

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

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

Technical specifications for continuous automated monitoring of
water-soluble ions in ambient air particulate matter (PM_{2.5})

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

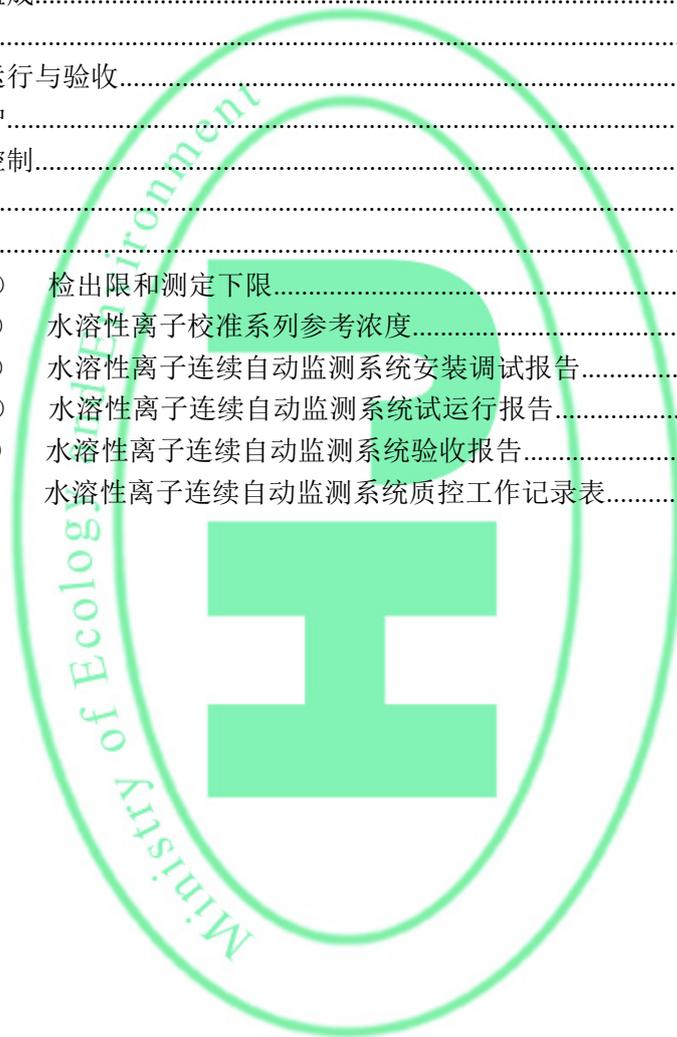
2023-12-05 发布

2024-07-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理与系统组成.....	2
5 技术性能要求.....	3
6 安装、调试、试运行与验收.....	4
7 系统日常运行维护.....	7
8 质量保证和质量控制.....	10
9 数据有效性判断.....	11
10 废物处置.....	11
附录 A（规范性附录） 检出限和测定下限.....	12
附录 B（资料性附录） 水溶性离子校准系列参考浓度.....	13
附录 C（资料性附录） 水溶性离子连续自动监测系统安装调试报告.....	14
附录 D（资料性附录） 水溶性离子连续自动监测系统试运行报告.....	20
附录 E（资料性附录） 水溶性离子连续自动监测系统验收报告.....	22
附录 F（资料性附录） 水溶性离子连续自动监测系统质控工作记录表.....	25



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气颗粒物(PM_{2.5})中水溶性离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)连续自动监测工作，制定本标准。

本标准规定了环境空气颗粒物(PM_{2.5})中水溶性离子连续自动监测系统的方法原理与系统组成、技术性能、安装、调试、试运行与验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断、废物处置等技术要求。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 F 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、河南省生态环境监测和安全中心、河北省石家庄生态环境监测中心、上海市环境监测中心和江苏省南京环境监测中心。

本标准生态环境部 2023 年 12 月 5 日批准。

本标准自 2024 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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

1 适用范围

本标准规定了环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测系统的方法原理与系统组成、技术性能、安装、调试、试运行与验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断、废物处置等技术要求。

本标准适用于采用离子色谱法的环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子（Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺）连续自动监测系统。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

HJ 653	环境空气颗粒物（PM ₁₀ 和PM _{2.5} ）连续自动监测系统技术要求及检测方法
HJ 655	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 799	环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F ⁻ 、Cl ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻ ）的测定 离子色谱法
HJ 800	环境空气 颗粒物中水溶性阳离子（Li ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ ）的测定 离子色谱法
HJ 817	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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

颗粒物（粒径≤2.5 μm） particulate matter; PM_{2.5}
环境空气中空气动力学直径≤2.5 μm的颗粒物，也称细颗粒物。

3.2

水溶性阴离子 water-soluble inorganic anions

环境空气颗粒物样品，在不加化学试剂的情况下用去离子水溶解的阴离子，包括F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等。

3.3

水溶性阳离子 water-soluble inorganic cations

环境空气颗粒物样品，在不加化学试剂的情况下用去离子水溶解的阳离子，包括Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等。

