

附件 3

《固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法》  
(征求意见稿)  
编制说明

《固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法》

标准编制组

二〇一六年四月

项目名称：固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法

项目统一编号：2013-25

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：梁宵、杨凯、王强、张杨、周刚、钟琪、迟颖、李  
铭煊、石爱军、梁云平、颜旭、刘文凯、宋文波、董立鹏、田一平、  
全继宏、刘贞真

标准所技术管理负责人：谭玉菲、王宗爽

标准处项目负责人：张朔

## 目 录

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 1 项目背景 .....                      | 4  |
| 1.1 任务来源 .....                    | 4  |
| 1.2 工作过程 .....                    | 4  |
| 2 标准制修订的必要性分析 .....               | 5  |
| 2.1 固定污染源颗粒物污染的危害 .....           | 5  |
| 2.2 相关环保标准和环保工作的需要 .....          | 6  |
| 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 ..... | 7  |
| 2.4 低浓度颗粒物测定技术的最新进展 .....         | 8  |
| 3 国内外相关监测方法标准研究 .....             | 8  |
| 3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准研究 .....      | 8  |
| 3.2 国内相关标准研究 .....                | 10 |
| 3.3 与本方法标准关系 .....                | 11 |
| 4 标准制订的基本原则和技术路线 .....            | 11 |
| 4.1 标准修订的基本原则 .....               | 11 |
| 4.2 标准制订的技术路线 .....               | 11 |
| 5 方法研究报告 .....                    | 13 |
| 5.1 适用范围 .....                    | 13 |
| 5.2 规范性引用文件 .....                 | 15 |
| 5.3 术语和定义 .....                   | 16 |
| 5.4 方法原理 .....                    | 16 |
| 5.5 试剂和材料 .....                   | 16 |
| 5.6 采样装置和仪器 .....                 | 16 |
| 5.7 采样位置和采样点 .....                | 18 |
| 5.8 分析步骤 .....                    | 19 |
| 5.9 结果计算与表示 .....                 | 21 |
| 5.10 精密度与准确度 .....                | 21 |
| 5.11 质量保证和质量控制 .....              | 23 |
| 5.12 附录A .....                    | 23 |
| 6 方法验证 .....                      | 23 |
| 6.1 方法验证方案 .....                  | 23 |
| 6.2 方法验证过程 .....                  | 24 |
| 7 与开题报告的差异说明 .....                | 25 |
| 8 标准实施建议 .....                    | 25 |
| 9 参考文献 .....                      | 25 |
| 附一 方法验证报告 .....                   | 27 |

# 《固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

环境保护部2013年1月1日以环办函[2013]154号文向中国环境监测总站下达了《固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法》（修订GB/T16157-1996）项目计划，项目的统一编号为2013-25。

标准由中国环境监测总站负责制订，北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站、湖北省环境监测中心站协作共同承担制订工作，青岛崂山应用技术研究所、青岛容广电子科技有限公司、上海敏友环境检测技术有限公司参与验证实验。

神华国能（神东电力）集团公司为标准验证提供实验现场。

#### 1.2 工作过程

##### （1）成立标准编制小组

2013年1月，按照任务书的要求，召集各参加单位，成立了标准编制小组，制定了详细的标准编制计划与任务分工。

##### （2）查询国内外相关标准和文献资料

2013年2月-6月，对国内外有关低浓度颗粒物的测定 重量法的标准内容包括工作原理，采样装置，采样程序，质量控制，结果计算及方法性能进行调研，对国内外固定污染源低浓度颗粒物采样设备的工作原理、测试方法、可行性及应用情况进行调研，对国内外相关分析方法比较研究与分析，对国内外固定污染源排放的相关法律、法规和政策研究与分析，收集国内外关于低浓度颗粒物测定的文献资料，分类归纳形成调研报告；依据调研的内容，参考其他相关标准，确定标准的适用范围，并制定相应的技术路线；对确定的技术指标和测定程序进行测试、比对，验证其可行性，形成测试报告和验证报告。

##### （3）完成标准草案和编制说明。

2013年7月-12月，编制组查阅了国内外低浓度颗粒物的测定-重量法的标准、固定污染源颗粒物采样设备标准及检定规程、各种固定污染源颗粒物测定标准及烟尘烟气排放标准中的颗粒物规定限值，对国内各环境监测站和排废企业对低浓度颗粒物检测方法的应用研究及需求情况进行了广泛的调研，并进行了验证试验，在此基础上完成了标准草案和编制说明。

##### （4）开题论证，确定标准制订的技术路线

2014年2月21日，由环境保护部科技标准司在北京长白山宾馆组织召开了本标准的开题论证会，与会专家通过质询、讨论，认为本标准定位准确，适用范围合理，主要内容及编制标准的技术路线可行，同时提出具体修改意见。论证意见主要有：

根据目前我国污染源颗粒物排放现状，借鉴国外相关标准体系，为满足低浓度颗粒物监测的迫切需求，本标准名称改为“固定污染源排气 低浓度颗粒物测定 重量法”；

进一步明确标准的适用范围。

#### (5) 开展实验研究工作，组织方法验证

2014年10月，课题组组织相关监测站和仪器厂家，召开课题讨论会，研究标准内容，确定实验方案，标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展课题实验研究工作。进一步明确方法的技术路线和适用范围，研究如样品前后处理、采样、称量、结果计算等各个环节内容，对方法各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的技术内容及检出限、称量偏差、滤膜截留效率等方法特性指标，完善方法质控要求，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。

2015年8月，课题组再次组织课题讨论会，就验证试验内容及标准草案文本等方面进行讨论，并对标准文本和编制说明进行修改完善。

2015年12月，课题组组织6家有资质的实验室，在宁夏鸳鸯湖电厂对方法进行实验室内误差和实验室间误差验证试验，补充完善标准文本和编制说明。

#### (6) 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

标准编制组于2016年1月编制完成并提交标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告，并于2016年3月组织召开标准研讨会进行研讨，研讨会上专家提出将标准名称改为“固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法”，认为标准验证试验科学可靠，并提出一些修改意见。编制组根据研讨会专家意见修改文本后，上报环境保护部科技标准司，待公开征求意见。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 固定污染源颗粒物污染的危害

颗粒物或尘(Particulate Matter, Dust)，是指在采样条件下，以任何形状、结构或密度分散于气相中的固态物质。测量烟尘浓度在标准状态下， $1\text{m}^3$ 干排气中烟尘的质量，单位为 $\text{g}/\text{m}^3$ （引 JIS Z 8808-1995）<sup>[1]</sup>。城市中的细颗粒物绝大来自燃烧和工业生产等人为污染，颗粒物由于比表面积大，吸附能力强，是大气中各种反应的良好场所。尤其是可吸入颗粒物特别是粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ 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，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。颗粒物作为水汽凝结核的作

用和降水对它的冲刷作用均可以使颗粒物进入降水和云水中,对酸雨的形成也有非常重要的影响。火电厂排放的颗粒物对周围大气化学成分也有重要影响,曾有Querol.Xavier等<sup>[2]</sup>对某电厂周围大气颗粒物和电除尘捕集的飞灰矿物特征和形态特征进行研究,用飞灰的某些物理化学特征来分析电厂排放物的转移演化,研究电厂排放物的示踪特征。此外火电厂烟尘对农作物也会产生危害,傅嘉媛等<sup>[3]</sup>按照某电厂扩建工程预测的降尘量,采用模拟试验的方法,研究烟尘对大白菜的生物学性状、生理功能、产量和品质均有不同伤害程度。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

在 2015 年政府工作报告中,明确提出“推进燃煤电厂低浓度排放改造”,低浓度排放要求中对颗粒物的排放要求是不高于  $10\text{mg}/\text{m}^3$ ,目前,众多省份均已确定燃煤电厂超低排放环保改造要求进度,大多数省份规定超低排放改造后,颗粒物排放不得高于  $10\text{mg}/\text{m}^3$ ,某些省份规定不得高于  $5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

在国家现行相关标准方面,固定污染源颗粒物监测是我国节能减排重点控制的污染物指标,火电厂执行GB13223-2011《火电厂大气污染物排放标准》<sup>[4]</sup>、锅炉执行GB13271-2014《锅炉大气污染物排放标准》<sup>[5]</sup>、工业炉窑执行GB9078-1996《工业炉窑大气污染物排放标准》<sup>[6]</sup>、炼焦炉执行GB16171-2012《炼焦化学工业污染物排放标准》<sup>[7]</sup>、水泥厂执行GB4915-2013《水泥厂大气污染物排放标准》<sup>[8]</sup>、火葬场执行GB13801-2015《火葬场大气排放标准》、石油炼制执行GB31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》、石油化学工业执行GB31571-2015《石油化学工业污染物排放标准》、合成树脂工业执行GB31572-2015《合成树脂工业污染物排放标准》、无机化学工业执行《无机化学工业污染物排放标准》(GB31573-2015)、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》(GB31574-2015)和《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB30770-2014)等都对颗粒物的标准限值作了明确的规定。

目前我国现行各行业污染源排放标准中规定排放浓度低于  $100\text{mg}/\text{m}^3$  的主要有:

表 2-1 我国固定污染源排放标准概况

| 标准名称            | 标准编号         | 排放限值<br>( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) | 备注 |
|-----------------|--------------|------------------------------------|----|
| 《火电厂大气污染物排放标准》  | GB13223-2011 | 5-30                               |    |
| 《锅炉大气污染物排放标准》   | GB13271-2014 | 20                                 |    |
| 《炼焦化学工业污染物排放标准》 | GB16171-2012 | 15-50                              |    |

|                      |              |       |  |
|----------------------|--------------|-------|--|
| 《水泥厂大气污染物排放标准》       | GB4915-2013  | 10-30 | 按不同生产过程及不同生产设备要求不同   |
| 《火葬场大气排放标准》          | GB13801-2015 | 80    |  |
| 《石油炼制工业污染物排放标准》      | GB31570-2015 | 20-50 | 工艺加热炉 20 mg/m <sup>3</sup> 、<br>催化裂化催化剂再生烟<br>气 50 mg/m <sup>3</sup>               |
| 《石油化学工业污染物排放标准》      | GB31571-2015 | 20    | 工艺加热炉  |
| 《合成树脂工业污染物排放标准》      | GB31572-2015 | 30    |  |
| 《无机化学工业污染物排放标准》      | GB31573-2015 | 30    |  |
| 《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》 | GB31574-2015 | 30    |  |
| 《锡、锑、汞工业污染物排放标准》     | GB30770-2014 | 50-80 | 冶炼环节颗粒物排放限<br>值为 80 mg/m <sup>3</sup> 、<br>烟气制酸环节颗粒物排<br>放限值为 50 mg/m <sup>3</sup> |

因此本标准确定的测量范围满足对现有工业颗粒物排放的监测要求及环境管理的需要，满足燃煤电厂超低排放环保改造监测的需要。

### 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

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，现有的采样及分析标准方法无法准确对监测仪器标定和校核。再者近年来企业对环境保护日益关注，除尘设备的除尘效率逐渐提高，固定污染源排气管道内颗粒物的排放质量浓度可低于 50mg/m<sup>3</sup>，绝大多数 30 万kW·h机组以上的电厂采用了静电除尘器和脱硫除尘技术，颗粒物排放质量浓度已降低至约 30mg/m<sup>3</sup>，有些甚至低于 10mg/m<sup>3</sup>。

我国现阶段颗粒物监测方法采用GB/T 16157-1996《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》<sup>[9]</sup>，严格意义而言，该方法仅适用于颗粒物质量浓度高于 50mg/m<sup>3</sup>，测定低于 50mg/m<sup>3</sup>的颗粒物时误差较大。主要原因是（1）沉积在采样嘴及采样管前段的颗粒物无法回收，造成结果偏低；（2）在湿烟气情况下长时间采样容易造成滤筒纤维损失或破损，产生的误差降低颗粒物采样准确度，对测定结果产生较大影响。

随着大气固定污染源颗粒物允许排放限值越来越低,颗粒物手工采样重量法逐渐暴露出不能准确测量和不适应测定低浓度颗粒物的缺陷。因此,研究大气固定污染源所排放的低浓度颗粒物采样及分析技术非常重要。

#### 2.4 低浓度颗粒物测定技术的最新进展

自 2011 年火电厂大气污染排放标准修订以后,将烟尘的排放限值规定为  $30\text{mg}/\text{m}^3$ ,原有的GB/T16157-1996 的测定方法对低浓度颗粒物测量的局限性,国内开始采用滤膜代替滤筒的称重方法实现对低浓度颗粒物的测量。采用整体称重法(滤膜)克服了采样装置前段沉积颗粒物无法回收、取样造成玻纤损失带来的较大误差的问题。国外方法规定了采集颗粒物到滤膜上的质量最小比值,使用了针对低浓度颗粒物的清洗及称量方法,可较大程度上降低采样和分析过程中的误差。另外有大体积膜式采样方法、电荷探针法等。

### 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标准研究

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,监测方法主要是手工称重法,但目前国内还没有关于低浓度颗粒物检测的标准,所以无法对其进行规范。国外关于低浓度颗粒物的监测标准主要有:

(1) Stationary source emissions—Determination of mass concentration of particulate matter(dust) at low concentrations—Manual gravimetric method. (ISO12141-2002)<sup>[10]</sup> (以下简称ISO12141,下同)。

译文:固定源排放——在低浓度时颗粒物(粉尘)的质量浓度测量——手工重量分析法

(2) Stationary source emissions—Manual determination of mass concentration of particulate matter(ISO9096-2003)<sup>[11]</sup>。

译文:固定源排放——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-approved 2005))<sup>[12]</sup>。

译文:在低浓度下测定固定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 51)<sup>[13]</sup>。

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<sup>[14]</sup>(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 )<sup>[14]</sup>。

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 1.25-3.43cm。

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 50mg/m<sup>3</sup> 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 50mg/m<sup>3</sup>，该方法采用 47mm 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，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 5mg/m<sup>3</sup> 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 ISO12141、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<sup>[10,12,14]</sup>，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。

国外方法主要内容见表 2-2

表 2-2 国外主要方法内容

| 方法编号     | 测量范围                         | 采样介质     | 称重                      | 采样              | 清洗           | 备注                            |
|----------|------------------------------|----------|-------------------------|-----------------|--------------|-------------------------------|
| ISO12141 | 5-50 mg/m <sup>3</sup>       | <50mm 滤膜 | 滤膜或滤膜及支撑部件<br>(视采样方法决定) | 烟道内过滤/<br>烟道外过滤 | 清洗除滤膜外所有称重部件 | 每测试序列测一个全程空白, 增重需在全程空白 5 倍以上。 |
| USEPA 51 | <50mg/m <sup>3</sup>         | 47mm 滤膜  | 带滤膜的过滤器                 | 烟道内过滤/<br>烟道外过滤 | 回收沉积的颗粒物     | 双路采样, 对平行样的 RSD 进行了要求。        |
| JIS 8808 | 每 1cm <sup>2</sup> 增重为 0.5mg | >30mm 滤膜 | 圆形滤膜及支撑部件               | 烟道内过滤/<br>烟道外过滤 | 回收非称量部分的颗粒物  | 烟道外采样时需加热采样部件                 |

### 3.2 国内相关标准研究

我国监测固定污染源颗粒物的有关标准有 GB/T16157-1996 《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》，GB9079-1988 《工业炉窑烟尘测试方法》<sup>[15]</sup>、GB5468-1991 《锅炉烟尘测试方法》<sup>[16]</sup>、HJ/T 76-2007 《固定污染源烟气排放监测系统技术要求及检测方法》<sup>[17]</sup>、HJ/T48-1999 《烟尘采样器技术条件》<sup>[18]</sup>。

(1) GB/T16157-1996 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) GB9079-1988 引用 GB/T16157-1996 采用过滤计重法测量烟尘浓度，主要适用于工业炉窑出口烟尘初始浓度及排放浓度。

(3) GB5468-1991 中烟尘的测定引用 GB/T16157-1996 等速采样过滤计重法，主要用于锅炉烟尘排放浓度。

(4) HJ/T 76-2007 中烟尘颗粒物 CEMS 手工比对采用了 GB/T16157-1996 的方法。

(5) HJ/T48-1999 中对测定烟道、烟囱及排气筒等固定污染源排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/T16157-1996 的部分条款。

综上所述，国内大部分标准方法均将 GB/T16157-1996 作为测量固定源颗粒物浓度的依据，因此建立低浓度颗粒物测定的手工方法、弥补 GB/T16157-1996 中对低浓度颗粒物的测定方法的缺失，对我国烟尘测量规范具有重要意义。

### 3.3 与本方法标准关系

本方法在技术路线上同 ISO12141 中的烟道内过滤-整体称重方法，参照 ISO12141 和我国的监测实际规范了采样和称量的程序，并参照 USEPA 5I 对采样平行样最小标准偏差进行了规定，同时结合我国监测实际对样品检出限、称量误差和样品前处理的平衡方式进行了规定。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准修订的基本原则

本次标准修订，本着科学性、先进性和可操作性为原则，在原《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)基础上，以国家环保部《关于开展 2013 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办函[2013]154 号)，按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(环保总局公告 2006 年第 41 号)的有关要求，体现其管理思路，将管理技术化和规范化，同时参考 ISO、美国等的相关标准，在我国现有标准、规定和各监测站的实际要求的基础上，结合我国实际情况和当前世界的科学技术水平，不断深入研究和完善，修订本标准。

本标准技术要求的制定原则是：

- 1) 方法的测定内容、基本要求、测定原理等需满足相关环保标准和环保工作的要求。
- 2) 测定方法具有可实施性，通过标准规定的检测方法有效监测国家规定的排放标准限值，保证高准确度，满足目前环保工作的需要。
- 3) 测定方法具有普遍适用性，功能完整性，适于不同领域有关该标准的监测要求。

