《固定污染源废气　颗粒物的测定　β射线法》

(征求意见稿)

编制说明

标准编制组

2019 年 3 月

目 录

1 项目背景.....1
1.1 任务来源.....1
1.2 工作过程.....1
2 标准制修订的必要性分析.....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问题.....3
3 国内外相关分析方法研究.....4
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....4
3.2 国内相关分析方法研究.....5
3.3 相关仪器方法原理研究.....6
4 标准制定的基本原则和技术路线.....7
4.1 标准制修订的基本原则.....7
4.2 标准制定的技术路线.....7
5 方法研究报告.....9
5.1 方法研究的目标.....9
5.2 适应范围.....9
5.3 规范性引用文件.....9
5.4 术语和定义.....10
5.5 方法原理.....10
5.6 试剂和材料.....11
5.7 仪器和设备.....11
5.8 样品.....14
5.9 结果计算与表示.....15
5.10 精密度和准确度.....15
5.11 质量保证和质量控制.....17
5.12 注意事项.....18
6 方法验证.....18
7 仪器性能测试.....21
附件：方法验证报告.....22

《固定污染源废气 颗粒物的测定 β射线法》
编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

颗粒物是我国重点控制的主要污染物之一，是大多数固定污染源必测的污染因子，现行的监测方法分析周期长，数据时效性不足，与日益增加的监测任务不匹配。《中华人民共和国大气污染防治法》、《大气污染防治行动计划》、《山东省大气污染防治规划（2013-2020年）》 、《2018 年全省生态环境监测监控工作重点》和《2018 年山东省生态环境监测方案》等相关文件均将颗粒物纳入管理要求。根据原国家环境保护部《关于加强地方环保标准工作的指导意见》（环发[2014]49 号）等文件规定，结合我省现行监测任务的现状，原山东省环境保护厅将《固定污染源废气 颗粒物的测定 β射线法》列入 2018 年山东省地方标准制修订项目名单，由山东省环境监测中心承担本标准的制订任务。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组

本项目任务下达后，我单位成立了标准编制组，编制组由多年从事固定污染源废气监测的技术人员等组成，明确了编制组成员的分工和职责。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

标准编制小组成立后，随即展开对管理规定、标准、文献等相关资料和情况的调研工作，主要有：国内外相关标准的查阅；国内外相关文献及研究成果；拟制订方法标准在国内使用情况；有关仪器设备的发展与应用情况。

（3）开题论证

在广泛调研、初步研究的基础上，结合国内环境监测站对此方法及相关仪器设备的使用情况及国内固定污染源废气监测的现实需求，初步确定了方法的主要技术内容和制定的技术路线，并编写了开题论证报告和标准草案。

2018 年 5 月 11 日，原山东省环保厅在组织召开了本标准的开题论证会。论证委员会听取了编制组标准开题论证报告和标准草案的内容介绍，经质询、讨论，形成的论证意见有：开题报告编制思路较清晰，技术路线总体可行。专家组同意《方法标准》开题报告通过审查，经适当修改完善后可作为下一步开展工作的依据。同时提出具体修改意见和建议：一、加强设备的调研分析，尽快完善确定方法的测试技术；二、完善方法研究实验方案，加强对实际样品的验证实验。

（4）开展具体研究工作，组织方法验证

按照开题论证会确定的研究内容和技术路线，编制组进一步开展了仪器设备调研分析，并进行了方法研究实验，确定了方法的测试技术，完善了标准草案的各项技术内容。选取四川省环境监测总站、济南市环境监测中心站、菏泽市环境监测站、德州市陵城区环境监测站、

山东省环境科学研究设计院环境检测中心、山东蓝城分析测试有限公司、青岛京诚检测科技有限公司 6 家环境监测机构和 1 家手工重量法验证单位作为本项目的方法验证实验室，筛选了青岛明华、青岛明德等 2 家厂家的β射线颗粒物测定仪以及传统重量法仪器分别作为实验仪器和参比仪器开展了方法研究及验证实验。

2019 年 1 月，编制组组织上述 6 家验证实验室对方法进行了现场验证实验。根据验证实验结果，编制完成了方法验证报告。

（5）编写标准征求意见稿和编制说明

在研究实验和验证实验的基础上，编制组不断补充和完善方法文本的各项技术内容，编制完成了标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 颗粒物的环境危害

颗粒物是指燃料和其他物质在燃烧、合成、分解以及各种物质在机械处理中所产生的悬浮于排放气体中的固体和液体颗粒状物质。颗粒物的产生分为自然源和人为源，人为源主要来自煤的燃烧、机动车排放和一些工业生产过程。有研究结果表明，空气动力学尺度大于 10 μm 的颗粒物，基本上被阻止于人的鼻腔；2 μm-10 μm 的颗粒，可进入人体咽喉，约 90 % 可进入并沉积于呼吸道的各个部位，10%可以到达肺的深处，并沉积于肺中；小于 2 μm 的颗粒，100%可以吸入肺泡中，其中 0.3 μm-2 μm 的粒子几乎全部沉积于肺部而不能呼出，进而进入人体血液循环。图中给出了可吸入颗粒物在人体肺泡处沉积比例，可见对人体危害最大的颗粒主要集中在 1 微米尺寸附近，而这尺寸段的颗粒却是最难清除的。

由于可吸入颗粒粒径小、比表面积大，因而其吸附性很强，容易成为空气中各种有毒物质的载体，特别是容易吸附多环芳烃、多环苯类和重金属及微量元素等，使得致癌、致畸、致变的发病率明显升高。2002 年美国纽约大学药学院的研究表明，烟尘等细颗粒物和肺、心脏病所导致的死亡有关，其所指的细颗粒物即为 $PM_{2.5}$，其主要来自化石燃料的燃烧，特别是以煤为燃料的火力发电站、以及上业机械和汽车。该研究对于长期生活于污染空气下易于诱发肺癌之说，已获得确定的证据。通过对 1982 年至 1998 年期间所得到的 50 万例数据分析表明：空气中的可吸入颗粒物每增加 10 μg/m^3，肺癌致死的危险就增加 8%，心脏病死亡率则增加 6%，总死亡率增加 4%，研究并没有发现死亡率和总悬浮物以及粗颗粒相关。

自上世纪 80 年代，随着对大气颗粒物研究的深入，人们认识到粒径在 10 μm 以下的颗粒物是对环境和人体健康危害最大的一类污染物，并且细颗粒的危害性比粗颗粒更加严重，因此各个国家对其制定的排放标准日趋严格。如美国国家环保局 EPA 所制订的环境空气质量标准对大气颗粒物的控制就经历了从 TSP 到 PM_{10} 到 $PM_{2.5}$ 的过程，首先在 1985 年将原始颗粒物指示物质由 TSP 项目修改为 PM_{10}，进而又于 1997 年在原有 PM_{10} 的标准上增加了 $PM_{2.5}$ 的排放标准，并且规定 $PM_{2.5}$ 的三年平均年浓度低于 15 μg/m^3，三年中平均 99%的 24h 浓度低于 65 μg/m^3，可以降低细颗粒物对人体健康、环境和气候等的危害；欧盟也于 1997 年提出了自己的 $PM_{2.5}$ 标准。我国也在 1996 年颁布的《环境空气质量标准》(GB 3095-1996) 中规定了 PM_{10} 的标准，并统一在空气质量日报中取消了 TSP 质量指数，采用 PM_{10} 指标。

可吸入颗粒物除对人体健康产生不良影响以外，还会对能见度、酸沉降、云和降水、大气的辐射平衡、平流层和对流层的化学反应等造成重要影响。如：大气中的颗粒物减弱了阳光对地面的辐射，影响了地面和大气系统能量收支，影响气候，包括降低地表温度，影响风速、风向等；空气中的金属氧化物，硫酸盐及氯化物粉尘颗粒对二氧化硫的具有催化氧化效果，是硫酸气溶胶的凝结核，它们可在一定的湿度环境下吸收空气中的 SO_2、SO_3 及 H_2SO_4 而生成较大的雾滴，形成散布于空气中的气溶胶，从而引起酸雨：城市中的汽车排放的尾气和空气中悬浮的颗粒物，在特定的光辐射条件下，可形成光化学烟雾污染，产生大量的二次气溶胶粒子，主要是爱根核态粒子(0.01=0.1 μm)和积聚模态粒子(0.1-2 μm)，尤其是积聚模态粒子，其消光系数最大，是光化学烟雾污染期大气能见度明显降低的主要原因。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

近期国家和我省相继颁布实施了严格的固定污染源排气中颗粒物排放标准限值，固定污染源颗粒物排放浓度是我国节能减排重点控制的污染物指标，我省部分地区执行特别地区排放限值标准，颗粒物特别排放限值为 20 mg/m^3；燃煤电厂超低排放升级改造完成后，颗粒物排放浓度限值要求为 10 mg/m^3，部分省市（包括我省）燃煤机组颗粒物排放浓度限值降至 5 mg/m^3。

《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)是原来测定固定污染源废气中颗粒物的基本方法，但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展开，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，GB/T 16157 越来越多的暴露出了在低浓度测试过程中数据准确度较差等问题。为此，我省 2014 年制定并发布实施了《山东省固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》（DB37/T 2537-2014）专门用于低浓度颗粒物（< 50 mg/m^3）的测定。环保部也发于 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）。