3.4

仪器空白 instrument blank

考察分析单元的空白情况，不接入样品采集单元及前处理单元，仅针对分析单元按照实际监测过程的条件设置测试得到的空白值。

3.5

系统空白 system blank

考察从采样到测试全流程的空白情况，一般为采用高效过滤器（性能要求为 $0.3\ \mu\text{m}$ 颗粒物过滤效率 $\geq 99.9\%$ ）或零点气接入采样系统，按照实际监测过程的条件设置测试得到的空白值。

3.6

实际状态 ambient state

温度为实际环境温度，压力为实际环境大气压时的状态。本标准中环境空气颗粒物水溶性离子的浓度值均为实际状态浓度值。

4 方法原理与系统组成

4.1 方法原理

环境空气样品经切割器、采样管进入仪器，通过分离装置（溶蚀器），气体样品被吸收液吸收后进入气体样品收集单元，颗粒物样品经过高温蒸汽发生器，与水蒸气混合、吸湿长大、冷凝后进入颗粒物样品收集单元。收集后的颗粒物样品经过滤器进入阴、阳离子色谱系统，通过内标或外标定量分析其中的水溶性离子含量。

4.2 系统组成

4.2.1 样品采集单元

样品采集单元由采样入口、切割器、采样管等组成，切割器性能应满足 HJ 653 中的相关要求。主要功能为切割分离环境空气颗粒物，并将气体和颗粒物输送至分离吸收单元。

4.2.2 分离吸收单元

分离吸收单元由溶蚀器、蒸汽发生器、冷凝装置、补液装置、管路、过滤器、泵等组成，主要功能为分离与吸收气体和颗粒物样品。气体和颗粒物样品通过溶蚀器分离，气体被溶液吸收从而捕集到气态的 HCl、NH₃、SO₂、HNO₂、HNO₃（气体捕集效率应 $\geq 98\%$ ），颗粒物进入蒸汽发生器，吸湿长大后被吸收液吸收（颗粒物捕集效率应 $\geq 98\%$ ）。吸收液经在线过滤器（孔径应 $\leq 1\ \mu\text{m}$ ）过滤后进入样品收集单元。

4.2.3 样品收集单元

样品收集单元由收集装置、管路、电磁阀等组成，主要功能为通过收集装置（收集注射器或收集小瓶等）分别收集气体和颗粒物样品。

4.2.4 分析单元

分析单元由阴离子色谱系统和阳离子色谱系统组成，包含泵、色谱柱、抑制器、电导检测器等，主要功能为分析测定颗粒物样品中的水溶性离子。

4.2.5 废液收集单元

废液收集单元由废液管和收集容器组成，主要功能为收集由分离吸收单元、样品收集单元、分析单元产生的废液。收集容器的容积应满足至少 7 d 的废液排放量。

4.2.6 数据处理单元

数据处理单元主要功能为数据的显示、采集、计算、储存和传输。

4.2.7 淋洗液单元

具备淋洗液自动发生器或人工配制淋洗液，每次配制的淋洗液量应保证至少 5 d 的连续运行。淋洗液配制参见 HJ 799、HJ 800 以及仪器和色谱柱说明书。

4.2.8 正压排气单元（可选配）

可选配正压排气单元，主要功能为防止淋洗液抽空后气体进入高压平流泵，保护高压平流泵的工作。

4.2.9 快速气体抽取单元（可选配）

可选配快速气体抽取单元，主要功能为消除吸收液中溶解的气体。

4.2.10 漏液检测报警单元（可选配）

可选配漏液检测报警单元，主要功能为及时对离子色谱系统漏液情况报警，提醒停机保护。

5 技术性能要求

仪器安装、调试、试运行与验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制涉及到的相关指标应符合表 1 的要求。

表 1 技术性能指标及要求

序号	技术性能指标		要求
1	温度	示值误差	在±2℃范围内
2	大气压	示值误差	在±1 kPa 范围内
3	采样流量	平均流量相对误差	在±5%范围内
		流量相对标准偏差	≤2%
		平均流量示值误差	在±2%范围内
4	检出限与测定下限		不高于附录 A 表 A.1 中的检出限和测定下限
5	仪器空白		不高于仪器检出限
6	系统空白		不高于方法检出限
7	校准曲线	线性相关系数	$r \geq 0.995$ ，曲线浓度设定可参见附录 B 表 B.1
8	精密度	相对标准偏差（中、高浓度）	≤5%
		相对标准偏差（低浓度）	≤10%
9	正确度	相对误差	在±10%范围内

