟气中颗粒物粒径分布特征研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32 (8).
- [12] 环境保护部火电厂大气污染物排放标准.GB13223-2011[S].北京:中国环境科学出版社.2010.
- [13] 环境保护部锅炉大气污染物排放标准GB13271-2014[S].北京:中国环境科学出版社.2014
- [14] 国家环境保护局, 工业炉窑大气污染物排放标准GB9078-1996[S].北京:中国环境科学出版社.1996.
- [15] 环境保护部炼焦化学工业污染物排放标准GB16171-2012 [S].北京:中国环境科学出版社.2012
- [16] 环境保护部 水泥厂大气污染物排放标准 GB 4915-2013 [S].北京:中国环境科学出版社.2013
- [17] 环境保护部 火葬场大气排放标准 GB 13801-2015[S].北京:中国环境科学出版社.2015
- [18] 环境保护部.石油炼制工业污染物排放标准:GB 31570-2015[S].北京:中国环境科学出版社.2015.
- [19] 环境保护部.石油化学工业污染物排放标准:GB 31571-2015[S].北京:中国环境科学出版社.2015.
- [20] 环境保护部.合成树脂工业污染物排放标准:GB 31572-2015[S].北京:中国环境科学出版社.2015.
- [21] 环境保护部.无机化学工业污染物排放标准:GB 31573-2015[S].北京:中国环境科学出版

社.2015.

[22] 环境保护部.再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准GB 31574-2015[S].北京:中国环境科学出版社.2015.

[23] 环境保护部.锡、锑、汞工业污染物排放标准 GB 30770-2014[S].北京:中国环境科学出版社.2014.

[24] 生态环境部.铸造工业大气污染物排放标准 GB 39726-2020[S].北京:中国环境出版社.2020.

[25] 生态环境部.农药制造工业大气污染物排放标准 GB 39727-2020[S].北京:中国环境出版社.2020.

[26] 生态环境部.制药工业大气污染物排放标准 GB 37823-2019[S].北京:中国环境出版社.2019.

[27] 生态环境部.涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准 GB 37824-2019[S].北京:中国环境出版社.2019.

[28] ISO Stationary source emissions-Determination of low range mass concentration of dust-Manual gravimetric method ISO 12141-2024 [S/OL] <https://www.iso.org/standard/85643.html>

[29] ISO Stationary source emissions- manual determination of mass concentration of particulate matter ISO 9096 2017 [S/OL] <https://www.iso.org/standard/70547.html>

[30] ASTM Test method for determination of mass concentration of particulate matter from stationary sources at low concentrations (manual gravimetric method) ANSI/ASTM D 6331-2016 [S/OL] <https://www.document-center.com/standards/show/ASTM-D6331>

[31] EPA Determination of low level particulate matter emissions from Stationary Sources Method 5I [S/OL] <https://www.epa.gov/emc/method-5i-determination-low-level-particulate-matter-emissions>

[32] EN Determination of low range mass concentration of dust-Part1:manual gravimetric method (BS EN13284-1:2002) [S/OL] <https://standards.globalspec.com/std/10262501/EN%2013284-1>

[33] JISZ Methods of measuring dust concentration in flue gas (JISZ 8808-1995) [S/OL] <https://kikakurui.com/z8/Z8808-2013-01.html>

[34] ISO Ambient air-Measurement of the mass of particulate matter on a filter medium-Beta-ray absorption method (ISO 10473:2000) [S/OL] <https://www.iso.org/obp/ui/#!iso:std:32943:en>

[35] EN Stationary source emissions-Determination of low range mass concentration of dust-Part 2: Automated measuring systems (BS EN 13284-2:2017) [S/OL] <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/39eb0f35-645e-460b-993c-6ff2a69af16c/en-13284-1-2017>

[36] EN Stationary source emissions-Quality assurance of automated measuring system (BS EN 14181:2014) [S/OL] <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/a3626174-8168-4c61-ba42-c37d6384da8b/en-14181-2014>

- [37] EN Air quality-Certification of automated measuring systems-Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources (BS EN 15267-3:2007) [S/OL] <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/3cb8500e-a928-47af-a2b0-61f9c713da07/en-15267-3-2007>
- [38] 国家环境保护局, 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法 GB/T 16157-1996 [S].北京:中国环境科学出版社.1996.
- [39] 国家环境保护局, 锅炉烟尘测试方法 (GB 5468-91) [S].北京:中国环境科学出版社.1992.
- [40] 环境保护部, 固定污染源烟气 (SO₂、NO_x、颗粒物) 排放连续监测系统技术要求及检测方法 HJ 76-2017 [S].北京:中国环境出版社.2017.
- [41] 国家环境保护局, 烟尘采样器技术条件HJ/T 48-1999 [S].北京:中国环境科学出版社.1999.
- [42] 李金莹、樊晓翠等. 固定污染源废气低浓度颗粒物的测定中β射线法与重量法对比分析[J]. 分析仪器, 2021, (3) .
- [43] 吴娟,徐可欣,迟颖,等. 两种不同构型β射线颗粒物分析仪线性关系的有效性评价[J]. 中国环境科学,2022,42(12):5617-5625.
- [44] 吴丹,张国城,刘佳琪,等. β射线法颗粒物浓度监测仪校准膜片量值溯源及校准方法比较[J]. 中国测试,2022,48(4):136-140.
- [45] 贺振怀,王杰. 滤膜形变对β射线衰减法颗粒物质量浓度 监测结果准确性的影响及修正[J]. 矿业安全与环保,2019,46(1):52-56.
- [46] Joseph M.Jaklevic,Ray C.Gatti,Fred S.Goulding,etal. A P-Gauge Method Applied to Aerosol Samples[J]. Environmental Science&Technology,1981,15(6):680-686..