目前对烟囱排放颗粒物的例行监测还是采用重量法，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。此方法在采样前、后准备工作繁琐，对现场采样要求较高，不可避免的引入了人为误差。此方法无法在现场直接显示测量数据，数据的时效性较差，不利于应急预警监测和执法监测，降低了环境监管效能。因此，急需制定颗粒物现场监测分析方法，提高环境监管效能。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

2.3.1 现行环境监测分析方法标准的实施情况

目前，颗粒物监测分析方法有《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T16157-1996）、《锅炉烟尘测试方法》（GB5468-1991）和《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》（HJ 836-2017），这些方法是目前普遍采用的监测分析方法。

2.3.2 存在的问题

现行标准方法均是基于重量法，由于现场采样时间较长，且还要进行实验室分析，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，不适于现场快速测定。

特别是自“十三五”以来，国控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。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

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 mass concentration of particulate matter(dust) at low concentrations—Manual gravimetric method. (ISO12141-2002)。

译文：固定污染源排放——低浓度时颗粒物（尘）的质量浓度测量——手工重量方法

（2） Stationary source emissions—Manual determination of mass concentration of particulate matter(ISO9096-2003)。

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 6331-98 (Re-approvered 2005))。

译文：低浓度测定固定污染源排放的颗粒物浓度的试验方法（手工重量分析法）

（4） Determination of low level particulate matter emissions from Stationary Sources(USEPA method 5I)。

译文：固定污染源排放中低浓度颗粒物测定

（5） Determination of low range mass concentration of dust-Part1: Manual gravimetric method (BS EN 13284-1:2002)

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(JIS Z 8808-1995) 。

（7）译文：废气中尘浓度的测量方法

ANSI、ISO 以及 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 1.25-3.43 cm。

ANSI 方法规定了采集颗粒物到滤膜上质量最小比值，并应用空白滤膜和专业的称量技术，方法提出，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，从而提高测量准确度；

ISO 和 BS EN 方法使用了针对低浓度颗粒物的清洗及专业的称量方法，这个过程可以大大降低采样和分析过程中的误差；方法规定测量标准条件下烟气颗粒物质量浓度低于 50 mg/m^3 的情况。为使测试结果有效，取样时收集的颗粒物质量必须大于滤膜总体空白值的 5

倍，在这种情况下，通常使用大体积采样技术或延长采样时间。

USEPA 方法适用于测量颗粒物浓度小于 50 mg/m^3，该方法采用 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 35 g，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，使用两路采样结果的相对标准偏差，确保采样数据的高准确度。因此保证该方法准确度的关键环节是双采样装置、针对低浓度颗粒物的清洗和专业的称量过程。

采样之后颗粒物可能堆积于滤膜上游的采样设备，试验发现，当垃圾焚烧炉采集的气体颗粒物质量浓度约为 5 mg/m^3 时，滤膜上游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。

仪器法在国外主要应用于环境空气中颗粒物的监测，所涉及的主要方法标准如下：

Ambient air-Measurement of the mass of particulate matter on a filter medium-Beta-ray absorption method (ISO 10473:2000)，环境空气中颗粒物的测定—β射线吸收法。

Stationary source emissions-Determination of low range mass concentration of dust-Part 2: Automated measuring systems (BS EN 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。

Stationary source emissions-Quality assurance of automated measuring system (BS EN 14181:2004)，固定污染源废气—自动监测系统质量保证。

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)，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。

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）、《锅炉烟尘测试方法》（GB 5468）、《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》（HJ 836）及《固定污染源烟气排放监测系统技术要求及检测方法》（HJ/T 76）和《烟尘采样器技术条件》（HJ/T 48）。

（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/T 76 中测量烟尘颗粒物 CEMS 引用采用 GB/T 16157 对颗粒物测定要求。

（3）HJ/T 48 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 16157 基础上制定的专门适用于浓度<50 mg/m^3 以下的污染源废气的监测方法。

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 $PM_{2.5}$）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 $PM_{2.5}$）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的监测方法。

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

HJ 817 规定了环境空气中颗粒物（PM_{10} 和 $PM_{2.5}$）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。

其它省标准主要有河北省的《固定污染源废气 颗粒物的测定 β射线法》(DB 13/T 2376—2016)。

目前，β射线法和振荡天平法仪器普遍应用于国内环境空气和废气中颗粒物的在线测定中。国内手工颗粒物监测方法是《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T16157）和《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》（HJ 836），均为重量法。国家尚无便携式颗粒物监测分析方法，仅河北省等个别省市已发布相关便携式颗粒物监测方法标准。

3.3 相关仪器方法原理研究

目前，仪器法测定废气颗粒物浓度原理方法有光散射原理、震荡天平原理和β射线吸收原理等，已普遍应用于 CEMS 监测系统中。国内外也有相关成型的便携式仪器应用于污染源废气中颗粒物的现场监测工作中。

激光散射法原理是激光在通过含有颗粒物的气体时产生光散射，而散射光的变化与颗粒物的浓度成一定关系，通过测量散射光的强度并进行校准得到颗粒物的浓度。激光散射法在烟气颗粒物 CEMS 中得到广泛的应用，但水汽、颗粒物性质和形状、颜色等对数据影响较大；加热抽取式激光前散射测量方法用于超低排放颗粒物浓度监测，效果不错，但由于体积笨重不利携带，不太适合便携式移动测量。

TEOM 微量振荡天平法原理是在质量传感器内使用一个振荡空心锥形管，在其振荡端安装可更换的滤膜，振荡频率取决于锥形管特征和其质量。当采样气流通过滤膜，其中的颗粒物沉积在滤膜上，滤膜的质量变化导致振荡频率的变化，通过振荡频率变化计算出沉积在滤膜上颗粒物的质量，再根据流量、温度和压力计算出该时段颗粒物的质量浓度。德国威乐公司生产的便携式烟尘颗粒物浓度测试仪就是将振荡天平法的原理应用于测量固定源颗粒物浓度，但这款仪器在国外主要用于烧木质燃料的锅炉的测定，对燃煤锅炉垃圾焚烧等高温高湿的恶劣环境的应用有待验证，而且无法实现等速采样。

β射线吸收法采用烟道外过滤的方式，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，颗粒物被截留在烟道外测量装置内的滤膜上。用β射线照射滤膜，根据采样前后单位面积的滤膜上β射线能量衰减量得出滤膜上捕集的颗粒物量，与同时抽取的废气量，计算出颗粒物的浓度。

目前，β射线吸收法测定颗粒物已广泛应用于环境空气中 PM_{10}、 $PM_{2.5}$ 的监测，且技术已较为成熟。此方法原理不受粉尘粒子大小形状、颜色及粉尘粒子密度的影响，特点为检出限低，快速监测，直接读数，操作简便，耗材少，维护量小，可以有效降低人工误差。目前，国内已有成型的测定固定污染源废气中的颗粒物测定仪器在售。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准的制定依据《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 1.1-2009）、《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　分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）等的要求，参考国内外文献，考虑国内现有的监测机构的能力和实际情况，确保方法标准易于推广。标准制定基本原则如下：

（1）方法的检出限和测定范围满足环保标准和环保工作的要求；

（2）方法稳定可靠，满足各项方法特性指标的要求；

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制定的技术路线

本标准制定在参考国内外文献资料基础上，通过实验确定方法检出限、精密度和准确度等方法特性指标，完善质量保证和质量控制内容，并进行方法验证，保证方法的科学性、规范性和可操作性。本标准的制定技术路线见图 1。

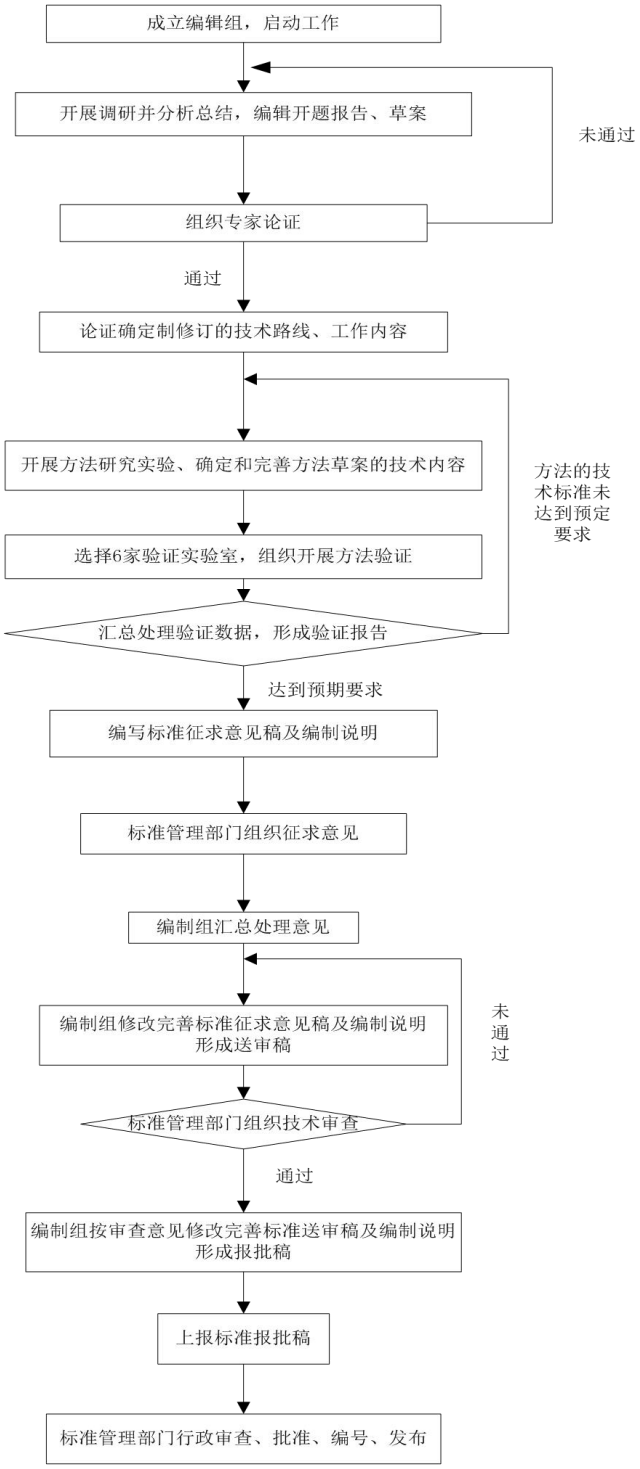


图 1　标准制定技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准研究的目标是制定测定固定污染源废气中颗粒物的β射线法。本标准制定过程中，严格按照开题论证确定的技术路线开展研究，达到了既定的目标。

