

环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子
连续自动监测系统校准规范
编制说明

2024 年 XX 月

《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测系统校准规范》编制说明

一、任务来源

根据国家市场监督管理总局办公厅“市监计量发[2023] 56 号文件《市场监管总局办公厅关于印发 2023 年国家计量技术规范项目制定、修改及宣贯计划的通知》要求，《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测系统校准规范》制定的项目列入 2023 年计划，归口单位为全国生态环境监管专用计量测试技术委员会。起草单位为中国环境监测总站、上海市环境监测中心、广东省广州市生态环境监测中心。

二、编制规范的目的和意义

深入打好污染防治攻坚战，基于颗粒物成因分析与来源解析强化多污染物协同控制和区域协同治理，是我国“十四五”期间大气环境监测与治理的核心任务，对颗粒物化学组分监测的时效性、测量可比性和测量溯源性提出了更高要求。水溶性离子作为细颗粒物中的主要成分，其监测结果的一致性与准确性直接关系到颗粒物的成因与来源分析，进而影响大气污染政策制定与执行。

随着颗粒物化学组分监测的发展，大气颗粒物水溶性离子的在线监测已在我国环境监测领域得到了广泛应用。根据国家“十四五”期间全国细颗粒物与臭氧协同控制监测网络能力建设方案，在全国 162 个城市共布设 172 个自动监测点位。各地方监测机构和科研院所也逐步开展水溶性离子的在线监测与研究。

现有的环境空气颗粒物水溶性离子连续自动监测系统，采用特有的采样装置把气体和颗粒物分别吸收到水相中，使其相互分离。然后通过配备有电导检测器的离子色谱对所得溶液进行分析，通常情况下可检测出 PM_{2.5} 气体中的 HCl, HNO₃, HNO₂, SO₂, NH₃ 或者颗粒物中的 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 的含量。

目前，国内尚无针对环境空气颗粒物水溶性离子连续自动监测系统的校准规范或检定规程，其计量溯源仅可依据离子色谱仪检定规程（JJG 823-2014）对其中的离子色谱检测模块进行检定校准。而环境空气颗粒物水溶性离子连续自动监测系统与传统的离子色谱仪相比，在采样、前处理、分离等环节存在显著差别，传统离子色谱仪的计量方法无法覆盖在线监测系统采样和前处理环节的计量性能评价，在线监测系统整体的量值溯源性尚无法得到保证。因此迫切需要建立环境空气颗粒物水溶性离子连续自动监测系统量值传递体系与技术规范，实现在线测量结果有效溯源，保障水溶性离子在线监测数据的准确性和一致性，支撑我国颗粒物化学组分监测网络的建设与运行。

三、编制原则和依据

3.1 本规范在制定中遵循以下基本原则：

a) 本规范编写格式应符合 JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1059-2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》等规范的规定。

b) 本规范与国家的节能政策、环境保护政策等相一致；

c) 本规范与已颁布实施的相关标准规范进行衔接；

d) 本规范规定的技术内容及要求科学、合理，具有适用性和可操作性。

3.2 本规范编写的依据：

在本技术要求编写过程中，参考了 JJF 823-2014《离子色谱仪检定规程》、HJ 1328-2023《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测技术规范》和 HJ 653-2021《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统系统要求及检测方法》等有关标准规范与技术规定。经查询国外主要标准组织及国家的相关标准，美国、英国等发达国家较早开展了环境空气颗粒物中水溶性离子的测定，但均为滤膜采样实验室分析的标准，未出台水溶性离子连续自动监测方法的相关标准。