注：上述流量均为体积流量。

6 安装、调试、试运行与验收

6.1 安装

6.1.1 监测点位

监测点位应满足 HJ 655 中的相关要求。

6.1.2 监测站房及辅助设施

监测站房及辅助设施应满足 HJ 655 及以下要求：

- a) 站房应配备专用的实验操作台面；
- b) 站房应设置气瓶放置间（柜）并安全放置气瓶，没有条件设置气瓶放置间（柜）时，应在特定位置放置气瓶并将其固定；站房内可安装气瓶漏气报警装置；
- c) 站房应配备冰箱（柜），确保标准溶液能够于 4 °C 以下冷藏、避光保存；
- d) 站房宜配备纯水机（净化后的去离子水电阻率应 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ，25 °C）、超声波清洗机（频率 40 kHz~60 kHz）；
- e) 站房应配备移液管（枪）、烧杯、容量瓶、一次性手套等耗材，以及相关试剂，参见 HJ 799、HJ 800 中的相关要求；
- f) 站房温度应保持在 25 °C \pm 5 °C 范围内，相对湿度不高于 80%。

6.1.3 监测仪器安装

监测仪器安装应符合 HJ 655 及仪器说明书中的相关要求。

6.1.4 数据采集和传输

监测仪器安装后应联网，数据采集和传输应满足 HJ 655 中的相关要求。

6.2 调试

6.2.1 调试检测的一般要求

监测系统在完成安装并正常运行后应调试检测。调试检测可由系统制造者、供应者、用户或受委托的具有检测能力的机构承担。调试检测的一般要求如下：

- a) 系统连续运行 168 h 后，开始调试检测；
- b) 如果因系统故障、断电等原因造成调试检测中断，则需对未完成的指标重新调试检测；
- c) 调试检测后应编制安装调试报告，安装调试报告格式参见附录 C。

6.2.2 调试检测指标和检测方法

6.2.2.1 调试检测指标

调试检测指标及要求应根据表 1 中的相关规定执行。

6.2.2.2 调试检测方法

6.2.2.2.1 温度测量示值误差

测量方法应满足 HJ 655 的相关要求。

6.2.2.2.2 大气压测量示值误差

测量方法应满足 HJ 655 的相关要求。

6.2.2.2.3 采样流量

测试方法应满足 HJ 655 的相关要求。

6.2.2.2.4 检出限和测定下限

配制浓度为估计方法检出限值 3~5 倍的标准溶液，将标准溶液手动注入仪器的分析系统平行测量 n ($n \geq 7$) 次。计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式 (1) 计算仪器检出限。

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

式中：IDL——仪器检出限，mg/L；

n ——标准溶液的平行测量次数；

S —— n 次平行测定的标准偏差，mg/L；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 2 取值。

表 2 t 值表

平行测量次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

根据样品采样体积、定容体积、仪器检出限，按公式 (2) 计算方法检出限。方法测定下限为方法检出限的 4 倍。

$$MDL = IDL \times \frac{V_0}{V} \quad (2)$$

式中：MDL——方法检出限， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

IDL——仪器检出限，mg/L；

V_0 ——定容体积，ml；

V ——采样体积（实际状态），有分流比的仪器应按照实际进样体积计算， m^3 。

6.2.2.2.5 仪器空白

未启动采样泵的状态下，采用手动进样方式，按照环境样品的仪器条件测试，将去离子水注入离子色谱系统，连续测量 n ($n \geq 7$) 次，计算平均值作为仪器空白测定结果。

6.2.2.2.6 系统空白

在采样口安装颗粒物高效过滤器（或使用零气发生器），确保接口不漏气，将环境空气中的颗粒物截留，待仪器稳定后，按照环境样品的仪器条件测试系统空白，连续测量 n ($n \geq 7$) 次，计算平均值作为系统空白。

6.2.2.2.7 校准曲线

建立至少含 6 个校准点（包括零浓度）的校准曲线。将仪器设置为手动进样，建立校准曲线。标准溶液的配制参见 HJ 799、HJ 800 及附录 B 的相关要求。

6.2.2.2.8 精密度

配制校准曲线低、中、高 3 个浓度点的标准溶液，待仪器运行稳定后，采用手动进样方式，将标准溶液注入离子色谱系统，每个浓度点平行测量 n ($n \geq 6$) 次，按公式（3）计算各浓度水平标准溶液测定的相对标准偏差。

$$RSD = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2 / (n-1)}}{\bar{\rho}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：RSD——某一浓度标准溶液测定结果的相对标准偏差，%；

ρ_i ——某一浓度标准溶液第 i 次测定的浓度值，mg/L；

$\bar{\rho}$ ——某一浓度标准溶液 n 次测定结果的平均值，mg/L；

n ——某一浓度标准溶液测量次数。

6.2.2.2.9 正确度

使用有证标准物质，采用手动进样方式，注入离子色谱系统，平行测量 n ($n \geq 6$) 次，按公式（4）计算相对误差。

$$RE = \frac{\bar{\rho}_n - \rho_a}{\rho_a} \times 100\% \quad (4)$$

式中：RE——标准物质测定均值与理论值的相对误差，%；

$\bar{\rho}_n$ ——标准物质 n 次测定的平均浓度值，mg/L；

ρ_a ——标准物质理论浓度值，mg/L；

n ——测量次数。

6.3 试运行

水溶性离子连续自动监测系统在现场完成安装、调试后投入试运行。试运行至少 30 d，因系统故障

等造成运行中断，恢复正常后，继续试运行。试运行结束后，按公式（5）计算数据获取率，数据获取率应 $\geq 90\%$ 。根据试运行结果编制试运行报告，试运行报告格式参见附录 D。试运行期间应正常开展日常运行维护，试运行总小时数不包括电力中断及日常运行维护造成的数据中断小时数。