附件一

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 β 射线法

项目承担单位：中国环境监测总站
内蒙古自治区环境监测总站、青海省生态环境监测中心、四川省成都生态环境监测中心站、广东省生态环境监测中心、江西省生态环境监测中心、
验证单位：、丽水市生态环境监测中心、山东微谱检测技术有限公司

项目负责人及职称：秦承华（正高级工程师）

通讯地址及电话：北京市朝阳区安外大羊坊8号院乙 电话：010-84943161

报告编写人及职称：戴争博（高级工程师）、林文浩（工程师）

报告日期：2023 年 1 月 18 日

1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况见附表1~2。其中实验室编号1为内蒙古自治区环境监测总站，编号2为四川省成都生态环境监测中心站，编号3为广东省生态环境监测中心，编号4为山东微谱检测技术有限公司，编号5为青海省生态环境监测中心，编号6为江西省生态环境监测中心，编号7为丽水市生态环境监测中心。

编制组按照HJ 168要求，选取了3套不同厂家的设备开展了实验室静态试验，包括方法检出限、精密度以及实验室内与参比方法的比对工作。在设备选择方面，覆盖了目前市场上的主要 β 射线颗粒物测定仪的生产厂家，包括明华MH3300、崂应3012H-D、众瑞ZR-3260D，仪器使用情况见附表3。

因目前固定源废气中的颗粒物测定未有国家有证标准物质，为确保方法验证的顺利进行，编制组及验证实验室均采用低浓度粉尘仪检定装置产生稳定、均匀的颗粒物浓度样品，并同步采用HJ 836 重量法作为参比方法进行测定，确保 β 射线法测定的稳定性及可溯源性。低浓度粉尘仪检定装置结构示意图见附图1，相关参数见附表4。

附表1 参加验证人员情况登记表

实验室编号	实验室名称	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事相关工作年限
实验室1	内蒙古自治区环境监测总站	白雪椿	男	50	高工	环境工程	28
		王子威	男	32	工程师	给水排水工程	7
实验室2	四川省成都生态环境监测中心站	罗慎言	男	39	高工	生物工程	16
		王 焘	男	37	高工	环境科学与工程	14
实验室3	广东省生态环境监测中心	解光武	男	48	高工	环境工程	24
		张 旭	男	36	工程师	环境工程	10
实验室4	山东微谱检测技术有限公司	孙学明	男	40	高工	环境工程	15
		万其明	男	32	工程师	环境工程	6
实验室5	青海省生态环境监测中心	白进林	男	53	助理工程师	行政管理	24
		强健宁	男	55	高工	地质	33
实验室6	江西省生态环境监测中心	康长安	男	41	高工	环境保护	19
		刘 敏	女	36	高工	环境监测	14
实验室7	丽水市生态环境监测中心	宋轶黎	男	34	工程师	环境监测	12
		谢觉晓	男	43	高工	环境监测	20

附表2 验证试验使用仪器情况登记表

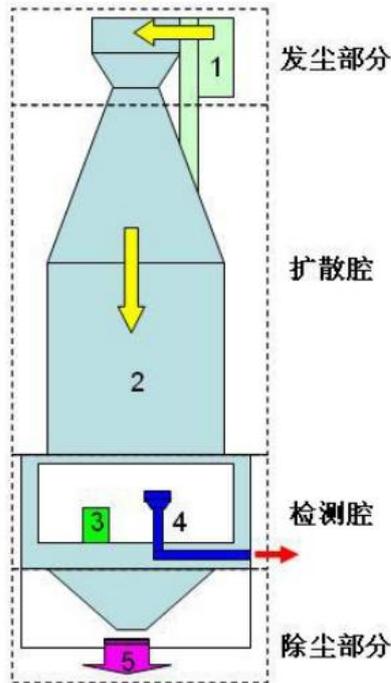
仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状态	验证实验室
β 射线颗粒物测定仪	3012H-D	1A14000584	灵敏度: 0.1mg/m ³ 量程范围: 0~50mg/m ³	实验室1
	MH3300	MD0000200912	灵敏度: 0.1mg/m ³ 量程范围: 0~50mg/m ³	实验室2
	ZR-3260D	D09QT21060023	灵敏度: 0.1mg/m ³ 量程范围: 0~50mg/m ³	实验室3
	BPM1000	12000011	灵敏度: 0.1mg/m ³ 量程范围: 0~50mg/m ³	实验室4
	3012H-D	1A14000396	灵敏度: 0.1mg/m ³ 量程范围: 0~50mg/m ³	实验室5
	MD1080	MD0066190930	灵敏度: 0.1mg/m ³ 量程范围: 0~50mg/m ³	实验室6
	ZR-3260D	D09QT21060015	灵敏度: 0.1mg/m ³ 量程范围: 0~50mg/m ³	实验室7

附表3 编制组使用仪器登记表

仪器名称	仪器设备编号	规格型号	仪器出厂编号	性能状态
β 射线颗粒物测定仪	设备1	3012H-D	1A14000584	灵敏度: 0.1mg/m ³ 量程范围: 0~50mg/m ³
	设备2	MH3300	MD0000200912	灵敏度: 0.1mg/m ³ 量程范围: 0~50mg/m ³
	设备3	ZR-3260D	D09QT21060023	灵敏度: 0.1mg/m ³ 量程范围: 0~50mg/m ³

附表4 低浓度粉尘仪检定装置技术参数

粒径范围	< 10 μm
浓度范围	0~50 / 1000mg/m ³
均匀性	≤5%
稳定性	≤5%
连续发尘时间	5~200h
采样装置数	4 套
采样流量	25L/Min 1%
空压	0.5MPa 流量>50L/Min
风洞材质	304 不锈钢
外形尺寸	长 1.9M*宽 1.6M*高 4M
重量	300kg