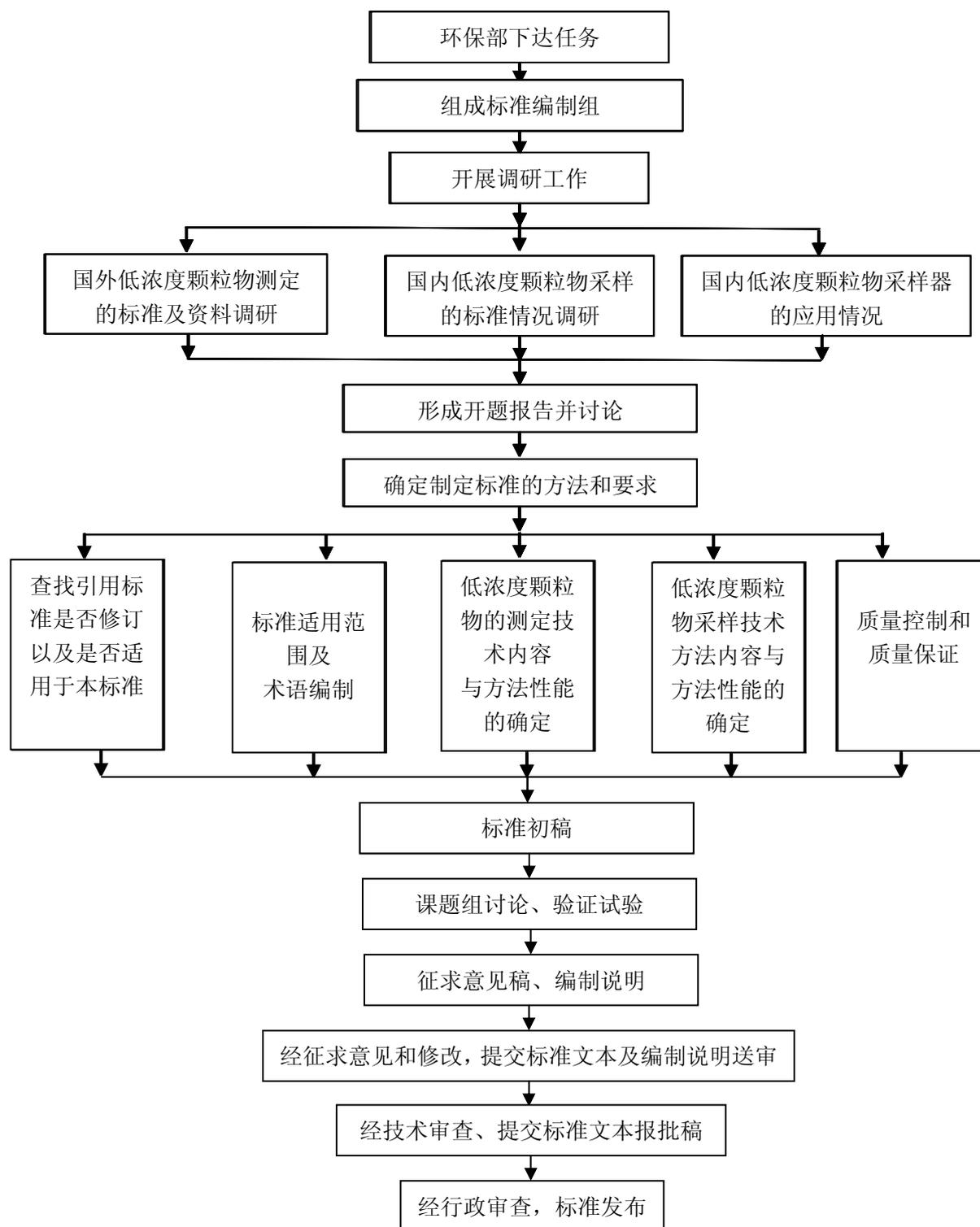
### 4.2 标准制订的技术路线

标准的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等遵循《环境保护标准编制出版技术指南》中的有关规定。

通过对国内有关固定污染源颗粒物测定及采样方法标准，国内烟尘测试其他相关标准以及固定污染源烟尘采样器的行业标准，国外低浓度颗粒物的测定方法标准，固定污染源烟尘

颗粒物采样设备生产企业的企业标准、技术特点、实际使用情况以及用户意见与需求、征求仪器厂商代表意见等的充分调研、分析，结合验证试验，制定标准文本和编制说明。

本标准研究的技术路线如下：



技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 适用范围

本标准适用范围为“本标准规定了固定污染源排放低浓度颗粒物烟道内过滤采集的方法、样品整体称重方式和计算程序。

本标准适用于各类燃煤、燃油、燃气锅炉、工业窑炉以及其它固定污染源废气中浓度低于  $50 \text{ mg/m}^3$ （标干浓度）的颗粒物的测定。当其实际排放浓度在  $50 \text{ mg/m}^3$ - $200 \text{ mg/m}^3$ （标干浓度）时，本方法与GB16157 标准方法同时适用，当其实际排放浓度大于  $200 \text{ mg/m}^3$ （标干浓度）时，应采用GB16157 标准方法。

当标干采样体积为  $1 \text{ m}^3$ 时，本标准最大方法检出限为  $1.0 \text{ mg/m}^3$ （标干浓度）。”

#### （1）颗粒物采集方式选择：

美国 USEPA 5I 以及 ISO12141 标准中，列举了烟道内过滤和烟道外过滤两种方法，烟道外过滤在克服过高的冷凝水对采样的影响方面具有一定优势，但烟道外过滤仪器结构复杂，方法检出限高，现场工作量较大。

选择加热烟道内采样支撑滤膜的滤膜托架相对于在烟道外加热滤膜托架，在设计上要复杂些，但从采样操作上相对容易，特别是烟道外过滤方式必须清洗回收沉积在滤膜前端部件内的沉积物，工作量很大。此外，德国标准 VDI 2066 也规定应尽可能使用烟道内过滤的采样方法。

经过调研国内外烟尘采样器厂家的仪器现状，目前国内外绝大部分仪器使用的是烟道内采样，并通过直接对低浓度采样装置进行加热的方式克服了冷凝水对颗粒物采样的影响。考虑到我国现场工作的工作量，因此本方法目前仅列出烟道内过滤的采样方式。

#### （2）样品称重方式的选择

美国 USEPA 5I 以及 ISO12141 标准中，列举了整体称重和分体称重两种方式。分体称重需要清洗回收采样嘴及前弯管内壁沉积的颗粒物，并做丙酮空白。在称重时，由于称量回收时的丙酮需要使用烧杯，称量容易受到环境温度气压变化的影响，因此 ISO12141 规定了利用和称量器件相同的质控器件进行温度压力校正的步骤。

在实际验证中，我们发现分体称重存在以下问题：

- ① 现场工作量大；
- ② 对操作精度要求高；
- ③ 收集采样嘴和前弯管中的颗粒物重量相对于称量容器（如烧杯）过小，造成称量容易出现负值；

- ④ 采样装置在拆卸过程中容易造成滤膜纤维损失，影响称重；
- ⑤ 称量时环境温度、压力校正计算复杂。

因此在实际验证中，分体称重同整体称重比较，结果往往偏低，因此本标准目前仅选择了整体称重的测量步骤，实验结果见表 5-1、5-2。

表 5-1 某低浓度电厂整体称重分体称重结果

| 类别  |          | 第一组    | 第二组    | 第三组    | 第四组    | 第五组    | 第六组    | 平均值   |
|-----|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 孔 1 | 整体增重 (g) | 0.0076 | 0.0044 | 0.0027 | 0.0013 | 0.0016 | 0.006  |       |
|     | 分体增重 (g) | 0.0065 | 0.0038 | 0.0017 | 0.0006 | 0.0011 | 0.0039 |       |
|     | 分体/整体比例  | 85.5%  | 86.4%  | 63.0%  | 46.2%  | 68.8%  | 65.0%  | 69.1% |
| 孔 2 | 整体增重 (g) | 0.0086 | 0.002  | 0.0048 | 0.0027 | 0.0012 | 0.0034 |       |
|     | 分体增重 (g) | 0.0073 | 0.0014 | 0.0026 | 0.0015 | 0.0010 | 0.0027 |       |
|     | 分体/整体比例  | 84.9%  | 70.0%  | 54.2%  | 55.6%  | 83.3%  | 79.4%  | 71.2% |

表 5-2 另一低浓度电厂整体称重分体称重结果

| 类别  |          | 第一组     | 第二组     | 第三组     | 第四组     | 平均值   |
|-----|----------|---------|---------|---------|---------|-------|
| 孔 1 | 整体增重 (g) | 0.00139 | 0.00214 | 0.00112 | 0.00108 |       |
|     | 分体增重 (g) | 0.00072 | 0.00082 | 0.00084 | 0.0007  |       |
|     | 分体/整体比例  | 51.8%   | 38.3%   | 75.0%   | 64.8%   | 57.4% |

### (3) 测定浓度范围的选择

ISO12141 和 USEPA 5I 中对于测量范围的要求均为低于  $50\text{mg}/\text{m}^3$ ，我国 GB16157 中对于测量范围没有明确，但在实际工作中，低于  $50\text{mg}/\text{m}^3$  的情况下使用 GB16157 往往造成结果的偏差。我国在《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007) 的 13.2.2 条款中要求在低浓度颗粒物范围内使用 ISO12141 进行采样，但未明确低浓度颗粒物的浓度范围。

考虑到实际工作中污染源浓度有一定的未知性，为便于实际工作人员进行方法选择，本标准除规定在低于  $50\text{mg}/\text{m}^3$  时适用外，还规定了在  $50\text{--}200\text{mg}/\text{m}^3$  浓度范围内本标准 and GB16157 同时适用，并进行了此浓度范围内的方法比对，结果见表 5-3。