$$R_a = \frac{T_t - T_f}{T_t} \times 100\% \quad (5)$$

式中： R_a ——数据获取率，%；
 T_t ——试运行总小时数，h；
 T_f ——系统故障小时数，h。

6.4 验收

6.4.1 验收条件

在申请验收前应具备以下验收条件：

- a) 水溶性离子连续自动监测系统完成安装、调试及试运行，出具试运行监测数据报表，并完成安装调试报告、试运行报告的编制，具备联网说明；
- b) 完成质量保证和质量控制计划文档的编制；
- c) 建立完整的水溶性离子连续自动监测系统的技术档案，包括仪器说明书、出厂资料、设备开箱清单、备品备件清单、仪器交接记录、运行维护记录表、质量控制记录表等。

6.4.2 验收内容

6.4.2.1 性能指标验收

对采样流量、系统空白、精密度、正确度开展验收测试，相应的测试方法见 6.2，测定结果应符合表 1 的要求。

6.4.2.2 联网验收

联网验收应满足 HJ 655 的相关要求，并完成运维、质控信息及仪器关键状态参数的联网。

6.4.2.3 相关制度、记录和档案验收

相关制度、记录和档案验收应满足 HJ 655 的相关要求。

6.4.3 验收报告

验收报告应满足 HJ 655 的相关要求，验收报告格式参见附录 E。

7 系统日常运行维护

7.1 基本要求

水溶性离子连续自动监测系统应连续运行，如仪器出现故障等情况，应采取有效措施及时恢复运行。

监测仪器主要技术参数应与仪器说明书要求和系统安装验收时的设置值保持一致。如需调整主要技术参数，应开展参数调整试验和仪器性能测试，记录测定结果并编制参数调整测试报告。

7.2 日常维护

7.2.1 监测站房及辅助设备日常巡检

监测站房及辅助设备日常巡检应满足 HJ 817 中的相关要求。应对站房及辅助设备定期巡检，每周至少巡检 1 次，巡检工作主要包括：

- a) 检查站房内温度是否保持在 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内，相对湿度不高于 80%，在冬、夏季节应注意站房内外温差，及时调整站房内温度或对采样管采取适当的温控措施，防止因温差造成采样装置出现冷凝水；
- b) 检查站房排风、排气装置是否正常工作；
- c) 检查采样头、采样管的完好性；
- d) 检查数据采集、传输与网络通信是否正常；
- e) 检查气瓶固定装置是否牢靠；
- f) 检查各种运维工具、仪器耗材、备件是否完好齐全；
- g) 检查空调、电源等辅助设备的运行状况是否正常，检查站房空调机的过滤网是否清洁；
- h) 检查各种消防、安全设施是否完好齐全，是否在有效期内；
- i) 及时清除站房周围的杂草和积水；
- j) 检查防雷设施是否正常，站房是否有漏雨现象；
- k) 检查仪器、工控机时间与北京时间是否一致，数据采集时间与平台展示时间是否同步；
- l) 做好每周巡检记录，并定期存档。

7.2.2 监测仪器日常维护

7.2.2.1 每日维护

监测仪器每日维护要求如下：

- a) 每日检查仪器采样流量、色谱柱压、柱温、电导率、目标离子色谱峰出峰时间和峰宽等工作参数；如在现场，还应查看管路是否有气泡或漏液，溶蚀器滤膜是否有气泡，系统中设置的样品序列是否足够，淋洗液是否充足；
- b) 以 $\text{PM}_{2.5}$ 或 PM_{10} 为首要污染物的重污染天气预警发布后，可根据仪器数据质量情况 24 h 内全面检查仪器 1 次；必要时校准或调整并避开重污染时段，重污染过程或沙尘影响结束后应及时清理采样头和切割器，并核查流量；
- c) 每日检查仪器监测结果，发现异常数据及时排查原因；
- d) 做好每日维护记录，并定期存档。

7.2.2.2 每周维护

监测仪器每周维护要求如下：

- a) 每周至少现场检查 1 次仪器运行状态；
- b) 每周至少检查 1 次监测仪器散热风扇污染情况，及时清洁；
- c) 每周至少检查 1 次户外缓冲瓶，及时清理积水；
- d) 每周至少检查 1 次蒸汽发生器水位是否正常、样品收集装置是否充满吸收液、管路是否有气泡与漏液；
- e) 每周至少检查 1 次溶蚀器是否正常，当发现漏液、有气泡或污染时，应及时分析原因，更换过滤器等耗材或备件；