附图1 低浓度粉尘仪检定装置结构示意图

2方法检出限、测定下限测试数据

按照HJ168-2020的有关规定，7家实验室及编制组均使用空白滤膜在洁净的室内以标准规定程序连续测量7次，采样流量为30L/min，7家实验室采样标干体积为1m³/0.5m³/0.3m³，编制组采样标干体积为1m³/0.5m³/0.3m³。计算平均值、标准偏差，按公式计算方法检出限。最终的方法检出限为所得数据的最高值。当采样体积为1m³时，7家实验室得出的方法检出限为0.2mg/m³，编制组为0.3mg/m³；当采样体积为0.5m³时，7家实验室得出的方法检出限为0.3mg/m³，编制组为0.2mg/m³；当采样体积为0.3m³时，编制组得出的方法检出限为0.5mg/m³。综上所述，根据HJ 168“只入不舍”的要求，最终确认方法检出限为当采样体积为0.5m³时，检出限为0.3mg/m³，测定下限为1.2 mg/m³。

7家验证实验室的方法检出限、测定下限测试数据见附表6~12。

编制组3台设备验证的方法检出限、测定下限测试数据见附表13~15。

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

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%时的t值可参考表1取值。

附表5 置信度为99%时的t值分布表

平行测定次数 (n)	自由度 (n-1)	t (n-1, 0.99)
7	6	3.143

附表6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证实验室：实验室1

测试日期：2022年8月9日

平行样品编号		颗粒物浓度		备注
采样体积		1.0m ³	0.5m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.06	0.08	
	2	0.03	0.04	
	3	0.04	0.10	
	4	0.06	0.06	
	5	0.08	0.09	
	6	0.06	0.13	
	7	0.09	0.04	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.02	0.03	
标准偏差 S (mg/m ³)		3.143	3.143	
t 值		0.07	0.10	
检出限 (mg/m ³)		0.26	0.42	
测定下限 (mg/m ³)		0.06	0.08	

注：测定下限计算公式：MQDL=K*MDL，式中：MQDL为测定下限浓度，MDL为方法检出限，K为系数（表中化合物均取4）。

附表7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证实验室：实验室2

测试日期：2022年8月6日

平行样品编号		颗粒物浓度		备注
采样体积		1.0m ³	0.5m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.07	0.08	
	2	0.04	0.06	
	3	0.03	0.09	
	4	0.04	0.06	
	5	0.04	0.09	
	6	0.03	0.06	
	7	0.08	0.08	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.05	0.07	
标准偏差S (mg/m ³)		0.02	0.01	
t值		3.143	3.143	
检出限 (mg/m ³)		0.06	0.04	
测定下限 (mg/m ³)		0.25	0.18	

注：测定下限计算公式： $MQDL=K*MDL$ ，式中：MQDL为测定下限浓度，MDL为方法检出限，K为系数（表中化合物均取4）。

附表8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证实验室：实验室3

测试日期：2022年8月4日

平行样品编号		颗粒物浓度		备注
采样体积		1.0m ³	0.5m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.66	0.63	
	2	0.67	0.63	
	3	0.68	0.67	
	4	0.66	0.65	
	5	0.67	0.65	
	6	0.72	0.68	
	7	0.65	0.65	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.67	0.65	
标准偏差S (mg/m ³)		0.02	0.02	
t值		3.143	3.143	
检出限 (mg/m ³)		0.07	0.06	
测定下限 (mg/m ³)		0.29	0.23	

注：测定下限计算公式： $MQDL=K*MDL$ ，式中：MQDL为测定下限浓度，MDL为方法检出限，K为系数（表中化合物均取4）。

附表9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证实验室：实验室4

测试日期：2022年8月7日

平行样品编号		颗粒物浓度		备注
采样体积		1.0m ³	0.5m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.36	0.19	
	2	0.29	0.18	
	3	0.31	0.17	
	4	0.33	0.19	
	5	0.41	0.08	
	6	0.51	0.10	
	7	0.30	0.08	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.36	0.14	
标准偏差S (mg/m ³)		0.08	0.05	
t值		3.143	3.143	
检出限 (mg/m ³)		0.25	0.16	
测定下限 (mg/m ³)		0.99	0.65	

注：测定下限计算公式：MQDL=K*MDL，式中：MQDL为测定下限浓度，MDL为方法检出限，K为系数（表中化合物均取4）。

附表10 方法检出限、测定下限测试数据表

验证实验室：实验室5

测试日期：2022年8月8日

平行样品编号		颗粒物浓度		备注
采样体积		1.0m ³	0.5m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.08	0.06	
	2	0.04	0.07	
	3	0.04	0.09	
	4	0.06	0.18	
	5	0.06	0.16	
	6	0.04	0.17	
	7	0.06	0.13	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.05	0.12	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.02	0.05	
t 值		3.143	3.143	
检出限 (mg/m ³)		0.05	0.16	
测定下限 (mg/m ³)		0.19	0.62	

注：测定下限计算公式：MQDL=K*MDL，式中：MQDL为测定下限浓度，MDL为方法检出限，K为系数（表中化合物均取4）。

附表11 方法检出限、测定下限测试数据表

验证实验室：实验室6

测试日期：2022年8月4日~8月5日

平行样品编号		颗粒物浓度		备注
采样体积		1.0m ³	0.5m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.21	0.11	
	2	0.21	0.14	
	3	0.18	0.15	
	4	0.2	0.13	
	5	0.24	0.12	
	6	0.23	0.16	
	7	0.18	0.16	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.21	0.14	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.02	0.02	
t 值		3.143	3.143	
检出限 (mg/m ³)		0.07	0.06	
测定下限 (mg/m ³)		0.29	0.25	