为了便于标准的使用以及结果的计算与表示等，通过方法研究实验和方法验证实验，明确了本标准的方法检出限。

为了能够获得准确、可靠的监测数据，标准制定过程中加强质控技术研究，明确了质量保证和质量控制要求，规定了注意事项等。

5.2 适应范围

本标准规定了测定固定污染源废气中颗粒物的β射线法。

本标准适用于各类锅炉、工业窑炉及其它固定污染源废气中低浓度颗粒物（≤50 mg/m^3）的测定，当测定结果大于50 mg/m^3 时，表述为“> 50 mg/m^3”。

当采样体积为1 m^3（标干体积）时，方法检出限为0.1 mg/m^3。

说明：

根据 HJ 168 第 7.6 条的规定（适用范围中应说明该标准适用的环境监测要素，被分析对象名称以及分析方法），因此，本标准规定“本标准规定了测定固定污染源废气中颗粒物的β射线法”。

此部分内容的标题为“适用范围”，由于β射线穿过滤膜的衰减量不能超过总量的 75%，如果滤膜上截留的颗粒物量过多，会影响测量结果的准确度，所以本标准参照 HJ 836 的规定，在此部分规定：本标准适用于各类锅炉、工业窑炉及其它固定污染源废气中低浓度颗粒物（≤50 mg/m^3）的测定，当测定结果大于 50 mg/m^3 时，表述为“> 50 mg/m^3”。

根据 HJ 168 第 7.6 条的规定（适用范围中应说明被分析对象的检出限、测定下限和测定上限（必要时）或测定范围），因此，本标准根据方法验证的结果做出规定：“当采样体积为 1 m^3 时，方法检出限为 0.1 mg/m^3”。《固定污染源废气　低浓度颗粒物的测定　重量法》（HJ 836-2017）、《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》（HJ77.2—2008）、《环境空气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的测定 重量法》（HJ 618-2011）均未给出测定下限。尽管《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）规定测定下限为 4 倍检出限，但并不适用颗粒物。所以本标准未给出方法的测定下限。

5.3 规范性引用文件

GB/T 16157　固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 48　烟尘采样器技术条件

HJ/T 397　固定源废气监测技术规范

HJ 836　固定源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法

DB37/T XX-2019　固定污染源废气监测点位设置技术规范

说明：

依据制定后标准的主要技术内容以及正文中引用到的标准情况，在规范性引用文件中列明。

5.4 术语和定义

为了便于标准内容理解和使用，结合本标准内容，增加了“术语和定义”部分，具体包括：HJ 836 界定的术语和本标准给出的β射线、烟道外过滤。

说明：

HJ 836 中界定的颗粒物、标准状态下干废气、等速采样、采样平面等 4 个术语和定义适用于本标准。

为理解本方法的原理，本文参考《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 ^{14}C 等放射源。

GB 16157 和 HJ 836 的采样方式均采用烟道内过滤，本标准的采样方式与其不同，采用的是烟道外过滤，本标准参考《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，并将颗粒物截留在位于烟道外的过滤介质上的方法。

5.5 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射线能量衰减量得出滤膜上捕集的颗粒物质量，结合抽取的废气体积，计算出颗粒物的浓度。

说明：

USEPA 5I 以及 ISO12141 标准中，列举了便携式采样烟道内过滤和烟道外过滤两种方法，烟道内过滤对于样品的运输和实验室分析具有一定优势，烟道外过滤在克服过高的冷凝水对采样的影响方面具有一定优势。《火电厂烟气中细颗粒物（PM2.5)测试技术规范 重量法》（DL/T 1520-2016）采用了烟道外过滤采样的方法。由于β放射源具有一定体积，所以必须放置在烟道外，为减少人为操作，保证数据的准确性，将放射源与滤膜放置在一起，本标准采用烟道外过滤的方式。由于颗粒物在烟道内的不规则运动，等速采样依然是颗粒物采样必须遵循的采样原则。

本方法的核心原理是根据采样前后单位面积的滤膜上β射线能量衰减量得出滤膜上捕集的颗粒物量。

β射线衰减量与颗粒物的质量遵循以下吸收定律：

$$N = N_0 e^{-km}$$

式中：N——单位时间内通过滤膜的β射线量；

N_0——单位时间内发射的β射线量；

k——单位质量吸收系数，cm^2/mg；

m——颗粒物单位面积质量，mg/cm^2。

颗粒物质量经如下方法测得：

步骤 1：空白滤膜的测定

$$N_1=N_0\cdot e^{-km0}$$

式中：N_1——单位时间内通过空白滤膜的β射线量；

m_0——空白滤膜颗粒物单位面积质量，mg/cm^2。

步骤 2：颗粒物截留后滤膜的测定

$$N_2=N_0\cdot e^{-k(m0+\Delta m)}$$

式中：N_2——单位时间内通过颗粒物截留后滤膜的β射线量；

△m——截留在滤膜的颗粒物单位面积质量，mg/cm2。

合并公式（2）和（3）得：

$$N_1=N_2e^{k\Delta m} \quad 或 \quad \Delta m=\frac{1}{k}\ln\frac{[N_1]}{[N_2]}$$

5.6 试剂和材料

5.6.1 滤膜

选择玻璃纤维、石英等材质滤膜。滤膜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 μm 的标准粒子，滤膜的捕集效率应> 99.5%，对于直径为 0.6 μm 的标准粒子，滤膜的捕集效率应> 99.9%。

说明：

本部分参照《环境空气颗粒物（PM_{10} 和 $PM_{2.5}$）采样器技术要求及检测方法（试行）》（HJ 93-2003）对滤膜材质要求，对滤膜的捕集效率参照 HJ 836 中有关滤膜捕集效率的要求。

5.6.2 标准膜片

由聚碳酸酯等惰性材料制成，应避光存放。

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 10473:2000）和《环境空气 颗粒物的测定 β射线法》（征求意见稿）中的规定。

5.7 仪器和设备

5.7.1 废气中水份含量的测定装置

废气中水份含量测定装置应符合 HJ 836 中废气中水份含量测定装置的要求。

5.7.2 废气温度、压力、流速的测定装置

废气温度测定装置应符合 GB/T 16157 中废气温度测定装置的要求；废气压力、流速测定装置应符合 GB/T 16157 中废气压力、流速的测定装置的要求。

5.7.3 β射线颗粒物测定仪

5.7.3.1 采样装置的构成

颗粒物采样装置由组合式采样管、冷却和干燥系统、抽气泵单元和气体计量系统以及连接管线等组成。除组合式采样管由烟道外过滤的滤膜及固定装置代替烟道内过滤的滤筒及滤筒采样管外，采样装置其余均应符合 HJ/T 48 中采样装置的要求。

采样管应采用钛合金等耐腐蚀、耐热材料制造，应具有一定的强度和长度，并有刻度标志，以便在合适的点位上采样。采样管应具备全程加热功能，加热温度在 105±5℃。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 度角，前弯管表面应平滑，连接点应尽可能少。为避免静电对采样装置的影响，采样装置应配有接地线。

采样嘴应符合 HJ 836 中采样嘴的要求。

5.7.3.2 分析测量装置的构成

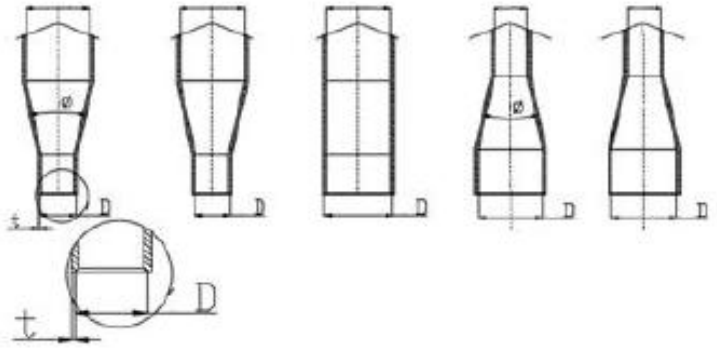
分析测量装置主要由 ^{14}C 等射线源、β射线探测器、滤膜传送控制装置、滤膜加热装置（加热温度 105±5℃）等组成。