目前国内关于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测系统的相关标准如表 1 所示。

表 1 国内相关标准

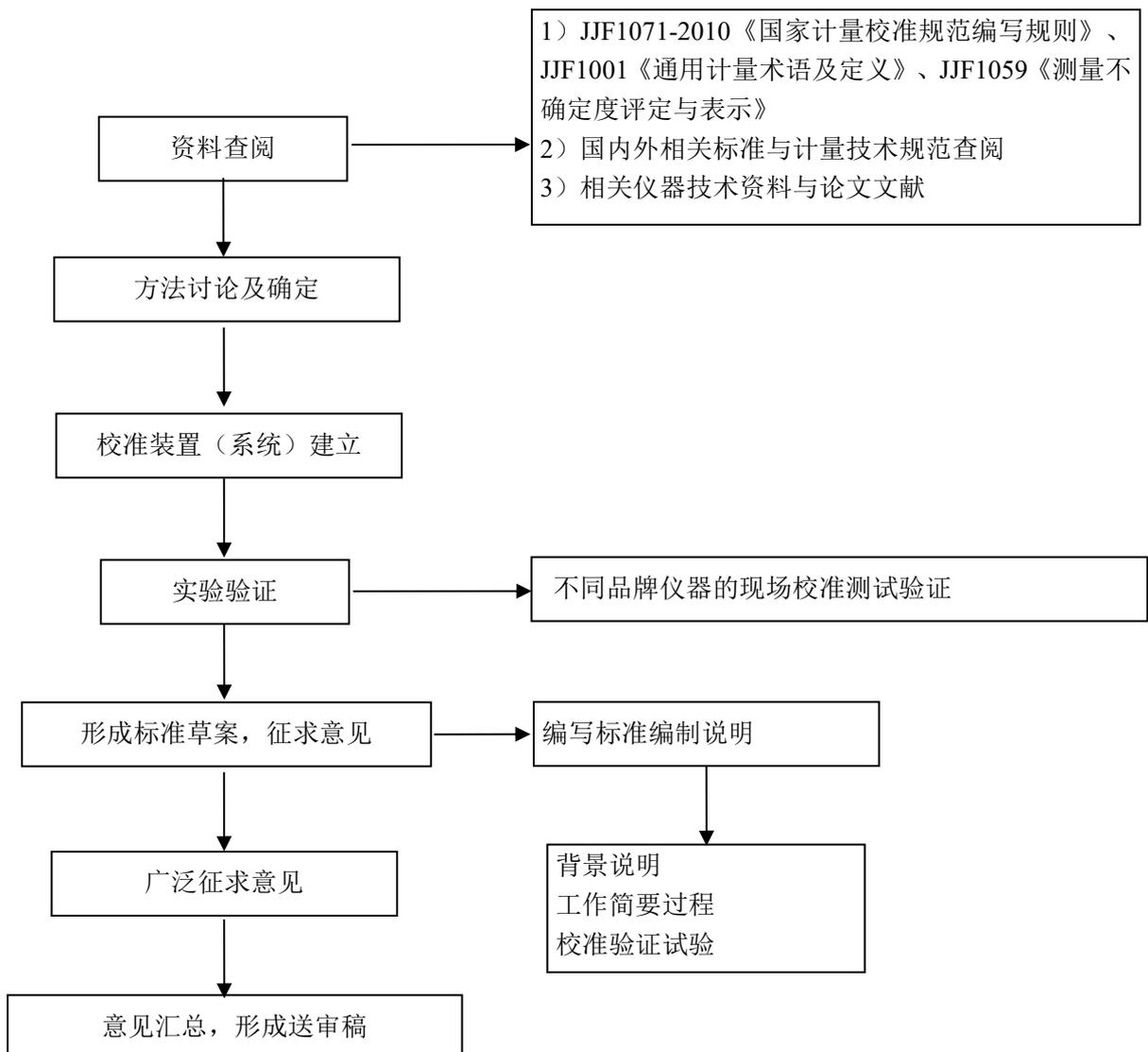
序号	标准名称	技术要求
1	JJG 823-2014 离子色谱仪 检定规程	流量设定值误差：±5%； 流量稳定性：≤3%； 柱温箱温度设定值允许误差：±2℃； 柱温箱温度稳定性：不大于 1℃/h； 整机性能定性重复性：不大于 1.5%；定量重复性：不大于 3%。
2	HJ 328-2023 环境空气颗粒物（PM _{2.5} ）中水溶性离子连续自动监测技术规范	平均流量相对误差：±5%； 流量相对标准偏差：≤2%； 平均流量示值误差：≤2%； 温度示值误差：±2℃； 大气压示值误差：±1 kPa； 校准曲线线性相关系数：r≥0.995；