注：测定下限计算公式：MQDL=K*MDL，式中：MQDL为测定下限浓度，MDL为方法检出限，K为系数（表中化合物均取4）。

附表12 方法检出限、测定下限测试数据表

验证实验室：实验室7

测试日期：2022年8月5日

平行样品编号		颗粒物浓度		备注
采样体积		1.0m ³	0.5m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.56	0.68	
	2	0.55	0.70	
	3	0.62	0.56	
	4	0.64	0.60	
	5	0.67	0.64	
	6	0.72	0.59	
	7	0.68	0.60	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.63	0.62	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.06	0.05	
t 值		3.143	3.143	
检出限 (mg/m ³)		0.20	0.16	
测定下限 (mg/m ³)		0.79	0.64	

注：测定下限计算公式：MQDL=K*MDL，式中：MQDL为测定下限浓度，MDL为方法检出限，K为系数（表中化合物均取4）。

附表13 方法检出限、测定下限测试数据表

编制组验证设备：设备1

测试日期：2022年4月11日

平行样品编号		颗粒物浓度			备注
采样体积		1.0m ³	0.5m ³	0.3m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.14	0.22	0.02	
	2	0.04	0.1	0	
	3	0.05	0	0.06	
	4	0.02	0.05	0	
	5	0.05	0	0.4	
	6	0.04	0	0	
	7	0.14	0	0	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.07	0.05	0.07	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.05	0.08	0.15	
t 值		3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/m ³)		0.16	0.26	0.46	
测定下限 (mg/m ³)		0.64	1.04	1.86	
注：测定下限计算公式：MQDL=K*MDL，式中：MQDL为测定下限浓度，MDL为方法检出限，K为系数（表中化合物均取4）。					

附表14 方法检出限、测定下限测试数据表

编制组验证设备：设备2

测试日期：2022年4月16日

平行样品编号		颗粒物浓度			备注
采样体积		1.0m ³	0.5m ³	0.3m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.06	0.08	0.03	
	2	0.09	0.07	0.14	
	3	0.06	0.07	0.08	
	4	0.05	0.08	0.04	
	5	0.10	0.01	0.07	
	6	0.07	0.08	0.06	
	7	0.08	0.03	0.04	
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.07	0.06	0.07	
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.02	0.03	0.04	
t 值		3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/m ³)		0.1	0.1	0.2	
测定下限 (mg/m ³)		0.4	0.4	0.8	
注：测定下限计算公式：MQDL=K*MDL，式中：MQDL为测定下限浓度，MDL为方法检出限，K为系数（表中化合物均取4）。					

附表15 方法检出限、测定下限测试数据表

编制组验证设备：设备3

测试日期：2022年4月12日

平行样品编号		颗粒物浓度			备注
采样体积		1.0m ³	0.5m ³	0.3m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.04	0.04	0.13	
	2	0.03	0.04	0.1	
	3	0.05	0.08	0.1	
	4	0.01	0.06	0.1	
	5	0.04	0.06	0.1	
	6	0.05	0.08	0.07	
	7	0.04	0.04	0.07	
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.037	0.057	0.096	0.021
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.014	0.018	0.021	3.143
t 值		3.143	3.143	3.143	0.07
检出限 (mg/m ³)		0.04	0.06	0.07	0.26
测定下限 (mg/m ³)		0.17	0.23	0.26	
注：测定下限计算公式：MQDL=K*MDL，式中：MQDL为测定下限浓度，MDL为方法检出限，K为系数（表中化合物均取4）。					

3方法精密度测试数据

3.1低浓度粉尘仪检定装置发尘测试

分别选择低、中、高3个浓度水平的发尘浓度水平，由7家验证实验室按本标准操作步骤全程序平行测定6次。编制组对标准气体的精密度验证数据进行统计。

3个发尘浓度水平样品7家验证实验室及编制组的精密度测试数据见附表16~22及附表23~25。

附表16 精密度测试数据

验证实验室：实验室1

测试日期：2022年8月4日~8月5日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.76	21.49	42.92	
	2	2.63	21.45	41.49	
	3	2.58	23.58	43.28	
	4	2.76	24.90	45.05	
	5	2.75	25.56	44.90	
	6	2.51	25.06	46.04	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		2.67	23.67	43.95	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.11	1.83	1.68	
相对标准偏差 RSD (%)		4.03%	7.72%	3.81%	

附表17 精密度测试数据

验证实验室：实验室2

测试日期：2022年8月4日~8月5日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.01	22.76	39.38	
	2	2.89	21.61	41.79	
	3	2.91	19.65	41.99	
	4	2.90	21.55	43.58	
	5	2.89	21.63	42.64	
	6	2.67	21.38	42.97	
平均值 \bar{i} (mg/m ³)		2.88	21.43	42.06	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.11	1.00	1.47	
相对标准偏差 RSD (%)		3.88%	4.68%	3.48%	

附表18 精密度测试数据

验证实验室：实验室3

测试日期：2022年8月4日~8月5日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.15	21.28	42.10	
	2	3.20	19.77	43.30	
	3	3.21	20.25	45.25	
	4	3.30	21.79	46.03	
	5	3.30	21.70	45.49	
	6	3.26	21.73	45.91	
平均值 \bar{i} (mg/m ³)		3.24	21.09	44.68	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.19	0.99	1.70	
相对标准偏差 RSD (%)		6.45%	4.60%	4.12%	

附表19 精密度测试数据

验证实验室：实验室4

测试日期：2022年8月6日、8月8日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.84	21.43	41.22	
	2	2.85	22.94	41.22	
	3	2.63	23.17	40.24	
	4	2.92	24.03	43.76	
	5	2.92	23.81	39.72	
	6	2.91	24.56	41.65	
平均值 \bar{i} (mg/m ³)		2.85	23.32	41.30	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.11	1.10	1.40	
相对标准偏差 RSD (%)		3.91%	4.70%	3.39%	