说明：

依据 HJ 168，“仪器和设备”是标准的必备要素。

本标准废气中水份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 中相关的要求。HJ 836 提出了三种测定废气中水份含量的测定装置，分别为重量法、冷凝法和仪器法。废气中温度、压力和流速的测定装置要求均源自 GB/T 16157 中的规定。

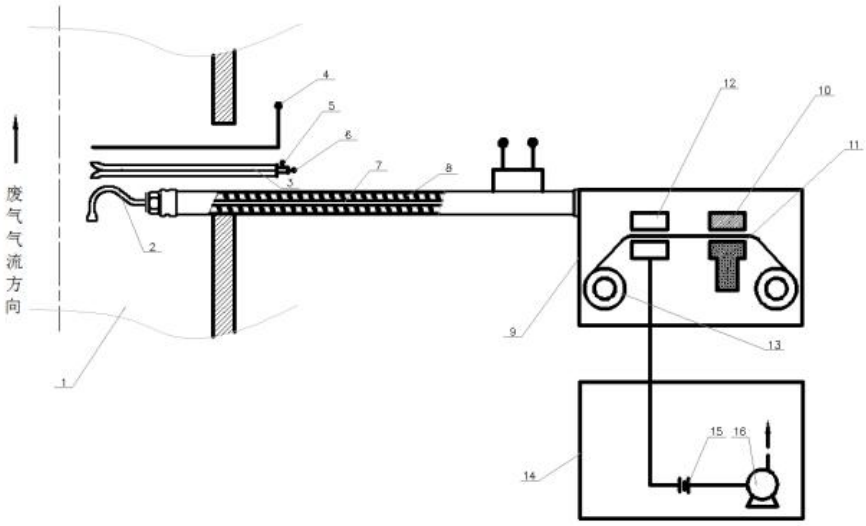
本标准采用烟道外过滤方式，故过滤介质位于烟道外。当烟气中出现液滴或水份含量处于饱和状态时，为防止水气在采样管上冷凝，致使部分颗粒物随冷凝水凝结在采样管壁上，同时为防止水滴和水气在滤膜上结露，干扰颗粒物采样，如滤膜破裂、颗粒物堆积增大阻力、颗粒物中可溶性盐类可能随水气被抽走等。本标准要求对采样管和滤膜进行加热，但加热温度过高容易造成颗粒物中的某些物质分解，影响测定结果的准确性，故本标准规定加热温度 105±5℃。采样管的材质和刻度等要求参考 HJ 836 规定，同时规定为避免静电对采样装置的影响，采样装置应配有接地线。由于采样了烟道外过滤方式，滤膜或滤筒不再设置在采样管的前端，这与 HJ 836 和 GB/T 16157 的要求不一致，但为保证气流匀速进入采样管且颗粒物不受损失，其前端弯管的要求仍要一致，并表面应平滑，连接点应尽可能少。编制组调研国内颗粒物采样仪器厂家，我国主要生产厂家采样嘴尺寸在 4-12mm 之间，同时参考了 ISO 12141 和 HJ 836 的规定，故本标准据此进行相应规定。采样嘴示意图见图 5-1。



注：采样嘴要求：t≤0.2mm，φ≤45°

图 5-1　采样嘴示意图

本标准同时列出了分析测量装置的构成。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。由于不同类型的β射线仪器测量装置其内部装置的构成不同。根据现有的环境空气中β射线仪器测量装置的构成，过滤方式有的采用单膜过滤方式，有的采用滤带方式；β放源有的采用单源测量，有的采用双源测量；测量通道有的采用采样和测量一个通道，有的是不在一个通道。本标准只列出了一种烟道外过滤采样测量装置示意图。具体见图 5-2。



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-分析测量装置；10-滤膜压紧装置；11-滤膜；
12-射线源；13-β射线探测器；14-滤膜传送控制装置；15-抽气装置；
16-冷却和干燥装置；17-流量计；18-抽气泵

图 5-2　烟道外过滤颗粒物采样测量装置示意图

5.8 样品

5.8.1 采样位置和采样孔

采样位置和采样孔的设置应符合 GB/T 16157、HJ/T 397、DB37/T XX-2019 等中有关规定。

5.8.2 采样准备

5.8.2.1 检查滤膜是否存在破损或其他异常情况，并安装在固定位置。图 1 中列举了一种颗粒物分析测量装置组成示意图。

5.8.2.2 按照 HJ/T 48 中流量准确度的要求对颗粒物采样装置瞬时流量和累计流量准确度进行校准。对于组合式采样管皮托管系数，应每年校准一次，当皮托管外形发生明显变化时，应及时维护校准或更换。

5.8.2.3 确定现场工况、采样点位和采样孔、采样平台、工作电源、照明及安全措施等符合监测要求。

5.8.2.4 准备监测所需其他仪器设备、防护设备及原始记录等。

5.8.3 样品采集和测定

5.8.3.1 根据现场实际测量的烟道尺寸，按 5.8.1 要求选择监测断 t 面，确定采样点数目。

5.8.3.2 记录现场基本情况，清理采样孔处积灰。

5.8.3.3 检查采样系统是否漏气，检漏应符合 GB/T 16157 中系统现场检漏的要求。

5.8.3.4 按照仪器说明书要求设置采样管及滤膜加热装置的加热温度并稳定仪器。

5.8.3.5 开始采样，采样步骤参见 GB/T 16157 中采样步骤的要求，或按照仪器的操作方法采用微电脑平行自动采样，采样过程中进入采样嘴气流速度与测点处的气流速度应基本相等，相对误差应控制在±10%范围内。

5.8.3.6 采样结束后，仪器自动测量并计算颗粒物浓度。

说明：

由于 GB/T 16157 制定时间较久，其要求与目前的污染源现场实际情况不相适应，为保证污染源废气监测点位设置规范性，我省专门制定了《固定污染源废气监测点位设置技术规范》（DB37/T XX-2019），其对采样位置和采样点进行了更详细的规定。

采样前应检查滤膜的完整性，这是保证能否采得代表性样品的前提，采用滤带传输方式的仪器，滤带不需要每次都进行安装，采样单膜采样的仪器，每次采样前应提前安装在固定位置。

参照 HJ 836 的规定，本标准规定采样前均应进行流量的校准，同时对皮托管的检查与校准进行了规定。

为保证采样的顺利进行了，本标准还规定了调查现场工况，设置采样孔、采样平台、工作电源等要求，同时还要准备好排气中水分测量装置等辅助测量装置及现场记录表格等。

样品采集的方式同 HJ 836 和 GB/T 16157 一致，每次采样前还要按照 GB/T 16157 的要

求进行检漏，保证采样的准确性。同时参照 HJ 836 和 GB/T 16157 的要求采样速度和气流速度误差应在±10%范围内。

本标准规定按照仪器说明书要求设置采样管及滤膜加热装置的加热温度并稳定仪器。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

颗粒物浓度按以下公式计算：

$$C_{nd} = \frac{m}{V_{nd}} \times 10^6$$

式中：C_{nd}——标准状态下干烟气中颗粒物浓度，mg/m³；

m——滤膜上捕集的颗粒物质量，g；

V_{nd}——标准状态下干采气体积，L。

5.9.2 结果表示

颗粒物的浓度结果应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 0.1 mg/m³；为规范结果表示，本标准规定：颗粒物浓度结果应到小数点后一位；同时，为实现对浓度较高监测结果进行统一、科学地表示，在范围里已明确当测定结果大于 50 mg/m³ 时，表述为“> 50 mg/m³”。

当浓度结果低于方法检出限时如何进行结果表示，应当按照环境监测报告制度的有关规定执行，此方法标准中无需规定。因此，本标准对浓度结果低于方法检出限时如何进行结果表示，不做规定。

5.10 精密度和准确度

通过组织 6 家验证实验室开展方法验证工作，得到了本方法的精密度和准确度。

5.10.1 精密度

6 家验证实验室对浓度水平为 3 mg/m³、25 mg/m³、40 mg/m³ 的颗粒物浓度尘源进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：6.0%～11.4%，4.2%～9.3%，2.8%～7.7%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.6%、2.7%、1.6%；

重复性限分别为：0.8 mg/m³、4.4 mg/m³、5.7 mg/m³；

再现性限分别为：0.8 mg/m³、4.5 mg/m³、5.7 mg/m³。

6 家验证实验室对某发电厂燃煤锅炉、某钢铁厂烧结机、某焦化厂焦炉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 0.3~0.8 mg/m³、平均值 0.6 mg/m³；钢铁厂

烧结机机头烟气中颗粒物浓度为 7.7~13.6 mg/m³，平均颗粒物浓度为 10.3 mg/m³；某焦化厂焦炉烟气中颗粒物浓度为 17.9~37.2 mg/m³，平均颗粒物浓度为 27.0 mg/m³。

实验室内相对标准偏差分别为：6.5%～22.0%、8.1%～14.8%、13.1%～21.0%；

实验室间相对标准偏差分别为：12.6%、2.4%、7.6%；

重复性限分别为：0.2 mg/m³、3.7 mg/m³、12.9 mg/m³；

再现性限分别为：0.3 mg/m³、3.7 mg/m³、16.9 mg/m³。

5.10.2 准确度

6家验证实验室对浓度水平为3 mg/m³，25 mg/m³，40 mg/m³的颗粒物尘源进行了测定：

相对误差分别为：-4.0%~-7.1%、-3.9%~4.1%、-1.4%~3.4%；

相对误差的最终值分别为：2.9±9.5%、0.8±5.9%、1.5±3.2%。

说明：

编制组在组织现场验证前，采用本标准规定的程序对方法检出限、精密度等进行了方法研究。

编制组按照HJ 168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，以3.143 倍标准偏差计算方法检出限，验证试验选取的采样流量为30 L/min，采样时间为30 min。检出限测试结果见表5-1。