		精密度： $\leq 5\%$ （中、高浓度相对标准偏差）， $\leq 10\%$ （低浓度）； 正确度相对误差： $\pm 5\%$ 。
--	--	---

由上述国内标准规范可以看出，对环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测系统技术要求主要集中在采样流量示值误差、大气压示值误差、采样温度示值误差、浓度示值误差等特性上。

四、工作过程

本规范 2023 年立项，全国生态环境监管计量技术委员会主持，分别在 2023 年 9 月和 2024 年 5 月，召开了规范开题论证会和项目调度会。并于 2024 年 5 月完成征求意见稿征求意见，根据反馈意见最终形成了本预审稿。本规范相关主要内容，均经过委员会相关主要专家研讨确定。起草单位本规范按计量技术规范制订的一般工作程序制订。具体流程见下图。



五、规范内容简介

五、规范内容

5.1 适用范围

本规范适用于测量范围为0-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (单一离子)的环境空气颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)中水溶性离子连续自动监测系统的校准规范。

5.1.1 技术路线

由于环境空气颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)中水溶性离子连续自动监测系统一般安装在现场点位,拆卸、送检较为困难。因此,本规范参考国内外相关经验,主要采用携带便携式颗粒物发生器、标准物质等工作计量器具至现场开展现场校准的技术路线。环境空气颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)中水溶性离子连续自动监测系统相对于实验室水溶性离子离线测试方法,最大的区别是前处理装置,自动采样后通过湿法吸收分离式,分离环境空气中的气体和颗粒物,并通过吸收液吸收。整个前处理装置吸收分离后采集到的颗粒物是测试水溶性离子的重要参数,增加捕集效率计量特性。本规范使用盐溶液原理颗粒物发生装置评价水溶性离子连续自动监测系统捕集效率。

5.1.2 方法原理

环境空气颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)中水溶性离子连续自动监测系统(以下简称监测系统)是基于离子色谱原理用于连续自动测量环境空气中水溶性离子的连续自动监测。监测的水溶性阴离子包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ,水溶性阳离子包括 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。监测系统由样品采集单元、样品分离吸收单元、样品收集单元、分析单元、数据处理单元、显示单元、淋洗液单元、废液收集单元组成,系统的工作原理为:样品采集单元将环境空气颗粒物进行切割分离并输送到样品分离吸收单元,样品分离吸收单元将环境空气中气体和颗粒物样品进行分离并被吸收液吸收后进入样品收集单元,分析单元将收集到的样品进行测量,数据处理单元将测量结果进行分析、计算、存储和传输,最后由显示单元显示测量结果。淋洗液单元具备淋洗液自动发生器或人工配制淋洗液,废液单元主要收集分离吸收单元、样品收集单元、分析单元产生的废液。

5.1.3 测量范围

本规范适用于连续自动测量环境空气中的空气动力学直径 $\leq 2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物水溶性离子质量浓度的系统。目前环境空气中水溶性离子 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 质量浓度值在(0~10) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,部分区域部分时间段能达到(0~20) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内; NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 质量浓度值在(0~30) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,部分区域部分时间段能达到(0~100)

ug/m³范围内。本规范测单一离子浓度在(0-200) μg/m³的环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 中水溶性离子连续自动监测系统。

5.2 计量特性

本规范要求的计量性能要求见表 2。

表 2 环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 水溶性离子连续自动监测系统技术要求

计量特性	技术要求
采样流量示值误差	± 3%
采样流量重复性	≤2%
环境温度示值误差	±2°C
环境大气压示值误差	±1kPa
采样时长	≥40 min, ≤60 min。
分析周期	≤60.0min
采样体积示值误差	± 5%
浓度示值误差	± 10%
NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Na ⁺ 和 NH ₄ ⁺ 的分离度	≥1.5
颗粒物捕集效率	≥70%