附表20 精密度测试数据

验证实验室：实验室5

测试日期：2022年8月4日~8月5日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.49	20.33	47.23	
	2	2.89	20.81	44.01	
	3	2.68	20.56	48.24	
	4	2.79	21.75	49.93	
	5	2.91	25.21	49.77	
	6	3.20	23.80	45.00	
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		2.83	22.08	47.36	
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.24	1.99	2.45	
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.47%	9.03%	5.17%	

附表21 精密度测试数据

验证实验室：实验室6

测试日期：2022年8月6日、8月8日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.88	20.82	41.23	
	2	3.31	20.80	38.63	
	3	2.95	21.10	41.38	
	4	2.90	21.28	41.30	
	5	2.74	23.42	44.01	
	6	3.00	21.75	41.41	
平均值 \bar{i} (mg/m ³)		2.96	21.53	41.33	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.19	0.99	1.70	
相对标准偏差 RSD (%)		6.45%	4.60%	4.12%	

附表22 精密度测试数据

验证实验室：实验室7

测试日期：2022年8月4日~8月5日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.54	18.25	45.01	
	2	3.77	23.13	42.50	
	3	3.69	20.99	47.02	
	4	3.92	21.81	48.02	
	5	3.82	26.18	48.68	
	6	4.08	23.76	46.14	
平均值 \bar{i} (mg/m ³)		3.80	22.35	46.23	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.19	2.69	2.25	
相对标准偏差 RSD (%)		4.90%	12.04%	4.86%	

附表23 精密度测试数据

编制组验证：设备1

测试日期：2022年4月11日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.34	22.33	40.79	
	2	2.49	22.24	40.81	
	3	2.50	22.40	39.45	
	4	2.55	23.14	38.92	
	5	2.48	23.02	40.11	
	6	2.65	23.46	43.26	
平均值 \bar{i} (mg/m ³)		2.50	22.77	40.56	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.10	0.51	1.52	
相对标准偏差 RSD (%)		4.0%	2.2%	3.7%	

附表24 精密度测试数据

编制组验证：设备2

测试日期：2022年4月16日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.87	18.49	37.89	
	2	3.28	18.14	39.74	
	3	2.77	19.10	40.98	
	4	2.93	20.38	41.24	
	5	3.29	20.56	41.79	
	6	3.14	19.84	43.36	
平均值 \bar{i} (mg/m ³)		3.05	19.42	40.83	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.22	1.00	1.86	
相对标准偏差 RSD (%)		7.25%	5.15%	4.56%	

附表25 精密度测试数据

编制组验证：设备3

测试日期：2022年4月12日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.52	21.34	40.32	
	2	2.62	21.85	39.92	
	3	2.48	21.87	42.31	
	4	2.49	22.40	41.41	
	5	2.39	21.50	43.42	
	6	2.74	22.02	43.73	
平均值 \bar{i} (mg/m ³)		2.54	21.83	41.85	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.12	0.38	1.58	
相对标准偏差 RSD (%)		4.8%	1.7%	3.8%	

3.2实际现场样品测试

开展实际样品的方法精密度试验,在浙江选取以火电及水泥行业为典型代表的生产企业进行了测定,每个实验室按本标准操作步骤全程序平行测定6次。编制组按照HJ 168-2020有关统计方法,对实际样品的方法精密度验证数据进行统计。现场企业情况详见附表26。

7家验证实验室对实际样品的测试结果见附表27~29。

附表26 实际样品现场验证企业情况表

序号	企业名称	末端治理设施	断面位置
1	某火力发电企业	静电除尘+湿式电除尘	总排放口
2	某水泥生产企业	大湿法脱硫+湿式电除尘	水泥窑尾排放口
3		布袋除尘	水泥堆料仓库集尘排放口

附表27 现场测试方法精密度试验结果（火电厂）

单位：mg/m³

验证仪器名称		实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7
火力发电								
测定结果	1	0.26	0.65	0.38	0.33	0.30	0.79	1.22
	2	0.88	1.05	0.42	0.47	0.37	0.77	0.75
	3	0.78	0.74	0.30	0.40	0.30	0.77	0.72
	4	1.01	0.81	0.41	0.38	0.30	0.70	0.96
	5	1.02	0.79	0.45	0.50	0.34	0.84	0.94
	6	0.83	0.63	0.49	0.30	0.26	0.85	0.90
平均值 \bar{x}_i		0.80	0.78	0.41	0.40	0.31	0.79	0.92
标准偏差 S_i		0.28	0.15	0.06	0.08	0.04	0.05	0.18
相对标准偏差 RSD/%		35.13	19.48	15.90	19.57	12.25	6.95	19.62
7家实验室间平均值 \bar{X}		0.63						
实验室间标准偏差 S'		0.25						
实验室间相对标准偏差 RSD'/%		39.1						
重复性限		0.44						
再现性限		0.30						

附表28 现场测试方法精密度试验结果（水泥料堆仓库）

单位：mg/m³

验证仪器名称		实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7
水泥料堆仓库								
测定结果 (mg/m ³)	1	46.55	51.56	28.76	24.10	25.41	44.94	34.10
	2	53.48	46.08	25.49	23.24	25.69	43.55	41.64
	3	48.43	46.09	25.49	26.59	27.08	44.13	36.91
	4	44.59	46.38	26.10	24.20	21.21	43.16	35.36
	5	52.17	52.07	23.49	25.45	23.66	42.69	38.23
	6	45.72	41.68	24.66	26.21	22.09	38.24	37.07
平均值 \bar{x}		48.49	47.31	25.67	24.97	24.19	42.79	37.22
标准偏差S		3.61	3.91	1.76	1.32	2.27	2.36	2.60
相对标准偏差 RSD/%		7.44	8.26	6.88	5.29	9.37	5.52	6.99
7家实验室间平均值 X		35.80						
实验室间标准偏差 S'		10.80						
实验室间相对标准偏差 RSD'/%		30.2						
重复性限		8.13						
再现性限		11.18						