表 5-3 本标准与 GB16157 比对结果（某水泥厂） 单位：mg/m<sup>3</sup>

| 采样仪器         | 第一组 | 第二组 | 第三组 | 第四组 | 第五组 | 第六组 | 平均值 |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| TH-880F（滤膜）  | 153 | 144 | 144 | 136 | 147 | 135 | 143 |
| 崂应 3012H（滤膜） | 155 | 159 | 154 | 150 | 143 | 145 | 151 |
| 崂应 3012H（滤筒） | 149 | 142 | 140 | 139 | 136 | 137 | 141 |

结果表明，在 150 mg/m<sup>3</sup>左右，本标准 and GB16157 具有良好的一致性，结果偏差小于 10%。

#### （4）方法检出限

USEPA方法 5I 规定的方法检出限为 1mg/m<sup>3</sup>，ISO12141 则使用全程空白除以该次测量序列的平均体积作为每次测量序列的检出限。考虑到我国标准体系、计量认证要求及环境数据统计的需要，参照USEPA方法 5I 的规定，本标准将采样体积为 1m<sup>3</sup>时的最大方法检出限规定为 1.0 mg/m<sup>3</sup>。

为验证此方法检出限的合理性，编制组组织四家实验室，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。根据目前燃煤电厂低浓度颗粒物排放实际情况，流速一般在 10-25m/s 之间，故本标准在验证试验中选取按 15m/s 流速进行检出限测定，按使用 8mm 内径采样嘴计算，验证试验选取的采样流量为 45L/min，选取的采样时间为 30min。

四家实验室按上述测量方法测定的检出限分别为 0.2mg/m<sup>3</sup>、0.3mg/m<sup>3</sup>、0.4mg/m<sup>3</sup>和 0.6mg/m<sup>3</sup>，均小于标准规定最大检出限 1.0 mg/m<sup>3</sup>。

#### 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）、《烟尘采样器技术条件》（HJ/T 48-1999）、《固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及检测方法（试行）》（HJ/T 76-2007）、《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373-2007）、《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）五项标准，其中部分定义、样品点位、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），仪器设备的校准部分引用了《烟尘采样器技术条件》（HJ/T 48-1999），湿度测定的仪器法引用了《固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及检测方法（试行）》（HJ/T 76-2007），仪器检定、校准、运行和维护要求引用了《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373-2007），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 术语和定义

本标准共规定了 7 条术语，其中“颗粒物”、“等速采样”、“当量直径”定义与 GB16157 中的相应内容相同，“颗粒物”引自 GB16157 的 2.1 条款，“等速采样”、“当量直径”内容分别见 GB16157 中的 8.2.1 部分和 4.2.1.1 部分；“烟道内过滤”、“采样平面”、“测量序列”及“全程空白”定义分别引自 ISO12141 的 3.3 条款、3.7 条款、3.13 条款和 3.11 条款。

### 5.4 方法原理

简述本方法基本原理，强调采取等速采样的方式。本标准原理同 GB16157 中 8.2.1 部分及 ISO12141 第 4 部分。

### 5.5 试剂和材料

本标准使用试剂为丙酮，用于清洁采样后采样头的外表面。

### 5.6 采样装置和仪器

#### 5.6.1 排气中水份含量的测定

本方法对于湿度的测定列举了三种方法，其中冷凝法和重量法装置要求引自 GB16157 的 5.2.2 和 5.2.4 部分，列举的仪器法设备的基本要求同 HJ/T76 的附录 D。由于干湿球法在实际中经常和实际湿度值偏差较大，故本标准未列举干湿球法。

#### 5.6.2 排气中温度、压力、流速的测定装置

同 HJ/T 48 中第 4 部分的规定。

#### 5.6.3 排气中颗粒物的采样装置

给出了低浓度颗粒物采样装置的基本结构和仪器要求。

##### (1) 采样管

按照国内仪器现状，说明了低浓度采样管的基本结构及示意图。相对于 GB16157，本标准明确了“为避免静电对采样器的影响，采样器应配有接地线。”并根据我国低浓度排放烟气有时有烟温较低、湿度较大的特点，注明“可选择具备加热功能采样头固定装置的采样管”，为了和采样后处理温度进行匹配，规定了“加热温度不应超过 100℃”。

##### (2) 采样头

整体结构按照 ISO12141 中 6.2.2 部分要求，ISO12141 要求采样头整体重量不超过 35g，目前调研国内外主要采样器生产厂家，国内崂山应用技术研究所和青岛电子总厂的采样头重量均不超过 20g，国外西克公司的采样头重量不超过 18g（无托网）。

鉴于目前我国尚无低浓度颗粒物采样器的相关技术要求及检测方法标准，故本标准以一种目前常见的仪器结构为示例。

### (3) 滤膜

滤膜直径 ISO12141 要求为 50mm，USEPA 5I 要求为 47mm。由于我国环境空气颗粒物监测都使用 (47±0.25) mm 滤膜，且目前国内外仪器公司均使用 (47±0.25) mm 滤膜，故本标准使用 (47±0.25) mm 滤膜。

滤膜捕集效率符合 ISO12141 中 6.2.5 部分要求，且和我国环境空气颗粒物测定的相关标准要求相同。为检测本标准要求滤膜能否与目前国内环境空气颗粒物监测使用滤膜通用，进行验证试验，选取国内外主流材质滤膜，使用直径 0.3μm 的 PSL 小球按照 45L/min 的流速连续冲击滤膜 30min 后计算滤膜截留效率，结果如下：

表 5-4 滤膜截留效率

| 滤膜类型  | 第 1min 平均截留效率 (%) | 第 31min 平均截留效率 (%) | 压力降 (Pa) |
|-------|-------------------|--------------------|----------|
| 进口玻纤  | 99.93             | 99.98              | >5000    |
| 进口石英  | 99.98             | 99.99              | >5000    |
| 国产玻纤  | 99.96             | 99.99              | 3200     |
| 进口特氟龙 | 100               | 100                | >5000    |

结果表明，本标准要求滤膜能与目前国内环境空气颗粒物监测使用滤膜通用。

为检测滤膜在实际使用中是否会发生穿透情况，本标准验证了当采样头封装了一张滤膜和两张滤膜后采样浓度是否有区别，结果如下：

表 5-5 单、双膜比较 (某水泥厂) 单位: mg/m<sup>3</sup>

| 采样孔 | 封装滤膜情况     | 第一组 | 第二组 | 第三组 | 第四组 | 第五组 | 第六组 |
|-----|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 前 3 单后 3 双 | 195 | 191 | 190 | 181 | 187 | 178 |
| 2   | 前 3 双后 3 单 | 204 | 209 | 205 | 200 | 191 | 193 |

其中，1、2 两个采样孔处于直管段上下游相邻位置，结果表明：

I：同一时间相邻测量孔比较，单膜 3 次大于双膜，3 次小于双膜，无明显规律；

II：同一个采样孔内，无明显规律。

表 5-6 单、双膜比较 (某燃煤电厂 1) 单位: mg/m<sup>3</sup>

| 采样孔 | 封装滤膜情况     | 第一组  | 第二组  | 第三组  | 第四组  | 第五组  | 第六组  |
|-----|------------|------|------|------|------|------|------|
| 3   | 前 3 单后 3 双 | 5.27 | 6.54 | 4.04 | 1.90 | 2.29 | 8.71 |
| 4   | 前 3 双后 3 单 | 5.78 | 2.50 | 5.92 | 3.27 | 1.43 | 4.04 |

其中，3、4 两个采样孔处于直管段上下游相邻位置，结果表明：

I: 同一时间相邻测量孔比较, 单膜 2 次大于双膜, 4 次小于双膜, 无明显规律;

II: 同一个采样孔内, 无明显规律。

表 5-7 单、双膜比较 (某燃煤电厂 2) 单位:  $\text{mg}/\text{m}^3$

| 采样孔 | 封装滤膜情况 | 第一组     | 第二组     | 第三组     | 第四组     |
|-----|--------|---------|---------|---------|---------|
| 5   | 单      | 1.22846 | 1.82329 | 1.01994 | 0.99119 |
| 6   | 双      | 2.32942 | 2.97220 | 0.30698 | 1.10447 |

其中, 5、6 两个采样孔处于直管段上下游相邻位置, 结果表明同一时间相邻测量孔比较, 单膜 1 次大于双膜, 2 次小于双膜, 另 1 次两者浓度相近, 无明显规律。

结果表明, 封装一张或两张滤膜的样品浓度差异无明显规律。

由于目前我国没有针对性的污染源排气低浓度颗粒物滤膜检测标准, 故采用此方法验证滤膜在采样过程中是否有穿透现象, 但这种验证不能克服相邻采样孔在采样点位上的差异。

#### (4) 采样嘴

采样嘴要求同 ISO12141 中 6.2.3 部分。

#### (5) 分析称重设备

共列举六项分析称重需要的设备, 其中恒温恒湿天平室温湿度要求同《环境空气颗粒物 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) 手工监测方法 (重量法) 技术规范》。

对于天平的选择, ISO12141 的 6.4.4 中要求最小天平分辨率为  $0.1\text{mg}$  (即万分之一天平) 或  $0.01\text{mg}$  (即十万分之一天平), 但万分之一天平理论最小增重 (最小分辨率的 100 倍) 为  $10\text{mg}$ , 这在我国某些低浓度颗粒物采样工作中是比较难达到的, 因此本标准要求“天平分辨率为  $0.01\text{mg}$ , 当称量误差和样品增重满足称量要求时, 也可使用分辨率为  $0.1\text{mg}$  的天平。天平量程应与被称重部件的质量相符。”