- f) 对于颗粒物流路，每周至少更换 1 次过滤器；对于气体流路，如配有过滤器的，每两周至少更换 1 次过滤器；可根据仪器说明书要求及当地污染程度增加过滤器更换频次，新过滤器使用前应活化；
- g) 每周至少检查 1 次色谱柱柱效，当发现色谱柱柱效下降较多，如 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 色谱峰之间的分离度小于 1.2、 Na^+ 和 NH_4^+ 色谱峰之间的分离度小于 1.5 或 Na^+ 和水负峰/系统峰分离度小于 1.5 时，应及时更换相应的色谱柱与保护柱；
- h) 每周至少检查 1 次采样泵是否运转正常；
- i) 每周至少检查 1 次采样和排气管路是否有漏气或堵塞现象，流路管路是否洁净和畅通，及时发现并清除管路中的异物和气泡，必要时更换配件或耗材；
- j) 每周至少检查 1 次淋洗液液位，液位低于容器容积的 1/5 时应及时更换淋洗液，若使用淋洗液自动发生器，应及时添加去离子水；每次更换淋洗液后应检查目标离子的保留时间和背景电导率，查看保留时间漂移情况，如漂移超出 0.5 min，应及时排查原因；
- k) 每周至少检查 1 次废液桶，及时清空废液；
- l) 每两周使用去离子水（电阻率应 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ，25 °C）检查仪器基线与空白响应情况，如目标离子浓度高于仪器检出限，应及时排查后重新测试；
- m) 执行仪器说明书规定的其他周维护内容；
- n) 做好每周维护记录，并定期存档。

7.2.2.3 每月维护

监测仪器每月维护要求如下：

- a) 每月至少清洁 1 次采样头；在颗粒物污染较重或植物飞絮、飞虫影响较大的季节，应增加采样头的检查和清洁频次；清洁时，应完全拆开采样头和切割器，用蒸馏水或无水乙醇清洁（无水乙醇清洁后需再用蒸馏水清洁一遍），待完全晾干或用风机吹干后重新组装，组装时应检查密封圈的密封情况；
- b) 每月至少备份 1 次原始数据；
- c) 执行仪器说明书规定的其他月维护内容；
- d) 做好每月维护记录，并定期存档。

7.2.2.4 每季度维护

监测仪器每季度维护要求如下：

- a) 采用溶蚀器滤膜的仪器，每季度至少更换 1 次滤膜；
- b) 每季度至少清洁或更换 1 次溶蚀器、蒸汽发生器、采样及流路管路，根据当地污染程度可增加清洁频次；采样管路清洁后应检查气密性，并核查采样流量；
- c) 执行仪器说明书规定的其他季度维护内容；
- d) 做好每季度维护记录，并定期存档。

7.2.2.5 每半年维护

监测仪器每半年维护要求如下：

- a) 每半年至少更换 1 次蠕动泵管和采样泵过滤器，根据实际情况可适当增加更换频次；
- b) 执行仪器说明书规定的其他半年维护内容；
- c) 做好每半年维护记录，并定期存档。

7.2.2.6 每年维护

监测仪器每年维护要求如下：

- a) 每年对仪器预防性维护 1 次（或根据污染情况调整维护频次），检查与清洁样品采集单元和分析单元，更换必要的耗材与配件；维护后，应全面核查仪器状态，确保仪器在维护前后数据的准确性和可比性；
- b) 执行仪器说明书规定的其他年度维护内容；
- c) 做好每年维护记录，并定期存档。

7.3 故障检修

出现故障的仪器应检查和维修，具体要求如下：

- a) 根据仪器维修手册要求，开展故障判断和检修；
- b) 对于在现场能够诊断明确并且可以通过简单更换备件解决的仪器故障，应及时检修并尽快恢复正常运行；
- c) 对于不能在现场完成故障检修的仪器，应及时送修；
- d) 每次故障检修完成后，应核查或校准仪器；
- e) 每次故障检修完成后，应记录检修、核查、校准情况并存档。

8 质量保证和质量控制

8.1 校准曲线中间点浓度核查

每周至少核查 1 次校准曲线中间点浓度，配制并测试校准曲线中间点浓度的标准溶液，相对误差应在±10%范围内，否则应及时排查原因，重新测试至相对误差达到要求。

8.2 采样流量核查

每月至少核查 1 次采样流量，使用经过计量检定合格的 1 级标准流量计测试仪器采样流量，实测流量与仪器设定流量的相对误差应在±5%范围内，且示值流量与实测流量的示值误差应在±2%范围内，否则应及时调整仪器采样流量。

8.3 温度测量示值核查

每月至少核查 1 次温度测量示值，使用经过计量检定合格的 1 级标准温度计测量环境温度，仪器显示的环境温度值与实测的环境温度值的误差应在±2℃范围内，否则应及时调整仪器环境温度示值。