附表29 现场测试方法精密度试验结果（水泥窑尾）

单位：mg/m³

验证仪器名称		实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7
水泥窑尾								
测定结果	1	0.50	0.32	0.31	0.54	0.43	0.15	0.41
	2	0.66	0.50	0.39	0.45	0.22	0.15	0.71
	3	0.66	0.39	0.41	0.47	0.29	0.22	0.55
	4	0.82	0.48	0.39	0.45	0.22	0.15	0.60
	5	0.37	0.45	0.30	0.60	0.29	0.23	0.46
	6	0.87	0.50	0.30	0.42	0.22	0.23	0.64
平均值 \bar{x}_i		0.65	0.44	0.35	0.49	0.28	0.19	0.56
标准偏差Si		0.19	0.07	0.05	0.07	0.08	0.04	0.11
相对标准偏差 RSD/%		29.20	16.33	14.79	13.91	29.40	22.38	20.00
7家实验室间平均值 X		0.42						
实验室间标准偏差 S'		0.16						
实验室间相对标准偏差 RSD'/%		38.1						
重复性限		0.30						
再现性限		0.19						

4方法正确度测试数据

分别选择低、中、高3个浓度水平的低浓度粉尘仪检定装置发尘测试样品，由7家验证实验室按本标准操作步骤全程序平行测定6次，并同步采用HJ 836重量法作为参比方法进行比对，其中实验室1、实验室2、实验室3与重量法第1组同时采样测试，实验室5、实验室6、实验室7与重量法第2组同时采样测试，实验室4与重量法第3组同时采样测试。编制组按照HJ 168—2020的有关统计方法，对低浓度粉尘仪检定装置发尘测试的正确度数据进行统计。

重量法三组测试见过见附表30~32，7家验证实验室的测试数据见附表33~39。

附表30 正确度测试重量法比对数据（第1组）

验证实验室：编制组

单位：mg/m³

测试日期：2022年8月4日~8月9日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.21	21.71	43.27	
	2	3.09	20.57	40.62	
	3	3.21	19.39	40.06	
	4	3.20	22.21	44.81	
	5	3.48	21.56	40.21	
	6	3.08	21.47	39.73	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		3.21	21.15	41.45	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.14	1.02	2.08	
相对标准偏差 RSD (%)		4.51%	4.80%	5.03%	

附表31 正确度测试重量法比对数据（第2组）

验证实验室：编制组

单位：mg/m³

测试日期：2022年8月4日~8月9日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.91	20.30	44.96	
	2	2.91	21.59	42.37	
	3	3.37	21.41	44.77	
	4	2.97	21.58	42.49	
	5	3.04	25.23	46.51	
	6	3.17	20.93	42.70	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		3.06	21.84	43.97	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.18	1.73	1.70	
相对标准偏差 RSD (%)		5.84%	7.93%	3.87%	

附表32 正确度测试重量法比对数据（第3组）

验证实验室：编制组

单位：mg/m³

测试日期：2022年8月4日~8月9日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.62	22.54	38.37	
	2	2.88	21.76	38.9	
	3	2.67	22.13	37.72	
	4	2.66	21.65	39.19	
	5	2.86	21.14	39.41	
	6	2.93	21.18	39.56	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		2.77	21.73	38.86	
标准偏差 S (mg/m ³)		0.13	0.54	0.70	
相对标准偏差 RSD (%)		4.85%	2.50%	1.80%	

附表33 正确度测试数据

验证实验室：实验室1

测试日期：2022年8月4日~8月9日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.76	21.49	42.92	
	2	2.63	21.45	41.49	
	3	2.58	23.58	43.28	
	4	2.76	24.90	45.05	
	5	2.75	25.56	44.90	
	6	2.51	25.06	46.04	
平均值		2.67	23.67	43.95	
重量法平均值		3.21	21.15	41.45	
相对误差		17.02%	11.92%	6.02%	

附表34 正确度测试数据

验证实验室：实验室2

测试日期：2022年8月4日~8月9日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.01	22.76	39.38	
	2	2.89	21.61	41.79	
	3	2.91	19.65	41.99	
	4	2.90	21.55	43.58	
	5	2.89	21.63	42.64	
	6	2.67	21.38	42.97	
平均值		2.88	21.43	42.06	
重量法平均值		3.21	21.15	41.45	
相对误差		10.37%	1.32%	1.47%	

附表35 正确度测试数据

验证实验室：实验室3

测试日期：2022年8月4日~8月9日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.15	21.28	42.10	
	2	3.20	19.77	43.30	
	3	3.21	20.25	45.25	
	4	3.30	21.79	46.03	
	5	3.30	21.70	45.49	
	6	3.26	21.73	45.91	
平均值		3.24	21.09	44.68	
重量法平均值		3.21	21.15	41.45	
相对误差		0.78%	0.31%	7.79%	

附表36 精密度测试数据

验证实验室：实验室4

测试日期：2022年8月4日~8月9日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.84	21.43	41.22	
	2	2.85	22.94	41.22	
	3	2.63	23.17	40.24	
	4	2.92	24.03	43.76	
	5	2.92	23.81	39.72	
	6	2.91	24.56	41.65	
平均值		2.85	23.32	41.30	
重量法平均值		2.77	21.73	38.86	
相对误差		2.71%	7.32%	6.29%	

附表37 精密度测试数据

验证实验室：实验室5

测试日期：2022年8月4日~8月9日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.49	20.33	47.23	
	2	2.89	20.81	44.01	
	3	2.68	20.56	48.24	
	4	2.79	21.75	49.93	
	5	2.91	25.21	49.77	
	6	3.20	23.80	45.00	
平均值		2.83	22.08	47.36	
重量法平均值		3.17	21.84	43.97	
相对误差		10.76%	1.09%	7.73%	