表5-1 检出限测试结果表

平行样品编号	颗粒物浓度测定值（mg/m³）
1	0.05
2	0.04
3	0.02
4	0.03
5	0.01
6	0.01
7	0.02
平均值$\bar{x}$（mg/m³）	0.03
标准偏差S（mg/m³）	0.02
t值	3.143
检出限（mg/m³）	0.05

编制组模拟发烟用重量法仪器进行验证，分别用16.7 L/min和30 L/min流量进行采样30min。测试结果见表5-2和表5-3。

表5-2　流量为16.7 L/min时实验数据

测定次数	β射线法浓度（mg/m³）	重量法浓度（mg/m³）	相对误差 %
1	3.0	3.4	-11.8
2	3.1	3.3	-6.1
3	3.1	3.2	-3.1
4	3.6	3.3	9.1
5	3.4	3.2	6.2
平均值 $\bar{\chi}$	3.2	3.3	--
标准偏差S	0.3	0.1	--
相对标准偏差RSD	7.8	2.6	--

表5-3　流量为30 L/min时实验数据

测定次数	β射线法浓度（mg/m³）	重量法浓度（mg/m³）	相对误差 %
1	6.1	6.3	-3.2
2	5.1	5.5	-7.3
3	4.9	5.4	-9.3
4	5.8	6.1	-4.9
5	5.7	5.8	-1.7
平均值 $\bar{\chi}$	5.5	5.8	
标准偏差 S	0.5	0.4	
相对标准偏差 RSD	9.1	6.6	

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 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。

5.11.2 在现场条件允许的前提下，尽可能选取入口直径大的采样嘴。

5.11.3 样品采集时应保证每个样品的采样时间不少于 30 min，或采样体积不小于 1 m^3。

5.11.4 应保证采样后截留在滤膜上的颗粒物全部在β射线的照射范围之内；测试前后β射线穿过滤膜的能量衰减量不应超过总量的 75%。

5.11.5 每次测试前应使用标准膜片对仪器进行检查，检查结果与标准膜片的标称值误差应在±5%范围内。否则，应及时对仪器进行校准维护。

说明：

本标准给出了保证测量结果准确性的质量保证和质量控制措施。

现场采样的质控措施按照 HJ 397 的要求执行，这和 HJ 836 的规定一致。

在保证数据准确性的前提下，为缩短采样时间，可尽量选取较大直径的采样嘴。

采样时间是保证采集颗粒物样品的时间代表性，颗粒物量是保证称量的准确性。当排气中颗粒物浓度低时，需要通过延长采样时间或在规定的时间内增大采样体积获得足够质量的颗粒物。本标准规定：样品采集时应保证每个样品的采样时间不少于 30 min，或采样体积不小于 1 m^3。

ISO 10473-2000 中规定，应尽可能多的采集滤膜上颗粒物的质量，但β射线穿过滤膜的衰减量不能超过总量的 75%。本标准引用了这个规定。

为保证数据的准确性，每次采样前均应用标准膜片对仪器进行检查校准，检查结果与标准膜片的标称值误差应在±5%范围内。否则，应及时对仪器进行校准维护。

5.12 注意事项

应定期检查标准膜片，如发现膜片表面附有灰尘等，应用无水乙醇清洗膜片表面；如膜片表面出现破损、变色等，应及时更换标准膜片。

说明：

本标准列出了测试过程的注意事项。

标准膜片保存不当时，表面会附有灰尘，影响测定结果的准确性。标准膜片出现破损、变色等情况时会影响测定结果，所以要定期检查标准膜片，当出现上述情况时要及时更换。

6 方法验证

6.1 验证方案的制定工作

2016年3月，编制组按照开题论证会专家提出的意见和建议，依据HJ 168的要求，编制完成方法验证实验方案，并组织验证实验室开展方法验证实验。

6.2 方法验证方案内容

6.2.1 实验内容

（1）确定方法的检出限及测定下限

（2）确定方法精密度

（3）确定方法准确度

（4）与标准方法进行数据比对

6.2.2 试剂和材料

（1）标准样品

选用山东省计量研究院颗粒物浓度发生装置发生颗粒物浓度。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实时验证（且重量法和仪器法采样时长一致），最终选取验证浓度与发生浓度在误差±10%范围内发生的浓度，作为标准颗粒物浓度。

（2）实际样品

选择对某发电厂燃煤锅炉、某钢铁厂烧结机、某焦化厂焦炉排放烟气中颗粒物浓度进行同步测定。

6.2.3 验证实验室及人员要求

选取 6 家验证实验室参与方法验证，分别为：四川省环境监测总站、济南市环境监测中心站、菏泽市环境监测站、德州市陵城区环境监测站、山东省环境保护科学研究设计院环境检测中心、山东蓝城分析测试有限公司，青岛京诚检测科技有限公司1家手工重量法验证单位。参加方法验证的实验人员均符合HJ 373规定。

6.2.4 检出限验证实验方案

按照HJ 168的有关规定，各验证实验室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，以3.143 倍标准偏差计算方法检出限，验证试验选取的采样流量为30 L/min，采样时间为30 min。

计算平均值、标准偏差、相对标准偏差及检出限等各项参数。最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

6.2.5 精密度的验证实验方案

按照HJ 168的有关规定，对标准尘源和实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

标准尘源测定：各验证实验室对低、中、高3个不同浓度水平的颗粒物标准尘源（3 mg/m^3、25 mg/m^3、40 mg/m^3）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：各验证实验室对低、中、高3个不同浓度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。

编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限r和再现性限R。

6.2.6 准确度的验证实验方案

按照HJ 168的有关规定，各验证实验室对低、中、高3个不同浓度水平的颗粒物标准尘源（3 mg/m^3、25 mg/m^3、40 mg/m^3）进行测定，每个验证实验室按全程序平行测定6次，分别计算不同浓度水平标准尘源的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

6.3 方法验证过程

6.3.1 仪器使用情况

表 1　使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
四川省环境监测总站	颗粒物浓度测试仪	MY0001181220	正常
济南市环境监测中心站	颗粒物浓度测试仪	MY0002181220	正常
菏泽市环境监测站	颗粒物浓度测试仪	MY0003181220	正常
德州市陵城区环境监测站	颗粒物浓度测试仪	MY0004181220	正常
山东省环境保护科学研究设计院环境检测中心	颗粒物浓度测试仪	MD0001181220	正常
山东蓝城分析测试有限公司	颗粒物浓度测试仪	MD0002198220	正常
青岛京诚检测科技有限公司	微电脑颗粒物采样装置		正常

6.3.2 方法检出限实验

按照实验方案，6家验证实验室按照HJ 168的有关规定，对洁净空气进行了7次平行测定。

颗粒物检出限为0.06 mg/m^3～0.1 mg/m^3。

本标准规定颗粒物的检出限为0.1 mg/m^3。

6.3.4 方法精密度实验

（1）标准尘源测定

6家验证实验室对浓度水平为3mg/m^3，25mg/m^3，40mg/m^{3}的颗粒物标准尘源进行测定，每个样品测定6次。

测定结果：

实验室内相对标准偏差分别为：6.0%～11.4%，4.2%～9.3%，2.8%～7.7%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.6%、2.7%、1.6%；

重复性限分别为：0.8 mg/m^3、4.4 mg/m^3、5.7 mg/m^3；

再现性限分别为：0.8 mg/m^3、4.5 mg/m^3、5.7 mg/m^3。

（2）实际样品测定

6 家验证实验室对某发电厂燃煤锅炉、某钢铁厂烧结机、某焦化厂焦炉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 0.3~0.8 mg/m^3、平均值 0.6 mg/m^3；钢铁厂烧结机机头烟气中颗粒物浓度为 7.7~13.6 mg/m^3，平均颗粒物浓度为 10.3 mg/m^3；某焦化厂焦炉烟气中颗粒物浓度为 17.9~37.2 mg/m^3，平均颗粒物浓度为 27.0 mg/m^3。

实验室内相对标准偏差分别为：6.5%～22.0%、8.1%～14.8%、13.1%～21.0%；

实验室间相对标准偏差分别为：12.6%、2.4%、7.6%；

重复性限分别为：0.2 mg/m^3、3.7 mg/m^3、12.9 mg/m^3；

再现性限分别为：0.2 mg/m^3、3.7 mg/m^3、16.9 mg/m^3。

6.3.5 方法准确度实验

6家验证实验室对浓度水平为3 mg/m³，25 mg/m³，40 mg/m³的颗粒物标准尘源进行了测定：

相对误差分别为：-4.0%~-7.1%、-3.9%~4.1%、-1.4%~3.4%；

相对误差的最终值为：2.9±9.5%、0.8±5.9%、1.5±3.2%。

6.3.6 与重量法比对结果

编制组用重量法与本方法对某发电厂燃煤锅炉、某水泥厂回转窑、某钢铁厂烧结机机头排放烟气中颗粒物浓度进行了同时测定，测量结果无显著性差异。比对结果见附件验证报告。

6.4 方法验证报告

详见附件。

7 仪器性能测试

2018 年 5 月，中国计量科学研究院对β射线法仪器进行了性能测试，出具报告编号为 NMcl2018-1235，测试依据参照了《$PM_{2.5}$质量浓度测量仪校准规范》（JJF 1659-2017），使用 ISO A2 标准尘源。测试结果见表 7。