8.4 大气压测量示值核查

每月至少核查 1 次大气压测量示值，使用经过计量检定合格的 0.5 级标准气压计测量环境大气压，仪器显示的环境大气压值与实测的环境大气压值的误差应在±1 kPa 范围内，否则应及时调整仪器环境大气压示值。

8.5 仪器空白核查

每月至少核查 1 次仪器空白，在未启动采样泵的状态下，采用手动进样的方式，将去离子水注入离子色谱系统，所有目标离子的仪器空白应小于等于仪器检出限，否则应及时排查原因，重新测试至仪器空白达到要求。每次重启系统后应核查仪器空白。

8.6 校准曲线的建立

使用外标法定量的仪器，每月至少建立 1 次校准曲线。当仪器更换定量环、色谱柱、抑制器等核心部件后，应重新建立校准曲线，并更新分析软件中的样品序列。校准曲线至少含 6 个校准点（包括零浓度），曲线不强制过零点（环境样品浓度较低的情况下可强制过零点），校准曲线线性相关系数应满足 $r \geq 0.995$ ，否则应重新建立校准曲线。

8.7 正确度核查

每次建立完校准曲线后，使用有证标准物质测定所有目标离子，重复测量 3 次，测定均值与理论值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 范围内，否则应及时排查原因，重新测试至正确度达到要求。

8.8 数据一致性核查

每半年至少核查 1 次数据一致性。不应采用模拟量传输等可能导致数据偏差的方式，数据采集仪记录的数据与仪器显示和存储的数据应一致，否则应及时检查仪器和数据采集仪的参数设置等是否正常。每次更换仪器后，应核查数据一致性。

8.9 计量溯源性要求

计量器具（如流量计、温度计、气压计等）应检定或校准合格，并在有效期内。标准溶液应使用有效期内的有证标准物质配制。

8.10 质控记录

质控工作应填写记录表，记录表参见附录 F。

9 数据有效性判断

数据有效性判断要求如下：

- a) 仪器正常运行时获取的经审核符合质控要求的监测数据为有效数据，应全部参与统计；
- b) 核查、维护保养仪器或仪器出现故障等非正常监测期间的数据为无效数据；仪器启动至预热完成时段内的数据为无效数据；
- c) 监测频次一般不低于每小时 1 组数据，低浓度环境条件下，如 1 h 采样的监测结果低于方法检出限，则可延长采样时长；
- d) 低浓度环境条件下仪器正常运行出现的零值或负值为有效数据，应采用二分之一方法检出限作为修正后的值参与统计；在运行不稳定或其他监测质量不受控情况下出现的零值或负值为无效数据，不参与统计；
- e) 对于缺失和判断为无效的数据均应注明原因，并保留原始记录；
- f) 对于保留时间漂移或积分错误的目标离子峰，应重新手动积分，并回补数据；
- g) 每月监测数据有效率为每月实际获得的有效数据量与每月应有数据量的比值，其结果应不低于 75%；每月应有数据量为每月总小时数与目标离子数量的乘积，总小时数应扣除停电等不可抗力因素导致数据缺失的小时数。

10 废物处置

监测过程中产生的废液应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

附录 A
(规范性附录)
检出限和测定下限

环境空气样品采样体积 $\leq 1 \text{ m}^3$ (实际状态)，定容体积 $\leq 25 \text{ ml}$ ，进样体积 $\leq 500 \mu\text{l}$ 时，8种水溶性离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 的仪器检出限、方法检出限与方法测定下限见表 A.1。

表 A.1 8种水溶性离子的检出限和测定下限

离子名称	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
仪器检出限 (mg/L)	0.003	0.005	0.006	0.005	0.005	0.005	0.004	0.003
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.09	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1
方法测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.36	0.8	1.2	1.2	1.2	1.2	0.8	0.4

附录 B
(资料性附录)
水溶性离子校准系列参考浓度

校准曲线浓度范围应根据监测点位所在城市的 PM_{2.5} 浓度水平设定，表 B.1 为不同污染程度下的校准曲线浓度系列参考值，监测工作中可根据实际情况调整，确保环境样品浓度不超出校准曲线浓度范围。

表 B.1 水溶性离子校准系列参考浓度

PM _{2.5} 浓度范围 (μg/m ³)	目标离子	标准系列浓度 (μg/L)					
		0	20.0	30.0	40.0	60.0	80.0
$\rho < 75$	Cl ⁻ 、Na ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺	0	20.0	30.0	40.0	60.0	80.0
	NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、NH ₄ ⁺	0	50.0	100.0	200.0	400.0	800.0
$75 \leq \rho < 115$	Cl ⁻ 、Na ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺	0	50.0	100.0	200.0	400.0	800.0
	NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、NH ₄ ⁺	0	100.0	200.0	400.0	800.0	1600.0
$\rho \geq 115$	Cl ⁻ 、Na ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺	0	50.0	100.0	200.0	400.0	800.0
	NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、NH ₄ ⁺	0	250.0	500.0	1000.0	2000.0	4000.0