5.2.1 环境温度示值误差和环境大气压示值误差

环境温度示值误差和环境大气压示值误差的计量特性指标与 HJ 328 - 2023《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测技术规范》和 HJ 653-2021《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统系统要求及检测方法》指标要求保持一致，环境温度示值误差不超过±2℃，环境大气压示值误差不超过≤1kpa。

将标准温度计量置于被校监测系统温度传感器旁同一高度处，待标准温度计读数稳定后，分别读取并记录标准温度计 T_s 和被校监测系统显示温度值 T_m，计算环境温度示值误差。将标准气压计置于被校监测系统气压传感器旁同一高度处，分别读取并记录标准气压计压力值 P_s 和被校监测系统仪器显示压力值 P_m，计算环境大气压示值误差。

5.2.2 采样流量示值误差与采样流量重复性

环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测系统采样流量均为小流量（≤16.7L/min），不同设备采样流量有所不同，有3L/min、8L/min、16.7L/min。采样流量示值误差与采样流量重复性的计量特性指标与HJ 328 - 2023《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测技术规范》和 HJ 653-2021《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统系统要求及检测方法》指标要求保持一致，采样流量示值误差不超过±3%，采样流量重复性≤2%。

将流量标准装置与被校监测系统仪器采样口相连，开启仪器并进行采样，分别读取标准流量值和被校仪器流量示值3次，计算流量示值误差。使用流量标准装置测量被校系统工况流量，重复测量8次，分别读取流量标准装置的测量值，计算流量重复性。

5.2.3 颗粒物捕集效率

目前国内外在用的环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测系统的方法原理基本一致，均为湿法吸收分离式分析测试水溶性气体和颗粒物成分，但在分离吸收单元有所不同，有湿式平行板扩散管，有湿式同心圆管，且放置方式也有所不同，有水平放置，有垂直放置。气体或颗粒物被吸收进而被捕集到的捕集效率是影响水溶性离子浓度测量的重要因素。在 HJ 328 中明确要求气体/颗粒物捕集效率应≥98%，故在本规范中增加颗粒物捕集效率计量特性。

监测系统运行稳定后，使用颗粒物发生装置发生浓度为 10 ug/m³ 的氯化钾颗粒物气体，通过采样管通入监测系统。测量次数不少于 3 次，按照公式（10）分别计算氯离子和钾离子的颗粒物捕集效率。

通过对不同厂家仪器进行测试，结合实际情况，本规范规定颗粒物捕集效率不低于80%。

5.2.4 采样体积示值误差

环境空气颗粒物(PM_{2.5})中水溶性离子连续自动监测系统经过分离吸收单元捕集到颗粒物后经过定容后进入到分析单元测试，不同设备采样流量有所不同定容体积，主要有9ml和25ml两个体积，定容体积的准确度直接影响到监测系统分析测试的准确性。

采样开始后，将监测系统样品收集单元中的样品直接注入容量比较法标准其中，读取注入量，计量样品体积示值误差，样品测量一次。通过对不同厂家仪器进行测试，结合实际情况，本规范规定采样体积示值误差不超过±5%。

5.2.5 采样时长和分析周期

采样时长是影响环境空气颗粒物(PM_{2.5})中水溶性离子连续自动监测系统的一个因素，采样时间过短会导致水溶性离子质量浓度偏低的问题。

采样开始后，使用电子秒表开始计时，采样结束后结束计时，计算样品采集时长。正常监测状态下，第一次环境空气样品分析完成后开始计时，第二次环境空气样品分析完成后结束计时，计算分析周期。通过对不同厂家仪器进行测试，结合实际情况，本规范规定样品采样时长≥40 min，≤60 min，色谱分析周期≤60 min。