表 7 β射线法仪器测试结果表

<table>
<tr><td>流量示值误差</td><td colspan="3">-3.6%</td></tr>
<tr><td>流量重复性</td><td colspan="3">0.9%</td></tr>
<tr><td>流量稳定性</td><td colspan="3">1.2%</td></tr>
<tr><td>计时示值误差</td><td colspan="3">0.2 s</td></tr>
<tr><td>温度示值误差</td><td colspan="3">0.5℃</td></tr>
<tr><td>大气压示值误差</td><td colspan="3">-0.16 kPa</td></tr>
<tr><td rowspan="5">浓度示值误差</td><td>平均浓度 mg/m³</td><td>示值浓度 mg/m³</td><td>U k=2</td></tr>
<tr><td>1.10</td><td>-0.10</td><td>9.6%</td></tr>
<tr><td>3.30</td><td>-0.04</td><td>9.6%</td></tr>
<tr><td>4.93</td><td>-0.43</td><td>9.6%</td></tr>
<tr><td>11.65</td><td>-0.88</td><td>9.6%</td></tr>
</table>

附件：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 颗粒物的测定 β射线法

项目主编单位：山东省环境监测中心

验证单位：_____

项目负责人及职称：_____

通讯地址：_____电话：_____

报告编写人及职称：_____

报告日期：____2019____年__2__月_____日

1 方法验证方案

1.1 实验基本情况

（1）实验内容

① 确定方法的检出限

② 确定方法精密度

③ 确定方法准确度

（2）颗粒物

① 实验室颗粒物发生器

选用山东省计量研究院颗粒物浓度发生装置发生颗粒物浓度。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实时验证（且重量法和仪器法采样时长一致），最终选取验证浓度与发生浓度在误差±10%范围内发生的浓度，作为标准颗粒物浓度。调节设备发生颗粒物浓度为：3mg/m³，25mg/m³，40mg/m³。

②现场颗粒物选取

选择电厂、水泥厂、钢铁厂、焦化厂为典型排放源，测定排放颗粒物。

选取某发电厂 1#燃煤锅炉机组湿式静电除尘器出口及入口、某钢铁厂 180m^{2}烧结机机头排气筒、某水泥厂回转窑窑尾排气筒、某焦化厂排气筒出口等典型排污口进行实际样品测试。

（3）验证实验室

选取 6 家实验室进行验证，其中实验室 1 为四川省环境监测总站，实验室 2 为济南市环境监测中心站，实验室 3 为菏泽市环境监测站，实验室 4 为德州市陵城区环境监测站，实验室 5 为山东省环境保护科学研究设计院环境检测中心，实验室 6 山东蓝城分析测试有限公司。青岛京诚检测科技有限公司为手工重量法验证实验室。

1.2 方法验证方案

依据《环境监测分析方法标准修订技术导则》（HJ 168-2010）的原则，结合固定污染源颗粒物监测实际情况，先后组织 6 家有资质的实验室进行验证。验证工作主要内容包括检出限、方法精密度以及准确度。

验证设备选用青岛明华电子仪器有限公司 MH3300 型烟气颗粒物浓度测定仪和青岛明德环保仪器有限公司的 MD1080 烟尘直读仪各 3 台。实验室验证测试地点：山东省计量科学研究院。现场验证地点为：某发电厂 1#燃煤锅炉机组湿式静电除尘器出口及入口、某钢铁厂 180m^{2}烧结机机头排气筒、某水泥厂回转窑窑尾排气筒、某焦化厂排气筒出口。

1.2.1 检出限验证实验方案

按照HJ 168的有关规定，各验证实验室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，以3.143 倍标准偏差计算方法检出限，验证试验选取的采样流量为30 L/min，采样时间为30 min。

计算平均值、标准偏差、相对标准偏差及检出限等各项参数。最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

1.2.2 精密度的验证实验方案

实验室颗粒物发生装置发生浓度测定：2018 年 12 月 24 日至 29 日，在山东省计量院颗

粒物浓度发生装置实验室，调节设备发生颗粒物浓度为 3mg/m³，25mg/m³，40mg/m³。每个浓度档每家实验室各做 6 组数据共 36 组数据，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。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R。

现场颗粒物浓度测定：选取某发电厂 1#燃煤锅炉机组湿式静电除尘器出口及入口、某钢铁厂 180m² 烧结机机头排气筒、某水泥厂回转窑窑尾排气筒、某焦化厂排气筒出口等典型排污口，于 2019 年 1 月 16 日至 20 日期间进行实际样品测试，每个实验烟道选取对称点位共进行 36 组实验，同步进行重量法采样，计算相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R。

1.2.3 准确度的验证实验方案

在山东省计量科学研究院颗粒物浓度发生装置实验室，调节设备发生颗粒物浓度 3mg/m³，25mg/m³，40mg/m³。每个浓度档每家实验室各做 6 组数据共 36 组数据，计算平均值和准确度。

1.2.4 与重量法比对

选取某电厂 1 号炉湿电出口、某水泥厂排放口等典型排污口进行实际样品测试，同时进行重量法测量，将β射线法与重量法进行比对。

2 验证实验室基本情况

2.1 实验室及参与人员情况

表 1 参加验证的人员情况

姓名	性别	职务或职称	单位
王宇星	男	副主任	四川省环境监测总站
毛本中	男	工程师	四川省环境监测总站
张守申	男	工程师	济南市环境监测中心站
韩军	男	副高	菏泽市环境监测站
贾文忠	男	副高	菏泽市环境监测站
王赈	男	副主任	德州市陵城区环境监测站
罗明涛	男	副主任	德州市陵城区环境监测站
高鑫	男	副主任	山东省环境保护科学研究设计院环境检测中心
王凯	男	职员	
朱凯	男	工程师	山东蓝城分析测试有限公司
刘晓	男	工程师	山东蓝城分析测试有限公司
李海波	男	工程师	青岛京诚检测科技有限公司
常进荣	男	工程师	青岛京诚检测科技有限公司

2.2 仪器使用情况

表2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
四川省环境监测总站	颗粒物浓度测试仪	MH3300	正常
济南市环境监测中心站	颗粒物浓度测试仪	MH3300	正常
菏泽市环境监测站	颗粒物浓度测试仪	MH3300	正常
德州市陵城区环境监测站	颗粒物浓度测试仪	MD1080	正常
山东省环境保护科学研究设计院环境检测中心	颗粒物浓度测试仪	MD1080	正常
山东蓝城分析测试有限公司	颗粒物浓度测试仪	MD1080	正常
青岛京诚检测科技有限公司	微电脑颗粒物采样装置	YQ3000C	正常

3 方法检出限测试数据

表3-1 方法检出限数据表（实验室1）

平行样品编号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）	备注
测定结果（mg/m³）	1	0.02	
	2	0.01	
	3	0.03	
	4	0.07	
	5	0.03	
	6	0.01	
	7	0.01	
平均值 $\overline{\chi}$（mg/m³）		0.03	
标准偏差 S（mg/m³）		0.02	
t 值		3.14	
检出限（mg/m³）		0.07	
测定下限（mg/m³）		0.28	

表3-2 方法检出限测试数据表（实验室2）

平行样品编号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）	备注
测定结果（mg/m³）	1	0.01	
	2	0.02	
	3	0.04	
	4	0.06	
	5	0.04	
	6	0.05	
	7	0.05	
平均值 $\bar{\chi}$（mg/m³）		0.04	
标准偏差 S（mg/m³）		0.02	
t 值		3.143	
检出限（mg/m³）		0.06	
测定下限（mg/m³）		0.22	

表3-3 方法检出限试数据表（实验室3）

平行样品编号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）	备注
测定结果（mg/m³）	1	0.04	
	2	0.06	
	3	0.08	
	4	0.04	
	5	0.05	
	6	0.08	
	7	0.02	
平均值 $\bar{\chi}$（mg/m³）		0.05	
标准偏差 S（mg/m³）		0.02	
t 值		3.143	
检出限（mg/m³）		0.07	
测定下限（mg/m³）		0.30	

表3-4 方法检出限测试数据表（实验室4）

平行样品编号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）	备注
测定结果（mg/m³）	1	0.01	
	2	0.03	
	3	0.04	
	4	0.06	
	5	0.09	
	6	0.08	
	7	0.01	
平均值$\overline{\chi}$（mg/m³）		0.05	
标准偏差 S（mg/m³）		0.03	
t 值		3.143	
检出限（mg/m³）		0.10	
测定下限（mg/m³）		0.39	

表3-5 方法检出限测试数据表（实验室5）

平行样品编号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）	备注
测定结果（mg/m³）	1	0.02	
	2	0.01	
	3	0.01	
	4	0.03	
	5	0.06	
	6	0.01	
	7	0.03	
平均值$\overline{\chi}$（mg/m³）		0.02	
标准偏差 S（mg/m³）		0.02	
t 值		3.143	
检出限（mg/m³）		0.06	
测定下限（mg/m³）		0.26	