注 1：上述浓度系列适用于采样体积 1 m³（实际状态）、定容体积 25 ml、定量环体积 500 μl 条件下的测试。
注 2：根据当地污染特征及仪器性能目标离子可增加 F⁻、NO₂⁻。

附录 C
(资料性附录)
水溶性离子连续自动监测系统安装调试报告

环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 中水溶性离子 连续自动监测系统安装调试报告

站点名称: _____

仪器名称: _____

安装调试单位名称: _____ (公章)

年 月 日

表 C.1 环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测系统站点基本信息

站点名称			
点位类型		站点建设性质 (新、改建)	
管理(托管)单位		主管部门	
监测项目		分析方法	
站房面积		站房结构	
采样入口距地面高度		采样入口距站房 房顶高度	
站点周围情况简述:			
站点地理位置	省 市 县(区) 路(乡,镇) 号(村) 东经: 北纬:		
仪器供应商			
建设开工日期	年 月 日		
建设项目投入试运行日期	年 月 日		

表 C.2 环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测系统点位和采样口周边情况表

项目	具体要求	是否符合	
		是√	否×
点位周边情况	监测点周围没有阻碍环境空气流通的高大建筑物、树木或其他障碍物		
	从监测点到附近最高障碍物之间的水平距离，是否为该障碍物高出采样口垂直距离的两倍以上		
	监测点周围建设情况是否稳定		
	监测点是否能长期使用，且不会改变位置		
	监测点是否地处相对安全和防火措施有保障的地方		
	监测点附近没有强电磁干扰		
	监测点附近是否具备稳定可靠的电源供给		
	监测点的通信线路是否方便安装和检修		
	监测点周边是否有便于出入的车辆通道		
采样口位置情况	采样口距地面的高度是否在 3 m~15 m 范围内		
	在采样口周围 270°捕集空间范围内环境空气流动是否不受影响		
	采样口离建筑物墙壁、屋顶等支撑物表面的距离是否大于 1 m		
	采样口是否高于实体围栏 0.5 m 以上		
	当设置多个采样口时，采样口之间的水平距离是否大于 1 m		
其他情况			
小结			

表 C.3 环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 中水溶性离子连续自动监测系统站房建设和仪器安装情况表

站点名称			
站点地址			
仪器编号		安装人员	
项目	具体要求	是否符合	
		是√	否×
一般要求	站房面积不小于 15 m ²		
	站房室内地面到天花板高度不小于 2.5 m		
	站房室内地面距房顶平台高度不大于 5 m		
	站房是否有防水、防潮、隔热、保温措施		
	站房是否有符合要求的防雷和防电磁干扰设施		
	站房排气口离站房地面的距离是否在 20 cm 以上		
	站房内环境条件: 温度 25 ℃±5 ℃; 相对湿度≤80%; 大气压 80 kPa~106 kPa		
配电要求	站房供电系统是否配有电源过压、过载保护装置		
	站房内是否采用三相五线供电, 分相使用		
	站房内布线是否加装线槽		
辅助设施	空调	空调机出风口未正对仪器和采样管	
		空调是否具有来电自启动功能	
	配套设施	站房是否配备自动灭火装置	
		站房是否安装有带防尘百叶窗的排气风扇	
		站房是否有冰箱、实验台面等配套辅助设施	
仪器安装	仪器安装完成后, 后方空间是否大于等于 0.8 m		
	仪器安装完成后, 顶部空间是否大于等于 0.4 m		
	采样管是否竖直安装, 采样进气口离安装水平高度在 1 m~2 m 范围内		
	采样管与屋顶法兰连接部分密封防水		
	采样管长度不超过 5 m		
	切割器应方便拆装、清洁		
	采样管支撑部件与房顶和采样管的连接应牢固、可靠, 防止采样管摇摆		
	数据采集和传输设备是否能正确记录、存储与显示采集到的数据和状态		
其他情况			

表 C.4 环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 中水溶性离子连续自动监测系统调试检测记录表

站点名称	仪器编号				
调试检测日期	检测人员				
项目	检测结果		是否符合要求		
			是√	否×	备注/其他
温度测量示值误差	标准温度计实测环境温度值 (°C)				
	仪器温度显示值 (°C)				
	示值误差 (°C)				
大气压测量示值误差	标准气压计实测环境大气压值 (kPa)				
	仪器大气压显示值 (kPa)				
	示值误差 (kPa)				
采样流量	标准流量计平均值 (L/min)				
	仪器流量平均值 (L/min)				
	平均流量相对误差 (%)				
	流量相对标准偏差 (%)				
	平均流量示值误差 (%)				
仪器检出限 (mg/L)					
方法检出限 (μg/m ³)					
方法测定下限 (μg/m ³)					
仪器空白 (mg/L)					
系统空白 (μg/m ³)					
校准曲线	线性相关系数 r				
精密度	相对标准偏差 (%)				
正确度	相对误差 (%)				