附表38 精密度测试数据

验证实验室：实验室6

测试日期：2022年8月4日~8月9日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	2.88	20.82	41.23	
	2	3.31	20.80	38.63	
	3	2.95	21.10	41.38	
	4	2.90	21.28	41.30	
	5	2.74	23.42	44.01	
	6	3.00	21.75	41.41	
平均值		2.96	21.53	41.33	
重量法平均值		3.17	21.84	43.97	
相对误差		6.44%	1.42%	6.00%	

附表39 精密度测试数据

验证实验室：实验室7

测试日期：2022年8月4日~8月9日

平行号		颗粒物浓度水平			备注
		3mg/m ³	20mg/m ³	40mg/m ³	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.54	18.25	45.01	
	2	3.77	23.13	42.50	
	3	3.69	20.99	47.02	
	4	3.92	21.81	48.02	
	5	3.82	26.18	48.68	
	6	4.08	23.76	46.14	
平均值		3.80	22.35	46.23	
重量法平均值		3.17	21.84	43.97	
相对误差		20.08%	2.35%	5.14%	

5方法验证数据汇总

5.1方法检出限、测定下限汇总

方法检出限和测定下限汇总统计数据见附表40、41。

附表40 编制组实验室方法检出限验证数据汇总表

单位：mg/m³

实验室号	计算出的检出限	方法检出限	测定下限	计算出的检出限	方法检出限	测定下限	计算出的检出限	方法检出限	测定下限
采样体积	1.0m ³			0.5m ³			0.3m ³		
设备1	0.06	0.1	0.4	0.09	0.1	0.4	0.12	0.2	0.8
设备2	0.16	0.2	0.8	0.26	0.3	1.2	0.46	0.5	2.0
设备3	0.04	-0.1	0.4	0.06	0.1	0.4	0.07	0.1	0.4

附表41 各验证实验室方法检出限验证数据汇总表

单位: mg/m³

实验室号	计算出的检出限	方法检出限	测定下限	计算出的检出限	方法检出限	测定下限
采样体积	1.0m ³			0.5m ³		
实验室1	0.07	0.1	0.4	0.10	0.1	0.4
实验室2	0.06	0.1	0.4	0.04	0.1	0.4
实验室3	0.07	0.1	0.4	0.06	0.1	0.4
实验室4	0.25	0.3	1.2	0.14	0.2	0.8
实验室5	0.05	0.1	0.4	0.16	0.2	0.8
实验室6	0.07	0.1	0.4	0.06	0.1	0.4
实验室7	0.20	0.2	0.8	0.16	0.2	0.8

结论: 根据编制组的试验结果, 随着采样体积的减少, 检出限的波动逐渐增加。故综合编制组及验证实验室的试验结果, 根据HJ 168中的“只入不舍”原则, 1.0 m³ 采样体积下, 方法检出限最高值为0.3 mg/m³, 0.5 m³ 采样体积下, 方法检出限最高值同样为0.3 mg/m³, 本标准选择采样体积为0.5 m³, 方法检出限为0.3 mg/m³, 测定下限为1.2 mg/m³。

5.2方法精密度汇总

5.2.1低浓度粉尘仪检定装置发尘测试

低浓度粉尘仪检定装置发尘测试方法精密度汇总数据见附表42。

附表42 实验室间标准物质测试相对标准偏差汇总表

单位: mg/m³

实验室号	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%
发尘浓度	3			20			40		
实验室1	2.67	0.11	4.03	23.67	1.83	7.72	43.95	1.68	3.81
实验室2	2.88	0.11	3.88	21.43	1.00	4.68	42.06	1.47	3.48
实验室3	3.24	0.06	1.86	21.09	0.87	4.11	44.68	1.60	3.59
实验室4	1.88	0.06	3.26	14.59	0.64	4.39	48.88	2.66	5.44
实验室5	2.83	0.24	8.47	22.08	1.99	9.03	47.36	2.45	5.17
实验室6	2.96	0.19	6.45	21.53	0.99	4.60	41.33	1.70	4.12
实验室7	3.80	0.19	4.90	22.35	2.69	12.04	46.23	2.25	4.86
实验室间平均值	2.89			20.96			44.93		

实验室间标准偏差	0.58	2.94	2.75
实验室间相对标准偏差 /%	20.13%	14.01%	6.13%
重复性限	0.46	4.81	6.11
再现性限	0.60	3.40	3.51

结论：7家验证实验室对浓度水平为3 mg/m³、20 mg/m³、40 mg/m³ 的模拟颗粒物样品与重量法同步进行测定：实验室内相对标准偏差分别为：1.9%~8.5%、4.1%~12%、3.5%~5.4%；实验室间相对标准偏差分别为：20%、14%、6.1%；重复性限分别为0.46 mg/m³、4.8 mg/m³、6.1 mg/m³；再现性限分别为0.60 mg/m³、3.4 mg/m³、3.5 mg/m³。

5.2.2实际样品测试

实际样品测试方法精密度汇总数据见附表43~45。

附表43 现场测试方法精密度试验结果（火电厂）

单位：mg/m³

验证仪器名称	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7
火力发电							
平均值 \bar{x}_i	0.80	0.78	0.41	0.40	0.31	0.79	0.92
标准偏差 S_i	0.28	0.15	0.06	0.08	0.04	0.05	0.18
相对标准偏差 RSD/%	35.13	19.48	15.90	19.57	12.25	6.95	19.62
7家实验室间平均值 \bar{X}	0.63						
实验室间标准偏差 S'	0.25						
实验室间相对标准偏差 RSD'/%	39.1						
重复性限	0.44						
再现性限	0.30						

附表44 现场测试方法精密度试验结果（水泥料堆仓库）

单位：mg/m³

验证仪器名称	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7
水泥料堆仓库							
平均值 \bar{x}	48.49	47.31	25.67	24.97	24.19	42.79	37.22
标准偏差 S	3.61	3.91	1.76	1.32	2.27	2.36	2.60
相对标准偏差 RSD/%	7.44	8.26	6.88	5.29	9.37	5.52	6.99