表3-6 方法检出限测试数据表（实验室6）

平行样品编号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）	备注
测定结果（mg/m³）	1	0.04	
	2	0.04	
	3	0.02	
	4	0.06	
	5	0.01	
	6	0.01	
	7	0.08	
平均值 $\overline{\chi}$（mg/m³）		0.04	
标准偏差 S（mg/m³）		0.03	
t 值		3.143	
检出限（mg/m³）		0.08	
测定下限（mg/m³）		0.34	

4 方法精密度测试数据

4.1 实验室颗粒物发生器发生浓度测试

在山东省计量院颗粒物浓度发生装置实验室，调节设备发生颗粒物浓度为 3mg/m³，25mg/m³，40mg/m³。

表4-1 精密度测试数据（实验室1）

平行号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）			备注
		3mg/m³	25mg/m³	40mg/m³	
测定结果（mg/m³）	1	2.8	24.5	43.3	
	2	3.5	25.3	37.3	
	3	3.3	26.7	40.2	
	4	3.2	27.0	39.4	
	5	3.1	23.8	45.7	
	6	3.3	26.8	38.7	
平均值 $\overline{\chi}$		3.2	25.7	40.8	
标准偏差 S		0.2	1.3	3.1	
相对标准偏差 RSD		7.2	5.2	7.7	

表4-2 精密度测试数据（实验室2）

平行号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）			备注
		3mg/m³	25mg/m³	40mg/m³	
测定结果（mg/m³）	1	2.9	25.8	43.2	
	2	2.8	27.6	39.7	
	3	3.3	25.9	42.8	
	4	3.2	24.2	39.4	
	5	3.5	26.6	43.3	
	6	3.1	26.1	39.8	
平均值 $\overline{\chi}$		3.1	26.0	41.4	
标准偏差 S		0.3	1.1	1.9	
相对标准偏差 RSD		8.0	4.2	4.6	

表4-3 精密度测试数据（实验室3）

平行号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）			备注
		3mg/m³	25mg/m³	40mg/m³	
测定结果（mg/m³）	1	2.8	24.4	39.4	
	2	2.9	26.9	40.6	
	3	2.7	26.3	41.7	
	4	2.8	23.8	42.0	
	5	3.2	24.7	39.0	
	6	3.0	24.6	40.7	
平均值 $\overline{\chi}$		2.9	25.1	40.5	
标准偏差 S		0.2	1.2	1.2	
相对标准偏差 RSD		6.2	4.7	3.0	

表4-4 精密度测试数据（实验室4）

平行号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）			备注
		3mg/m³	25mg/m³	40mg/m³	
测定结果（mg/m³）	1	3.0	23.9	41.2	
	2	3.5	28.0	43.0	
	3	3.1	27.0	42.6	
	4	3.2	24.8	39.5	
	5	3.3	21.4	40.1	
	6	3.1	25.0	39.1	
平均值 $\overline{\chi}$		3.2	25.0	41.0	
标准偏差 S		0.2	2.3	1.6	
相对标准偏差 RSD		6.0	9.3	4.0	

表4-5 精密度测试数据（实验室5）

平行号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）			备注
		3mg/m³	25mg/m³	40mg/m³	
测定结果（mg/m³）	1	2.9	23.9	38.2	
	2	2.9	26.5	41.9	
	3	2.8	26.1	45.0	
	4	3.6	21.8	39.0	
	5	3.5	22.9	39.7	
	6	3.3	23.0	39.7	
平均值 $\overline{\chi}$		3.2	24.0	40.6	
标准偏差 S		0.4	1.9	2.5	
相对标准偏差 RSD		11.4	7.8	6.1	

表4-6 精密度测试数据（实验室6）

平行号		颗粒物浓度测定值（mg/m³）			备注
		3mg/m³	25mg/m³	40mg/m³	
测定结果（mg/m³）	1	2.6	25.4	37.9	
	2	2.7	26.0	39.6	
	3	2.9	27.0	41.3	
	4	3.0	24.3	39.5	
	5	3.4	26.2	39.5	
	6	3.1	23.3	39.0	
平均值 $\overline{\chi}$		2.9	25.4	39.4	
标准偏差 S		0.3	1.3	1.1	
相对标准偏差 RSD		9.8	5.3	2.8	

4.2 现场颗粒物浓度测试

选取 1#燃煤锅炉机组湿式静电除尘器出口及入口、某水泥厂回转窑窑尾排气筒、某钢铁厂 180m² 烧结机机头排气筒、某焦化厂排气筒出口等典型排污口进行实际样品测试。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R。

表4-7　6家实验室精密度测试数据（某电厂1号炉湿电出口）

实验室号	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
平行号	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³
1	0.5	0.6	0.8	0.6	0.4	0.5
2	0.7	0.6	0.6	0.5	0.4	0.7
3	0.7	0.5	0.6	0.6	0.3	0.8
4	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6
5	0.4	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6
6	0.6	0.5	0.5	0.7	0.5	0.8
平均值 $\overline{\chi}$	0.5	0.5	0.6	0.6	0.4	0.7
标准偏差 S	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
相对标准偏差 RSD	22.0	6.5	15.1	10.9	20.4	15.4

表4-8　6家实验室精密度测试数据（某电厂除尘出口）

实验室号	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
平行号	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³
1	17.7	20.8	17.9	19.7	21.6	18.4
2	21.7	21.7	22.2	24.6	26.3	27.4
3	28.7	29.8	17.8	22.4	22.6	23.5
4	20.3	21.8	15.2	17.4	14.5	18.0
5	15.8	17.5	14.5	16.6	16.9	18.6
6	17.7	18.1	19.5	19.9	19.4	20.4
平均值 $\overline{\chi}$	20.3	21.6	17.8	20.1	20.2	21.0
标准偏差 S	4.6	4.4	2.8	3.0	4.2	3.7
相对标准偏差 RSD	22.8	20.4	15.8	15.0	20.8	17.7

表4-9　6家实验室精密度测试数据（某水泥厂排放口）

实验室号	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
平行号	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³
1	3.2	4.1	3.5	3.6	3.9	4.1
2	3.7	3.6	3.6	3.7	4.0	3.4
3	3.8	3.4	4.0	3.5	3.4	3.5
4	2.1	2.1	2.1	1.9	2.2	2.0
5	2.5	2.3	2.5	2.2	2.3	2.3
6	2.6	2.2	2.4	2.2	2.6	2.2
平均值 $\overline{\chi}$	3.0	3.0	3.0	2.9	3.1	2.9
标准偏差 S	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9
相对标准偏差 RSD	23.1	28.1	25.8	29.7	25.9	30.0

表4-10　6家实验室精密度测试数据（某钢厂排放口）

实验室号	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
平行号	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³
1	9.5	9.7	10.4	10.8	11.0	11.2
2	9.3	9.8	10.9	12.0	11.7	11.6
3	13.0	13.6	10.3	10.0	9.7	10.4
4	10.0	10.5	10.5	10.9	10.2	10.8
5	9.0	9.9	9.2	10.7	10.7	11.3
6	9.4	9.8	8.8	8.5	7.8	7.7
平均值 $\overline{\chi}$	10.1	10.6	10.0	10.5	10.2	10.5
标准偏差 S	1.5	1.5	0.8	1.2	1.4	1.4
相对标准偏差 RSD	14.8	14.6	8.1	11.0	13.4	13.6

表4-11　6家实验室精密度测试数据（某焦化厂排放口）

实验室号	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
平行号	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³
1	26.7	28.3	29.9	31.6	23.5	22.2
2	31.5	31.9	17.9	19.2	32.2	31.7
3	24.2	24.2	28.3	29.4	25.0	26.1
4	28.6	28.3	27.3	27.4	20.9	20.9
5	35.1	37.2	21.0	22.2	30.2	32.1
6	28.4	29.3	19.9	20.2	28.4	29.5
平均值 $\overline{\chi}$	29.1	29.9	24.0	25.0	26.7	27.1
标准偏差 S	3.8	4.4	5.0	5.2	4.3	4.8
相对标准偏差 RSD	13.1	14.6	21.0	20.6	16.0	17.7

5　准确度测试数据

表5-1 准确度测试数据（实验室1）

平行号		标准样品			备注
		3（mg/m³）	25（mg/m³）	40（mg/m³）	
测试结果（mg/m³）	1	2.8	24.5	43.3	
	2	3.5	25.3	37.3	
	3	3.3	26.7	40.2	
	4	3.2	27.0	39.4	
	5	3.1	23.8	45.7	
	6	3.3	26.8	38.7	
平均值 $\overline{\chi}$		3.2	25.7	40.8	
标准样品浓度（mg/m³）		3.0	25.0	40.0	
相对误差 REi		7.0	2.8	1.9	

表5-2 准确度测试数据（实验室2）

平行号		标准样品			备注
		3（mg/m³）	25（mg/m³）	40（mg/m³）	
测试结果（mg/m³）	1	2.9	25.8	43.2	
	2	2.8	27.6	39.7	
	3	3.3	25.9	42.8	
	4	3.2	24.2	39.4	
	5	3.5	26.6	43.3	
	6	3.1	26.1	39.8	
平均值 $\overline{\chi}$		3.1	26.0	41.4	
标准样品浓度（mg/m³）		3.0	25.0	40.0	
相对误差 REi		4.2	4.1	3.4	