#### 5.7 采样位置和采样点

采样位置和采样点要求基本同 GB16157 中 4.2.1.1, 增加了“应考虑烟道内支架、钢梁等对气流的影响。”

GB16157 规定采样孔内径应为  $80\text{mm}$ , 根据目前仪器实际情况, 本标准建议选用内径  $90\text{--}120\text{mm}$  的采样孔。

为保证采样结果的准确性, 参照 USEPA 5I 中 2.2 部分的要求, 本标准要求采样需采集平行样。

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 样品处理及称量要求

#### (1) 采样前处理

国内外相关标准对滤膜前处理温度要求见下表：

表 5-8 国内外标准前处理要求

| 标准名称     | 干燥要求  |
|----------|---|
| 本标准      | 前弯管、密封铝箔和不锈钢托网应使用纯水进行超声波清洗 5 min 后用纯水洗干净，以去除可能吸附其上的颗粒。将上述部件放置在烘箱内干燥，温度 105-110，烘干至少 1 h。玻璃纤维滤膜或石英滤膜应在马弗炉中烘焙 1h，烘焙温度为 180℃或大于烟温 20℃（取两者较高的温度）。冷却后，将滤膜和不锈钢托网用密封铝箔同前弯管封装在一起，放入恒温恒湿室平衡至少 24h。 |
| GB16157  | 105-110℃烘干至少 1h，取出在干燥器中冷却。  |
| USEPA 5I | 105℃至少两小时，干燥。   |
| ISO12141 | 180℃或高于烟温 20℃（取两值高者）烘干至少 1h，干燥器中冷却。   |

ISO12141 样品前处理烘干温度较高，旨在称重前去除滤膜本身的一些有机物质，尤其是玻纤滤膜在制作中会使用树脂类粘合剂，在烟道采样时可能会受热损失，导致误差。本标准采取 ISO12141 中 8.2 部分的相关规定，将玻纤、石英滤膜烘焙温度设定为 180℃或高于烟温 20℃（取两值高者），特氟龙滤膜因为使用较少，且明显不适合高温烘焙，故本标准未列举具体温度。

#### (2) 平衡称量

ISO12141、USEPA 5I 均要求使用干燥器冷却干燥后称量，但在实际操作时，由于环境湿度影响，从干燥器中拿出后称量很容易导致结果漂移，因此本标准参照我国《环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）手工监测方法（重量法）技术规范》，使用恒温恒湿天平进行冷却平衡称量。

USEPA 5I 中 8.1.2 部分规定称量偏差应在 0.5mg 以内，ISO12141 中 11.6 部分规定称量偏差应在排放限值的 5% 以内，考虑到国内很多地方规定燃煤电厂达到燃机排放水平环保改造的颗粒物排放要求为不超过 5 mg/m<sup>3</sup>，按采样体积为 1 m<sup>3</sup> 计算，称量误差应不超过 ISO12141 要求的 0.25 mg，因此本标准规定为 0.2mg 以内。

为验证称量误差，选取三家实验室分别称量同一采样头 20 次，以三倍标准偏差作为称量误差，得出三家实验室称量误差分别为 0.127 mg、0.0448 mg（十万分之一天平）和 0.357

mg（万分之一天平），说明十万分之一天平可满足本方法，万分之一天平不一定满足，因此使用万分之一天平应确认称量误差满足标准要求。

## 5.8.2 采样步骤

### 5.8.2.1 采样前准备

本标准同 GB16157 相比，采样准备的最大不同在于本标准不能在现场根据实际流速更换采样嘴直径，故需要事先知道现场基本流速等状况，选择相对应的采样嘴直径的采样头，应了解颗粒物浓度大致情况，结合监测要求，确定样品的采集时间和测量序列中测量序列数、样品数等内容。

采样前准备强调了采样头的制作数量、明确了仪器在采样前应进行的校准项目和方法，以及采样前需准备的其他事项。

为保证采集到足够的颗粒物，本标准要求标干采样体积不小于  $1 \text{ m}^3$ ，且采样时间不小于 30 min，其中最小采样时间要求同 ISO12141 中 9.4 部分规定。

### 5.8.2.2 采样程序

具体采样程序同 GB16157，或使用微电脑平行采样器采样，样品等速跟踪率要求同《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373-2007）。

### 5.8.2.3 全程空白

本标准要求同 ISO12141 中 9.6 部分。

## 5.8.3 采样头后处理及称量

国内外相关标准对滤膜后处理温度要求见下表：

表 5-9 国内外标准后处理要求

| 标准名称     | 干燥要求  |
|----------|---|
| 本标准      | 将采样后的称重部件运回实验室后，采样嘴上的塞子不需取下，用丙酮对采样头整体部件外表面进行清洗，清洗过程在通风橱中进行，取下采样嘴上的塞子，在烘箱内整体烘干采样头，温度为 105-110℃，时间 1h，冷却之后放入恒温恒湿室平衡至少 24h。应保证采样前后的平衡条件不变。 |
| GB16157  | 105-110℃烘干至少 1h，取出在干燥器中冷却。  |
| USEPA 5I | 105℃至少两小时，干燥。   |
| ISO12141 | 160℃烘干至少 1h，干燥器中冷却。   |

本标准在滤膜后处理方面和 GB16157 一致。

样品平衡及称量步骤同采样前

### 5.9 结果计算与表示

颗粒物浓度计算同 GB16157 中 11 部分, 由两平行样的颗粒物量之和除以两平行样的标况体积之和得到颗粒物浓度。

最小相对标准偏差的计算及要求同 USEPA 51 中 12.2 部分。

### 5.10 精密度与准确度

由于颗粒物目前没有标准物质可以进行溯源, 因此本标准两类烟气类型燃煤电厂 (有 GGH、无 GGH) 各三个浓度水平排放进行方法精密度和实验室内误差的验证, 试验期间, 保证工况尽量稳定验证, 结果如下:

表 5-10 方法精密度实验 (有 GGH)

| 平行号                                  |   | 样品   |      |      |
|--------------------------------------|---|------|------|------|
|                                      |   | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )            | 1 | 0.37 | 4.11 | 8.17 |
|                                      | 2 | 0.32 | 4.66 | 6.08 |
|                                      | 3 | 0.35 | 4.04 | 8.22 |
|                                      | 4 | 0.22 | 4.28 | 7.82 |
|                                      | 5 | 0.28 | 4.38 | 8.12 |
|                                      | 6 | 0.32 | 4.20 | 7.82 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 0.31 | 4.28 | 7.70 |
| 标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )      |   | 0.05 | 0.22 | 0.81 |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                   |   | 16.3 | 5.3  | 10.4 |

表 5-11 方法精密度实验（无 GGH）

| 平行号                                  |   | 样品   |      |       |
|--------------------------------------|---|------|------|-------|
|                                      |   | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3  |
| 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )            | 1 | 1.54 | 6.35 | 9.11  |
|                                      | 2 | 1.51 | 4.97 | 8.97  |
|                                      | 3 | 1.34 | 6.05 | 10.38 |
|                                      | 4 | 1.47 | 5.45 | 10.30 |
|                                      | 5 | 1.56 | 5.67 | 10.26 |
|                                      | 6 | 1.32 | 5.70 | 10.17 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 1.46 | 5.70 | 9.86  |
| 标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )      |   | 0.10 | 0.48 | 0.65  |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                   |   | 8.0  | 8.4  | 6.4   |

为验证实验室间偏差，选择 6 家实验室，在宁夏鸳鸯湖电厂依次采集样品，在采集期间工况基本稳定，每家实验室至少出具 3 个有效样品数据，实验结果如下：

表 5-12 实验室间偏差

| 实验室编号 | 样品 1 | 样品 2 | 样品 3 | 样品 4 | 样品 5 | 平均值 |
|-------|------|------|------|------|------|-----|
| 1     | 3.1  | 3.0  | 2.7  | 2.9  | 3.5  | 3.0 |
| 2     | 2.4  | 2.7  | 2.7  | 2.6  | 3.0  | 2.7 |
| 3     | 2.0  | 2.5  | 2.1  | -    | -    | 2.2 |
| 4     | 2.9  | 3.2  | 3.3  | 3.5  | -    | 3.2 |
| 5     | 2.7  | 2.0  | 3.1  | -    | -    | 2.6 |
| 6     | 2.7  | 2.5  | 3.0  | 2.8  | -    | 2.8 |

实验室间标准偏差为 12.5%。

## 5.11 质量保证和质量控制

本标准在质量控制和质量保证中的要求基本来自于《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T 373-2007)、《固定源废气监测技术规范》(HJ/T397-2007)以及 GB16157、HJ/T 48 中的相关条款,并结合监测实践综合列举。

ISO12141 第 4 部分和 USEPA 5I 中 9.2.2.2 部分均要求样品增重需全程空白增重 5 倍以上时数据方才有效,本标准采纳此意见。

## 5.12 附录 A

附录A着重规范了采样平台的要求,和GB16157 相比,从低浓度颗粒物监测实际出发,将平台最小面积从 1.5m<sup>2</sup>扩大到 10m<sup>2</sup>,将护栏高度要求为“设有 1.2m 高以上的护栏,采样孔距平台面约为 1.2-1.3m。”且“采样平台及护栏应能保证采样枪垂直进入采样孔。”