7家实验室间平均值 X	35.80
实验室间标准偏差 S'	10.80
实验室间相对标准偏差 RSD'/%	30.2
重复性限	8.13
再现性限	11.18

附表45 现场测试方法精密度试验结果（水泥窑尾）

单位：mg/m³

验证仪器名称	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7
水泥窑尾							
平均值 \bar{x}_i	0.65	0.44	0.35	0.49	0.28	0.19	0.56
标准偏差 S_i	0.19	0.07	0.05	0.07	0.08	0.04	0.11
相对标准偏差 RSD'/%	29.20	16.33	14.79	13.91	29.40	22.38	20.00
7家实验室间平均值 X	0.42						
实验室间标准偏差 S'	0.16						
实验室间相对标准偏差 RSD'/%	38.1						
重复性限	0.30						
再现性限	0.19						

结论：7家验证实验室对某火力发电总排放口、某水泥厂窑尾及堆料仓库排放口排放烟气中颗粒物浓度进行测定。燃煤锅炉烟气中颗粒物浓度为0.1 mg/m³ ~ 0.9 mg/m³、平均值0.6 mg/m³；水泥厂窑尾烟气中颗粒物浓度为0.2 mg/m³ ~ 0.7 mg/m³，平均颗粒物浓度为0.6 mg/m³；某水泥厂原料仓库收集塔烟气中颗粒物浓度为24.2 mg/m³ ~ 48.5 mg/m³，平均颗粒物浓度为35.8 mg/m³。

5.3方法正确度数据汇总

附表46 方法正确度验证汇总统计

实验室编号	3mg/m ³		20mg/m ³		40mg/m ³	
	平均值/ (mg/m ³)	相对误差 /%	平均值/ (mg/m ³)	相对误差 /%	平均值/ (mg/m ³)	相对误差 /%
实验室1	2.67	17.0	23.67	11.9	43.95	6.0
实验室2	2.88	10.4	21.43	1.3	42.06	1.5
实验室3	3.24	0.8	21.09	0.3	44.68	7.8
实验室4	2.85	2.7	23.32	7.3	41.30	6.3
实验室5	2.83	10.8	22.08	1.1	47.36	7.7

实验室6	2.96	6.4	21.53	1.4	41.33	6.0
实验室7	3.80	20.1	22.35	2.4	46.23	5.1
实验室间相对误差均值/%	9.7		3.7		5.8	
实验室间相对误差的标准偏差/%	7.1		4.3		2.1	
相对误差最终值/%	9.7±14.2		3.7±8.6		5.8±4.2	

结论：7家实验室对浓度为3 mg/m³、20 mg/m³、40 mg/m³颗粒物浓度水平的测试数据统计显示，相对误差分别为0.80%~20%、0.30%~12%、1.5%~7.8%；相对误差的最终值为9.7%±14.2%、3.7%±8.6%、5.8%±4.2%。

6方法验证结论

6.1方法检出限、测定下限

按照HJ168-2020的有关规定，7家实验室及编制组均使用空白滤膜在洁净的室内以标准规定程序连续测量7次，采样流量为30 L/min，7家实验室采样标干体积为1 m³/0.5 m³/0.3 m³，编制组采样标干体积为1 m³/0.5 m³/0.3 m³。计算平均值、标准偏差，按公式计算方法检出限。最终的方法检出限为所得数据的最高值。当采样体积为1 m³时，7家实验室得出的方法检出限为0.2 mg/m³，编制组为0.3 mg/m³；当采样体积为0.5 m³时，7家实验室得出的方法检出限为0.3 mg/m³，编制组为0.2 mg/m³；当采样体积为0.3 m³时，编制组得出的方法检出限为0.5 mg/m³。综上所述，根据HJ 168“只入不舍”的要求，最终确认方法检出限为当采样体积为0.5 m³时，检出限为0.3 mg/m³，测定下限为1.2 mg/m³。

6.2精密度

6.2.1低浓度粉尘仪检定装置发生测试

结论：7家验证实验室对浓度水平为3 mg/m³、20 mg/m³、40 mg/m³的模拟颗粒物样品与重量法同步进行测定：实验室内相对标准偏差分别为：1.9%~8.5%、4.1%~12%、3.5%~5.4%；实验室间相对标准偏差分别为：20%、14%、6.1%；重复性限分别为0.46 mg/m³、4.8 mg/m³、6.1 mg/m³；再现性限分别为0.60 mg/m³、3.4 mg/m³、3.5 mg/m³。

6.2.2实际样品测试

结论：7家验证实验室对某火力发电总排放口、某水泥厂窑尾及堆料仓库排放口排放烟气中颗粒物浓度进行测定。燃煤锅炉烟气中颗粒物浓度为0.1 mg/m³~0.9 mg/m³、平均值0.6 mg/m³；水泥厂窑尾烟气中颗粒物浓度为0.2 mg/m³~0.7 mg/m³，平均颗粒物浓度为0.6 mg/m³；某水泥厂原料仓库收集塔烟气中颗粒物浓度为24.2 mg/m³~48.5 mg/m³，平均颗粒物浓度为35.8 mg/m³。

6.3正确度

结论：7家实验室对浓度为3 mg/m³、20 mg/m³、40 mg/m³ 颗粒物浓度水平的测试数据统计显示，相对误差分别为0.80%~20%、0.30%~12%、1.5%~7.8%；相对误差的最终值为9.7%±14%、3.7%±8.6%、5.8%±4.2%。

7方法验证总结

- (1) 异常值的检验和处理按照 GB/T6379 标准进行。在统计分析时未发现异常值。
- (2) 相较于HJ 836的相对偏差波动范围5.3%~16%以及实验室间的相对偏差13%，本编制组认为该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项预期特征指标达到预期要求。