表5-3 准确度测试数据（实验室3）

平行号		标准样品			备注
		3（mg/m³）	25（mg/m³）	40（mg/m³）	
测试结果（mg/m³）	1	2.8	24.4	39.4	
	2	2.9	26.9	40.6	
	3	2.7	26.3	41.7	
	4	2.8	23.8	42.0	
	5	3.2	24.7	39.0	
	6	3.0	24.6	40.7	
平均值 $\overline{\chi}$		2.9	25.1	40.5	
标准样品浓度（mg/m³）		3.0	25.0	40.0	
相对误差 REi		-4.0	0.5	1.3	

表5-4 准确度测试数据（实验室4）

平行号		标准样品			备注
		3（mg/m³）	25（mg/m³）	40（mg/m³）	
测试结果（mg/m³）	1	3.0	23.9	41.2	
	2	3.5	28.0	43.0	
	3	3.1	27.0	42.6	
	4	3.2	24.8	39.5	
	5	3.3	21.4	40.1	
	6	3.1	25.0	39.1	
平均值 $\overline{\chi}$		3.2	25.0	41.0	
标准样品浓度（mg/m³）		3.0	25.0	40.0	
相对误差 REi		7.1	0.1	2.4	

表5-5 准确度测试数据（实验室5）

平行号		标准样品			备注
		3（mg/m³）	25（mg/m³）	40（mg/m³）	
测试结果（mg/m³）	1	2.9	23.9	38.2	
	2	2.9	26.5	41.9	
	3	2.8	26.1	45.0	
	4	3.6	21.8	39.0	
	5	3.5	22.9	39.7	
	6	3.3	23.0	39.7	
平均值 $\overline{\chi}$		3.2	24.0	40.6	
标准样品浓度（mg/m³）		3.0	25.0	40.0	
相对误差 REi		5.3	-3.9	1.4	

表5-6 准确度测试数据（实验室6）

平行号		标准样品			备注
		3（mg/m³）	25（mg/m³）	40（mg/m³）	
测试结果（mg/m³）	1	2.6	25.4	37.9	
	2	2.7	26.0	39.6	
	3	2.9	27.0	41.3	
	4	3.0	24.3	39.5	
	5	3.4	26.2	39.5	
	6	3.1	23.3	39.0	
平均值 $\overline{\chi}$		2.9	25.4	39.4	
标准样品浓度（mg/m³）		3.0	25.0	40.0	
相对误差 REi		-2.1	1.5	-1.4	

6 测试数据汇总

6.2 方法检出限测试数据汇总

表6-1 方法检出限测试数据汇总

实验室号	颗粒物检出限（mg/m³）
1	0.07
2	0.06
3	0.07
4	0.10
5	0.06
6	0.08

6.2　6 家实验室精密度测试数据汇总

表6-2　6家实验室精密度测试数据汇总

实验室号	3（mg/m³）			25（mg/m³）			40（mg/m³）		
	$\bar{\chi}$	S	RSD	$\bar{\chi}$	S	RSD	$\bar{\chi}$	S	RSD
1	3.2	0.2	7.2	25.7	1.3	5.2	40.8	3.1	7.7
2	3.1	0.3	8.0	26.0	1.1	4.2	41.4	1.9	4.6
3	2.9	0.2	6.2	25.1	1.2	4.7	40.5	1.2	3.0
4	3.2	0.2	6.0	25.0	2.3	9.3	41.0	1.6	4.0
5	3.2	0.4	11.4	24.0	1.9	7.8	40.6	2.5	6.1
6	2.9	0.3	9.8	25.4	1.3	5.3	39.4	1.1	2.8
$\bar{\bar{\chi}}$	3.1			25.2			40.6		
S’	0.1			0.7			0.6		
RSD’	4.6			2.7			1.6		
重复性限 r	0.8			4.4			5.7		
再现性限 R	0.8			4.5			5.7		

表6-3　现场精密度测试数据汇总

实验室号	某电厂 1 号炉湿电出口			某电厂脱硫入口			某水泥厂排放口			某钢厂排放口			某焦化厂排放口		
	$\overline{\chi}$	S	RSD	$\overline{\chi}$	S	RSD	$\overline{\chi}$	S	RSD	$\overline{\chi}$	S	RSD	$\overline{\chi}$	S	RSD
1	0.5	0.1	22.0	20.3	4.6	22.8	3.0	0.7	23.1	10.1	1.5	14.8	27.1	3.8	13.1
2	0.5	0.1	6.5	21.6	4.4	20.4	3.0	0.8	28.1	10.6	1.5	14.6	29.9	4.4	14.6
3	0.6	0.1	15.1	17.8	2.8	15.8	3.0	0.8	25.8	10.0	0.8	8.1	24.0	5.0	21.0
4	0.6	0.1	10.9	20.1	3.0	15.0	2.9	0.8	29.7	10.5	1.2	11.0	25.0	5.2	20.6
5	0.4	0.1	20.4	20.2	4.2	20.8	3.1	0.8	25.9	10.2	1.4	13.4	26.7	4.3	16.0
6	0.7	0.1	15.4	21.0	3.7	17.7	2.9	0.9	30.0	10.5	1.4	13.6	27.1	4.8	17.7
$\overline{\chi}$	0.6			20.2			3.0			10.3			26.6		
S’	0.1			3.8			0.8			1.3			4.6		
RSD’	15.1			19.5			27.1			12.6			17.2		
重复性限 r	0.2			10.8			2.3			3.7			12.9		
再现性限 R	0.3			10.8			2.3			3.7			16.9		

6.2　6 家实验室准确度测试数据汇总

表 6-4　6 家实验室准确度测试数据汇总

平行号	3（mg/m³）		25（mg/m³）		40（mg/m³）	
	$\bar{\chi}$	RE	$\bar{\chi}$	RE	$\bar{\chi}$	RE
1	3.2	6.95	25.7	2.76	40.8	1.90
2	3.1	4.23	26.0	4.10	41.4	3.42
3	2.9	-3.96	25.1	0.51	40.5	1.34
4	3.2	7.11	25.0	0.02	41.0	2.38
5	3.2	5.27	24.0	-3.87	40.6	1.39
6	2.9	-2.12	25.4	1.46	39.4	-1.39
$\bar{R}E$	2.91		0.83		1.51	
$S_{\bar{R}E}$	9.45		5.49		3.23	

7　与重量法对比

选取某电厂 1 号炉湿电出口、某水泥厂排放口等典型排污口进行实际样品测试，同时进行重量法测量，将β射线法与重量法进行比对。

表 7-1　某电厂锅炉湿电排放口比对数据

测试次数	重量法（mg/m³）	β射线法（mg/m³）
1	1.1	0.6
2	<1.0	0.6
3	<1.0	0.6
4	1.0	0.5
5	1.0	0.5
6	1.1	0.6
平均值	1.0	0.6

表 7-2　某水泥厂窑尾排放口比对数据

测试次数	重量法（mg/m³）	β射线法（mg/m³）
1	4.3	3.7
2	4.4	3.7
3	4.4	3.6
4	2.6	2.1
5	2.7	2.4
6	--	2.4
平均值	3.7	3.0

8 方法验证结论

通过本次验证实验，得出如下结论：

（1）方法检出限

β射线法测颗粒物方法检出限为 0.06 mg/m³~0.1 mg/m³；

本标准将β射线法测颗粒物方法的检出限定为 0.1 mg/m³。

（2）方法精密度

6 家验证实验室对浓度水平为 3 mg/m³、25 mg/m³、40 mg/m³ 的颗粒物浓度标准尘源进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：6.0%～11.4%，4.2%～9.3%，2.8%～7.7%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.6%、2.7%、1.6%；

重复性限分别为：0.8 mg/m³、4.4 mg/m³、5.7 mg/m³；

再现性限分别为：0.8 mg/m³、4.5 mg/m³、5.7 mg/m³。

6 家验证实验室对某发电厂燃煤锅炉、某水泥厂回转窑、某钢铁厂烧结机、某焦化厂焦炉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 0.3~0.8 mg/m³、平均值 0.6 mg/m³；水泥厂回转窑窑尾烟气中颗粒物浓度为 1.9~4.1 mg/m³，平均值 3.0 mg/m³；钢铁厂烧结机机头烟气中颗粒物浓度为 7.7~13.6 mg/m³，平均颗粒物浓度为 10.3 mg/m³；某焦化厂焦炉烟气中颗粒物浓度为 17.9~37.2 mg/m³，平均颗粒物浓度为 27.0 mg/m³。

实验室内相对标准偏差分别为：6.5%～22.0%、23.1%～30.0%、8.1%～14.8%、13.1%～21.0%；

实验室间相对标准偏差分别为：12.6%、2.7%、2.4%、7.6%；

重复性限分别为：0.2 mg/m³、2.3 mg/m³、3.7 mg/m³、12.9 mg/m³；

再现性限分别为：0.3 mg/m³、2.3 mg/m³、3.7 mg/m³、16.9 mg/m³。

（3）方法准确度

6家验证实验室对浓度水平为3 mg/m³，25 mg/m³，40 mg/m³的颗粒物标准尘源进行了测定：

相对误差分别为：-4.0%~-7.1%、-3.9%~4.1%、-1.4%~3.4%；

相对误差的最终值为：2.9±9.5%、0.8±5.9%、1.5±3.2%。

（4）方法各项特性指标达到预期要求。