为保证烟尘监测及 CEMS 检查维护的可行性,本标准在附录 A 中要求“当采样点位位于烟囱上且高度超过 40m 时,建议安装自动升降梯。”

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 参与方法验证单位及验证人员情况

参与方法验证的实验室有:中国环境监测总站、北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、青岛崂山应用技术研究、青岛容广电子有限公司、上海敏友环境检测技术有限公司。以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验室经验,实验设备符合方法要求。

#### 6.1.2 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 7 家有资质的实验室进行验证。验证工作主要包括检出限、方法精密度以及整体称重分体称重比较、本标准和 GB16157 的比较、滤膜截留效率实验、单双膜封装采样头浓度比较、称量误差。

(1) 方法检出限的测定:组织中国环境监测总站、北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站、湖北省环境监测中心站,使用空白滤膜,在洁净室内,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 45L/min,采样时间为 30min。

(2) 精密度的验证:由于污染源现场场地、时间有限,所以不同烟气类型不同浓度颗粒物的实验室内误差验证实验仅由中国环境监测总站完成。实验室间误差验证试验由中国环

境监测总站、北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站、青岛崂山应用技术研究、青岛容广电子有限公司、上海敏友环境检测技术有限公司六家实验室完成，选取了一个浓度水平的现场。

(3) 整体称重、分体称重：由湖北省环境监测中心站和北京市环境保护监测中心完成。

(4) 本标准和 GB16157 比较：由于处于合适浓度的污染源现场较难找到，因此仅由湖北省环境监测中心站完成。

(5) 滤膜截留效率实验：由中国环境监测总站委托苏州苏净仪器自控设备有限公司完成。

一般环境空气滤膜截留效率实验进行时间较短，为验证污染源监测情况下滤膜截留效率情况，选取各种类型滤膜，连续实验 30 min，测量第 1 分钟和第 31 分钟时滤膜的截留效率和压力降。

(6) 单双膜封装采样头浓度比较：由湖北省环境监测中心站、北京市环境保护监测中心完成，考虑到不同时间或不同采样点情况存在差异，湖北省环境监测中心站在某水泥厂和某燃煤电厂，选取相邻采样孔，分别按照前三单后三双、前三双后三单的时间顺序进行了 6 组采样，北京市环境保护监测中心在某燃煤电厂，选取相邻采样孔，按照一个采样孔用单膜另一采样孔用双膜的方式进行了 4 组采样。

(7) 称量误差：由北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站、湖北省环境监测中心站完成，其中北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站使用十万分之一天平，湖北省环境监测中心站使用万分之一天平，将一个采样头重复称量 20 次，以 3 倍标准偏差来计算称量误差。

## 6.2 方法验证过程

### 6.2.1 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准草案。验证单位按照方法草案准备试验用品，在规定时间内完成验证试验并编制了方法验证报告及反馈了验证过程中的问题和解决办法等内容。

### 6.2.2 方法验证结论

检出限：

4 家实验室方法检出限分别为  $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.4\text{mg}/\text{m}^3$  和  $0.6\text{mg}/\text{m}^3$ ，均未超过本标准列举的最高检出限  $1.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。

精密度：

1 家实验室选取燃煤电厂不同类型烟气各三个浓度水平进行精密度测试, 相对标准偏差在 5.3%-16.3%之间, 其中有 GGH 烟气相对标准偏差在 5.3%-16.3%之间, 无 GGH 烟气相对标准偏差在 6.4%-8.4%之间。

6 家实验室对某电厂排气中的颗粒物进行了同步测定, 实验室间相对标准偏差为 12.5%。

由于颗粒物测定没有标准物质可进行溯源, 本标准不列举方法准确度、重复性限和再现性限。

## 7 与开题报告的差异说明

### (一) 方法名称的改动

2014 年开题论证会上, 按照专家意见, 本标准方法名称由“固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法 (修订 GB/T16157-1996)”改为“固定污染源排气 低浓度颗粒物测定 重量法”, 2016 年标准研讨会上, 按照专家意见, 本标准方法名称改为“固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法”。

### (二) 称量方式的改动

在开题报告的设想中, 参照国外相关标准, 本标准称量方式包含整体称重和分体称重两类, 但在实际验证中发现分体称重操作复杂、易造成样品损失, 造成实际工作中分体称重结果普遍较整体称重偏低, 因此本标准仅列举了整体称重的称量方式。

## 8 标准实施建议

本标准规定的重量法, 适用于固定污染源排气中低浓度颗粒物的分析, 具有良好的灵敏度和较好的精密度, 满足我国《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2011) 等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测定的要求。通过本标准的制定, 填补了我国环境分析方法中对固定污染源废气中低浓度颗粒物测定方法的空白, 从而推动我国污染源环境监测的发展。

## 9 参考文献

1. JIS Z 8808-1995. Method of measuring dust concentration in flue gas[S].
2. Querol. Xavier, Alastuey. Andre, Lopea-Soler. Angel. Mantilla, etal. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station[J]. Atmospheric Environment, 1996.11,30(21): 3557-3572.
3. 付嘉媛, 郑泽群. 燃煤锅炉烟尘对农作物生长环境的影响[J]. 福州大学学报 (自然科学版), 2002,30(6): 913-917.
4. GB13223-2011《火电厂大气污染物排放标准》[S].

5. GB13271-2001 《锅炉大气污染物排放标准》 [S].
6. GB9078-1996 《工业炉窑大气污染物排放标准》 [S].
7. GB16171-2012 《炼焦化学工业污染物排放标准》 [S].
8. GB4915-1996 《水泥厂大气污染物排放标准》 [S].
9. GB/T 16157-1996 《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》 [S].
10. ISO14121-2002: Stationary source emissions—Determination of mass concentration of particulate matter(dust) at low concentrations—Manual gravimetric method[S].
11. ISO9096-2003 Stationary source emissions—Manual determination of mass concentration of particulate matter[S].
12. ANSI/ASTM D 6331-98(Re-approved 2005): Test method for determination of mass concentration of particulate matter from stationary sources at low concentrations(Manual gravimetric method)[S].
13. USEPA method 5I: Determination of low level particulate matter emissions[S].
14. BS EN 13284-1: 2002-Determination of low range mass concentration of dust-Part1: Manual gravimetric method[S].
15. GB9079-1988 《工业炉窑烟尘测试方法》 [S].
16. GB5468-1991 《锅炉烟尘测试方法》 [S].
17. HJ/T 76-2007 《固定污染源烟气排放监测系统技术要求及检测方法》 [S].
18. HJ/T48-1999 《烟尘采样器技术条件》 [S].

附一

# 方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 低浓度颗粒物测定 重量法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：中国环境监测总站、北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、青岛崂山应用技术研究所、青岛容广电子技术有限公司、上海敏友环境检测技术有限公司

项目负责人及职称：梁宵 工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊八号乙 电话：010-84943181

报告编写人及职称：梁宵 工程师

报告日期：2016 年 1 月 30 日

## 1.原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

参与方法验证的实验室有：中国环境监测总站、北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、青岛崂山应用技术研究所、青岛容广电子有限公司、上海敏友环境检测技术有限公司，具体人员及使用仪器情况见下表 1-1 和表 1-2。

附表 1-1 参加验证人员登记表

| 姓名  | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业     | 从事相关分析工作年限 |
|-----|----|----|-------|----------|------------|
| 梁宵  | 男  | 36 | 工程师   | 环境工程     | 8          |
| 周刚  | 男  | 33 | 工程师   | 环境工程     | 7          |
| 李铭煊 | 男  | 34 | 工程师   | 环境监测     | 8          |
| 颜旭  | 女  | 29 | 工程师   | 环境化学与工程  | 4          |
| 马立光 | 男  | 28 | 助理工程师 | 环境科学     | 5          |
| 董立鹏 | 男  | 34 | 工程师   | 环境科学     | 10         |
| 高芳  | 女  | 29 | 工程师   | 化学       | 3          |
| 胡英梅 | 女  | 29 | 工程师   | 化学       | 2          |
| 刘贞真 | 女  | 34 | 高级工程师 | 环境监测     | 9          |
| 刘志  | 男  | 31 | 工程师   | 环境监测     | 7          |
| 陶俊  | 男  | 30 | 工程师   | 环境监测     | 6          |
| 李振  | 男  | 35 | 工程师   | 计算机科学与技术 | 11         |
| 陈永坤 | 男  | 37 | 工程师   | 机电一体化    | 9          |
| 王启燕 | 女  | 46 | 高级工程师 | 电气自动化    | 24         |
| 黄祖旭 | 男  | 46 | 高级工程师 | 电气自动化    | 26         |
| 王有国 | 男  | 27 | 助理工程师 | 机电一体化    | 3          |
| 吕双  | 男  | 31 | 工程师   | 机电一体化    | 7          |
| 朱轩  | 男  | 32 | 工程师   | 电气工程及自动化 | 10         |
| 姚军  | 男  | 31 | 助理工程师 | 应用化学     | 8          |