5.2.6 浓度示值误差

浓度示值误差的测量方式和测量浓度范围和 HJ 328 - 2023《环境空气颗粒物(PM_{2.5})中水溶性离子连续自动监测技术规范》保持一致。浓度示值误差测量方式：使用液体标准物质直接进入离子色谱中，测量离子色谱测量的准确性。浓度示值误差测量范围：Cl⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺的测量范围在(50~400) ug/L，NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺的测量范围在(200~2000) ug/L。

配制如表 2 低、中、高 3 个浓度点的标准溶液，待监测系统运行稳定后，采用手动进样方式，将标准溶液注入离子色谱系统，测量次数不少于 3 次，计算各度点的示值误差。

表 标准溶液浓度参考值

	目标离子	标准浓度 (ug/L)
低浓度	Cl ⁻ 、Na ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺	50
	NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、NH ₄ ⁺	200
中浓度	Cl ⁻ 、Na ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺	200

	NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、NH ₄ ⁺	1000
高浓度	Cl ⁻ 、Na ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺	400
	NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、NH ₄ ⁺	2000

结合实际情况，本规范规定样品不同浓度示值误差不超过±10%。

5.2.7 分离度

环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测系统，使用离子色谱测量环境颗粒物中的水溶性离子，分离度是影响离子色谱定量的重要因素，选择在高浓度溶液中较难分离的阳离子Na⁺和NH₄⁺分离度，及阴离子中较难分离的阴离子NO₃⁻和SO₄²⁻分离度评价离子色谱的分离能力。

配制高浓度点的标准溶液，待监测系统运行稳定后，采用手动进样方式，将标准溶液注入离子色谱系统，通过峰宽与保留时间按照公式（9）计算NO₃⁻和SO₄²⁻的分离度、Na⁺和NH₄⁺的分离度。

结合实际情况，本规范规定样品阳离子Na⁺和NH₄⁺分离度，阴离子NO₃⁻和SO₄²⁻分离度≥1.5。

5.3 测量标准及其他设备

5.3.1 液体标准物质的要求

测量浓度示值误差计量特性，使用水溶性离子的液体有证标准物质，浓度约为100 μg/mL，标准不确定度U_{rel}≤5%（k=2），适用于±10%的示值误差合格标准要求。

表1 液体标准物质要求

标准物质名称	浓度 (μg/mL)	相对扩展不确定度
钠单元素溶液标准物质	100	不大于 1%，k=2
钾单元素溶液标准物质	100	不大于 1%，k=2
镁单元素溶液标准物质	100	不大于 1%，k=2
钙单元素溶液标准物质	100	不大于 1%，k=2
铵根离子溶液标准物质	100	不大于 1%，k=2
氯根标准物质	100	不大于 1%，k=2
硝酸根标准物质	100	不大于 1%，k=2
硫酸根离子溶液标准物质	100	不大于 1%，k=2

5.3.2 颗粒物发生装置

测量颗粒物捕集效率计量特性，选用基于盐溶液原理可发生浓度高低可控、混合均匀的颗粒物发生装置，发生浓度为为 10 ug/m³ 的氯化钾颗粒物气体，通过采样管通入监测系统测试颗粒物捕集效率。

通过滤膜采样称重方法验证颗粒物发生装置发生准确性，质量浓度的最大允许误差不超过±7.5ug/m³（≤50 ug/m³）或±7%(>50ug/m³)；能够满足（0~20）L/min 的采样流量要求。具体实验数据如表 6 所示。

发生浓度（μg/m ³ ）	标准浓度（μg/m ³ ）	示值误差（%）	重复性（%）
2.00	1.89	-5.48	3.17
5.00	4.87	-2.55	1.79
10.00	9.69	-3.05	2.18
15.00	14.10	-6.01	1.98
20.00	19.39	-3.06	3.60
25.00	23.63	-5.48	1.41

表 6 盐溶液（氯化钾）单分散颗粒物发生器重量法溯源数

六、不确定度评价

按照JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》和JJF1059《测量不确定度评定与表示》相关要求，编写了附录B校准结果的不确定度评定示例（见校准规范）。