附表 1-2 使用仪器登记表

| 验证试验室          | 仪器名称   | 规格型号      | 性能状况 |
|----------------|--------|-----------|------|
| 中国环境监测总站       | 颗粒物采样器 | 崂应3012H-D | 正常   |
| 北京市环境保护监测中心    | 颗粒物采样器 | 崂应3012H-D | 正常   |
| 河北省环境监测中心站     | 颗粒物采样器 | 崂应3012H-D | 正常   |
| 湖北省环境监测中心站     | 颗粒物采样器 | 天虹880F    | 正常   |
| 青岛崂山应用技术研究     | 颗粒物采样器 | 崂应3012H-D | 正常   |
| 青岛容广电子技术有限公司   | 颗粒物采样器 | 崂应3012H-D | 正常   |
| 上海敏友环境检测技术有限公司 | 颗粒物采样器 | 崂应3012H-D | 正常   |

## 1.2 方法检出限测试数据

附表 1-3 方法检出限测试数据表

验证单位：中国环境监测总站

测试日期：2014.11.12

| 平行样品编号                                     |   | 采样头   | 备注 |
|--|---|-------|----|
| 测定结果<br>( $\text{mg}/\text{m}^3$ )         | 1 | 0.17  |    |
|  | 2 | 0.12  |    |
|  | 3 | 0.15  |    |
|  | 4 | 0.12  |    |
|  | 5 | 0.11  |    |
|  | 6 | 0.17  |    |
|  | 7 | -0.02 |    |
| 平均值 $\bar{x}_1$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) |   | 0.117 |    |
| 标准偏差 $S_1$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )      |   | 0.065 |    |
| t 值  |   | 3.143 |    |
| 检出限 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )             |   | 0.2   |    |
| 注：下角标 <sub>1</sub> 为实验室编号。                 |   |       |    |

附表 1-4 方法检出限测试数据表

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2014.11.08

| 平行样品编号                               |   | 采样头   | 备注 |
|--------------------------------------|---|-------|----|
| 测定结果<br>(mg/m <sup>3</sup> )         | 1 | -0.04 |    |
|                                      | 2 | 0.06  |    |
|                                      | 3 | 0.04  |    |
|                                      | 4 | 0.09  |    |
|                                      | 5 | 0.06  |    |
|                                      | 6 | 0.20  |    |
|                                      | 7 | 0.20  |    |
| 平均值 $\bar{x}_2$ (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 0.771 |    |
| 标准偏差 $S_2$ (mg/m <sup>3</sup> )      |   | 0.138 |    |
| t 值                                  |   | 3.143 |    |
| 检出限 (mg/m <sup>3</sup> )             |   | 0.4   |    |
| 注：下角标 <sub>2</sub> 为实验室编号。           |   |       |    |

附表 1-5 方法检出限测试数据表

验证单位：河北省环境监测中心站

测试日期：2014.11.06

| 平行样品编号                               |   | 采样头   | 备注 |
|--------------------------------------|---|-------|----|
| 测定结果<br>(mg/m <sup>3</sup> )         | 1 | 0.9   |    |
|                                      | 2 | 0.7   |    |
|                                      | 3 | 0.7   |    |
|                                      | 4 | 1.0   |    |
|                                      | 5 | 0.6   |    |
|                                      | 6 | 0.8   |    |
|                                      | 7 | 0.7   |    |
| 平均值 $\bar{x}_3$ (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 0.087 |    |
| 标准偏差 $S_3$ (mg/m <sup>3</sup> )      |   | 0.088 |    |
| t 值                                  |   | 3.143 |    |
| 检出限 (mg/m <sup>3</sup> )             |   | 0.3   |    |
| 注：下角标 <sub>3</sub> 为实验室编号。           |   |       |    |

附表 1-6 方法检出限测试数据表

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2014.11.01

| 平行样品编号                               |   | 采样头   | 备注 |
|--------------------------------------|---|-------|----|
| 测定结果<br>(mg/m <sup>3</sup> )         | 1 | 0.40  |    |
|                                      | 2 | 0.64  |    |
|                                      | 3 | 0.56  |    |
|                                      | 4 | 0.64  |    |
|                                      | 5 | 0.48  |    |
|                                      | 6 | 0.64  |    |
|                                      | 7 | 0.16  |    |
| 平均值 $\bar{x}_4$ (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 0.503 |    |
| 标准偏差 $S_4$ (mg/m <sup>3</sup> )      |   | 0.177 |    |
| t 值                                  |   | 3.143 |    |
| 检出限 (mg/m <sup>3</sup> )             |   | 0.6   |    |
| 注：下角标 <sub>4</sub> 为实验室编号。           |   |       |    |

## 1.3 精密度测试数据

附表 1-7 精密度测试数据表

验证单位：中国环境监测总站

验证时间：2014.09.24、2014.09.28、2015.12.25

| 平行号                                  |   | 样品   |      |      |
|--------------------------------------|---|------|------|------|
|                                      |   | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )            | 1 | 0.37 | 4.11 | 8.17 |
|                                      | 2 | 0.32 | 4.66 | 6.08 |
|                                      | 3 | 0.35 | 4.04 | 8.22 |
|                                      | 4 | 0.22 | 4.28 | 7.82 |
|                                      | 5 | 0.28 | 4.38 | 8.12 |
|                                      | 6 | 0.32 | 4.20 | 7.82 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 0.31 | 4.28 | 7.70 |
| 标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )      |   | 0.05 | 0.22 | 0.81 |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                   |   | 16.3 | 5.3  | 10.4 |

附表 1-8 精密度测试数据表

验证单位：中国环境监测总站

验证时间：2015.01.29、2014.12.13、2015.12.15

| 平行号                                  |   | 样品   |      |       |
|--------------------------------------|---|------|------|-------|
|                                      |   | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3  |
| 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )            | 1 | 1.54 | 6.35 | 9.11  |
|                                      | 2 | 1.51 | 4.97 | 8.97  |
|                                      | 3 | 1.34 | 6.05 | 10.38 |
|                                      | 4 | 1.47 | 5.45 | 10.30 |
|                                      | 5 | 1.56 | 5.67 | 10.26 |
|                                      | 6 | 1.32 | 5.70 | 10.17 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 1.46 | 5.70 | 9.86  |
| 标准偏差Si (mg/m <sup>3</sup> )          |   | 0.10 | 0.48 | 0.65  |
| 相对标准偏差RSD <sub>i</sub> (%)           |   | 8.0  | 8.4  | 6.4   |

## 1.4 实验室间偏差数据

附表 1-9 实验室间偏差测试数据表

验证时间：2015.12.15

| 实验室名称            | 样品 1 | 样品 2 | 样品 3 | 样品 4 | 样品 5 | 平均值 |
|------------------|------|------|------|------|------|-----|
| 1、中国环境监测总站       | 3.1  | 3.0  | 2.7  | 2.9  | 3.5  | 3.0 |
| 2、北京市环境保护监测中心    | 2.4  | 2.7  | 2.7  | 2.6  | 3.0  | 2.7 |
| 3、河北省环境监测中心站     | 2.0  | 2.5  | 2.1  | -    | -    | 2.2 |
| 4、青岛崂山应用技术研究所    | 2.9  | 3.2  | 3.3  | 3.5  | -    | 3.2 |
| 5、青岛容广电子技术有限公司   | 2.7  | 2.0  | 3.1  | -    | -    | 2.6 |
| 6、上海敏友环境检测技术有限公司 | 2.7  | 2.5  | 3.0  | 2.8  | -    | 2.8 |

## 1.5 整体称重、分体称重比对数据

附表 1-10 整体称重、分体称重比较表

验证单位：湖北省环境监测中心站

验证时间：2014.11.31

| 类别  |          | 第一组    | 第二组    | 第三组    | 第四组    | 第五组    | 第六组    | 平均值   |
|-----|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 孔 1 | 整体增重 (g) | 0.0076 | 0.0044 | 0.0027 | 0.0013 | 0.0016 | 0.006  |       |
|     | 分体增重 (g) | 0.0065 | 0.0038 | 0.0017 | 0.0006 | 0.0011 | 0.0039 |       |
|     | 分体/整体比例  | 85.5%  | 86.4%  | 63.0%  | 46.2%  | 68.8%  | 65.0%  | 69.1% |
| 孔 2 | 整体增重 (g) | 0.0086 | 0.002  | 0.0048 | 0.0027 | 0.0012 | 0.0034 |       |
|     | 分体增重 (g) | 0.0073 | 0.0014 | 0.0026 | 0.0015 | 0.0010 | 0.0027 |       |
|     | 分体/整体比例  | 84.9%  | 70.0%  | 54.2%  | 55.6%  | 83.3%  | 79.4%  | 71.2% |

附表 1-11 整体称重、分体称重比较表

验证单位：北京市环境保护监测中心

验证时间：2014.11.13

| 类别  |          | 第一组     | 第二组     | 第三组     | 第四组     | 平均值   |
|-----|----------|---------|---------|---------|---------|-------|
| 孔 1 | 整体增重 (g) | 0.00139 | 0.00214 | 0.00112 | 0.00108 |       |
|     | 分体增重 (g) | 0.00072 | 0.00082 | 0.00084 | 0.0007  |       |
|     | 分体/整体比例  | 51.8%   | 38.3%   | 75.0%   | 64.8%   | 57.4% |

1.6 与 GB16157 比较数据

附表 1-12 本标准与 GB16157 比较表

验证单位：湖北省环境监测中心站

验证时间：2014.11.31

| 采样仪器          | 第一组 | 第二组 | 第三组 | 第四组 | 第五组 | 第六组 | 平均值 |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| TH-880F (滤膜)  | 153 | 144 | 144 | 136 | 147 | 135 | 143 |
| 崂应 3012H (滤膜) | 155 | 159 | 154 | 150 | 143 | 145 | 151 |
| 崂应 3012H (滤筒) | 149 | 142 | 140 | 139 | 136 | 137 | 141 |

1.7 单、双膜比较数据

附表 1-13 单、双膜比较表

验证单位：湖北省环境监测中心站

验证时间：2014.11.31

| 采样孔 | 封装滤膜情况     | 第一组 | 第二组 | 第三组 | 第四组 | 第五组 | 第六组 |
|-----|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 前 3 单后 3 双 | 195 | 191 | 190 | 181 | 187 | 178 |
| 2   | 前 3 双后 3 单 | 204 | 209 | 205 | 200 | 191 | 193 |

注：单位为mg/m<sup>3</sup>

附表 1-14 单、双膜比较表

验证单位：湖北省环境监测中心站

验证时间：2014.11.31

| 采样孔 | 封装滤膜情况     | 第一组  | 第二组  | 第三组  | 第四组  | 第五组  | 第六组  |
|-----|------------|------|------|------|------|------|------|
| 3   | 前 3 单后 3 双 | 5.27 | 6.54 | 4.04 | 1.90 | 2.29 | 8.71 |
| 4   | 前 3 双后 3 单 | 5.78 | 2.50 | 5.92 | 3.27 | 1.43 | 4.04 |

注：单位为 $\text{mg}/\text{m}^3$ 

附表 1-15 单、双膜比较表

验证单位：北京市环境保护监测中心

验证时间：2014.11.13

| 采样孔 | 封装滤膜情况 | 第一组     | 第二组     | 第三组     | 第四组     |
|-----|--------|---------|---------|---------|---------|
| 5   | 单      | 1.22846 | 1.82329 | 1.01994 | 0.99119 |
| 6   | 双      | 2.32942 | 2.97220 | 0.30698 | 1.10447 |

注：单位为 $\text{mg}/\text{m}^3$ 

## 1.8 滤膜截留效率数据

附表 1-16 滤膜截留效率测试表

验证单位：中国环境监测总站

验证时间：2014.11.27

| 滤膜类型  | 第 1min 平均截留效率 (%) | 第 31min 平均截留效率 (%) | 压力降 (Pa) |
|-------|-------------------|--------------------|----------|
| 进口玻纤  | 99.93             | 99.98              | >5000    |
| 进口石英  | 99.98             | 99.99              | >5000    |
| 国产玻纤  | 99.96             | 99.99              | 3200     |
| 进口特氟龙 | 100               | 100                | >5000    |

## 1.9 称量误差数据

附表 1-17 称量误差表

验证单位：北京市环境保护监测中心

验证时间：2014.11.04

| 称量次数 | 质量 (g)   | 称量次数 | 质量 (g)   |
|------|----------|------|----------|
| 1    | 15.78410 | 11   | 15.78390 |
| 2    | 15.78400 | 12   | 15.78399 |
| 3    | 15.78404 | 13   | 15.78398 |

|         |           |    |          |
|---------|-----------|----|----------|
| 4       | 15.78394  | 14 | 15.78393 |
| 5       | 15.78399  | 15 | 15.78395 |
| 6       | 15.78402  | 16 | 15.78398 |
| 7       | 15.78401  | 17 | 15.78396 |
| 8       | 15.78400  | 18 | 15.78400 |
| 9       | 15.78397  | 19 | 15.78396 |
| 10      | 15.78400  | 20 | 15.78400 |
| 平均值 (g) | 15.78399  |    |          |
| 标准偏差(g) | 0.0000425 |    |          |
| 称量误差(g) | 0.000127  |    |          |

附表 1-18 称量误差表

验证单位：河北省环境监测中心站

验证时间：2014.11.04

| 称量次数    | 质量 (g)    | 称量次数 | 质量 (g)   |
|---------|-----------|------|----------|
| 1       | 18.38769  | 11   | 18.38772 |
| 2       | 18.38770  | 12   | 18.38772 |
| 3       | 18.38769  | 13   | 18.38772 |
| 4       | 18.38769  | 14   | 18.38771 |
| 5       | 18.38770  | 15   | 18.38774 |
| 6       | 18.38771  | 16   | 18.38773 |
| 7       | 18.38771  | 17   | 18.38770 |
| 8       | 18.38772  | 18   | 18.38772 |
| 9       | 18.38773  | 19   | 18.38773 |
| 10      | 18.38772  | 20   | 18.38770 |
| 平均值 (g) | 18.38771  |      |          |
| 标准偏差(g) | 0.0000149 |      |          |
| 称量误差(g) | 0.0000448 |      |          |

附表 1-19 称量误差表

验证单位：湖北省环境监测中心站

验证时间：2014.10.30

| 称量次数    | 质量 (g)    | 称量次数 | 质量 (g)  |
|---------|-----------|------|---------|
| 1       | 18.8518   | 11   | 18.8514 |
| 2       | 18.8514   | 12   | 18.8513 |
| 3       | 18.8513   | 13   | 18.8516 |
| 4       | 18.8515   | 14   | 18.8515 |
| 5       | 18.8514   | 15   | 18.8514 |
| 6       | 18.8515   | 16   | 18.8515 |
| 7       | 18.8515   | 17   | 18.8513 |
| 8       | 18.8515   | 18   | 18.8515 |
| 9       | 18.8515   | 19   | 18.8515 |
| 10      | 18.8513   | 20   | 18.8514 |
| 平均值 (g) | 18.851455 |      |         |
| 标准偏差(g) | 0.000119  |      |         |
| 称量误差(g) | 0.000357  |      |         |

## 2. 方法验证数据汇总

4 家实验室检出限数据汇总如下，由于颗粒物测定的特殊性，因此未按照 4 倍检出限计算测定下限。

附表 2-1 检出限汇总表

| 实验室号 | 检出限( mg/m <sup>3</sup> ) |
|------|--------------------------|
| 1    | 0.2                      |
| 2    | 0.4                      |
| 3    | 0.3                      |
| 4    | 0.6                      |
| L    | 4                        |

结论：4 家实验室检出限均为超过本方法给出的最大检出限值（1.0 mg/m<sup>3</sup>）

附表 2-2 方法精密度数据汇总表.

| 实验室号                           | $\bar{x}$ | $S_i$ | $RSD_i$ |
|--------------------------------|-----------|-------|---------|
| 1                              | 3.0       | 0.30  | 9.89    |
| 2                              | 2.7       | 0.22  | 8.03    |
| 3                              | 2.2       | 0.26  | 12.03   |
| 4                              | 3.2       | 0.25  | 7.81    |
| 5                              | 2.6       | 0.57  | 21.41   |
| 6                              | 2.8       | 0.21  | 7.43    |
| L                              | 6         |       |         |
| $\bar{x}$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 2.75      |       |         |
| $S'$                           | 0.345     |       |         |
| $RSD'$                         | 12.5%     |       |         |
| 重复性限 r                         | 0.90      |       |         |
| 再现性限 R                         | 1.27      |       |         |

另实验室内偏差结果见表 1-7、1-8.

结论：选择燃煤电厂两种类型烟气各三种浓度，由一家实验室计算实验室内偏差，在有 GGH 的烟气中，实验室内偏差为 5.3%-16.3%，在无 GGH 的烟气中，实验室内偏差为 6.4%-8.4%，选取六家实验室在某电厂计算实验室间偏差，实验室间偏差为 12.5%。

3 家实验室称量误差汇总情况如下：

附表 2-3 称量误差汇总表

| 实验室号 | 称量误差( mg) | 备注      |
|------|-----------|---------|
| 1    | 0.127     | 十万分之一天平 |
| 2    | 0.015     |         |
| 3    | 0.357     | 万分之一天平  |
| L    | 4         |         |

结论：十万分之一天平可保证称量偏差小于 0.2mg，但万分之一天平不能保证，需确定称量误差后才可以使用。

### 3. 方法验证结论

1、最高方法检出限为 1.0 mg/m<sup>3</sup>；

2、在有 GGH 的烟气中，实验室内偏差为 5.3%-16.3%，在无 GGH 的烟气中，实验室内偏差为 6.4%-8.4%，实验室间偏差为 12.5%；

3、分体称重法与整体称重法比较，测定的浓度比在 57.4%-71.2%之间；且操作复杂，因此本标准仅列举整体称重法；

4、50-200 mg/m<sup>3</sup>范围内，选取约 150 mg/m<sup>3</sup>进行比较，本标准同GB16157 偏差在 10%之内；

5、封装一张膜与两张膜测定浓度之间无明显规律；

6、常见类型滤膜在污染源监测时间类似的情况下，滤膜截留效率满足要求；

7、两家使用十万分之一天平的实验室称量误差小于 0.2mg，一家使用万分之一天平的实验室称量误差大于 0.2mg，应使用十万分之一天平进行称量，使用万分之一天平需先确认称量误差是否满足方法要求。