续表

调试检测结论	
--------	--

编制人：

审核人：

批准人：

日期：

日期：

日期：



附录 D
(资料性附录)
水溶性离子连续自动监测系统试运行报告

环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 中水溶性离子 连续自动监测系统试运行报告

站点名称: _____

仪器名称: _____

试运行单位名称: _____ (公章)

年 月 日

表 D.1 环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 中水溶性离子连续自动监测系统试运行情况记录表

站点名称				
站点地址				
开始时间		结束时间		试运行总小时数 (h)
故障次数	故障时段	故障现象及排查情况说明	故障小时数 (h)	签名
1				
2				
3				
4				
5				
.....				
合计	/	/		
数据获取率 (%)				

编制人:

审核人:

批准人:

日期:

日期:

日期:

附录 E
(资料性附录)
水溶性离子连续自动监测系统验收报告

环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 中水溶性离子
连续自动监测系统验收报告

站点名称: _____

仪器名称: _____

用户单位名称: _____ (公章)

年 月 日

表 E.1 基本情况

环境空气颗粒物（PM _{2.5} ）中水溶性离子连续自动监测系统安装单位：	
联系人：	单位地址：
邮政编码：	联系电话：
安装点位：	
系统名称及型号：	
监测项目：	
系统生产单位：	
系统试运行单位：	
试运行完成时间：	
是否具备生态环境部环境监测仪器质量监督检验中心出具的产品适用性检测合格报告：	
是否具备水溶性离子连续自动监测系统的安装调试报告、试运行报告（含试运行监测数据报表）：	
是否具备质量保证和质量控制计划文档：	
是否具备水溶性离子连续自动监测系统的技术档案：	
备注：	

附录 F
(资料性附录)

水溶性离子连续自动监测系统质控工作记录表

表 F.1 环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 中水溶性离子连续自动监测系统日常质控工作记录表

站点名称				资产编号		
仪器型号				出厂编号		
环境条件	温度 (°C) :		相对湿度 (%) :		其他:	
质控设备信息	设备名称	型号		资产编号	检定有效期	
	流量计					
	温度计					
	气压计					
采样流量核查						
仪器设定流量 (L/min)	仪器示值流量 (L/min)	标准流量计读数 (L/min)		设定流量相对误差 (%)	流量示值误差 (%)	是否合格
		修正前	修正后			
采样流量调整						
仪器设定流量 (L/min)	调整前			调整后		
	仪器显示流量 (L/min)	标准流量计读数 (L/min)		仪器显示流量 (L/min)	标准流量计读数 (L/min)	
		修正前	修正后		修正前	修正后
温度、大气压核查						
温度核查	仪器显示温度 (°C)			大气压核查	仪器显示大气压 (kPa)	
	标准温度计读数 (°C)				标准气压计读数 (kPa)	
	示值误差 (°C)				示值误差 (kPa)	
	是否合格				是否合格	

续表

温度、大气压调整								
参考标准读数		调整前			调整后			
标准温度计 (°C)		仪器显示温度 (°C)			仪器显示温度 (°C)			
标准气压计 (kPa)		仪器显示大气压 (kPa)			仪器显示大气压 (kPa)			
仪器空白核查								
目标离子	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
仪器检出限 (mg/L)								
实测值 (mg/L)								
是否合格								
正确度核查								
目标离子	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
理论值 (mg/L)								
实测值 1 (mg/L)								
实测值 2 (mg/L)								
实测值 3 (mg/L)								
平均值 (mg/L)								
相对误差 (%)								
是否合格								

编制人:

审核人:

批准人:

日期:

日期:

日期:

表 F.2 校准曲线建立及校准曲线中间点浓度核查记录表

校准曲线建立							校准曲线中间点浓度核查			
校准日期:							核查日期:			
() 离子 校准曲线	浓度点	1	2	3	4	5	6	理论值 (μg/L)	实测值 (μg/L)	相对误差 (%)
	浓度值 (μg/L)									
	响应值 (μS·min)									
	曲线方程:	相关系数:								
() 离子 校准曲线	浓度点	1	2	3	4	5	6	理论值 (μg/L)	实测值 (μg/L)	相对误差 (%)
	浓度值 (μg/L)									
	响应值 (μS·min)									
	曲线方程:	相关系数:								
() 离子 校准曲线	浓度点	1	2	3	4	5	6	理论值 (μg/L)	实测值 (μg/L)	相对误差 (%)
	浓度值 (μg/L)									
	响应值 (μS·min)									
	曲线方程:	相关系数:								
() 离子 校准曲线	浓度点	1	2	3	4	5	6	理论值 (μg/L)	实测值 (μg/L)	相对误差 (%)
	浓度值 (μg/L)									
	响应值 (μS·min)									
	曲线方程:	相关系数:								

续表

校准曲线建立							校准曲线中间点浓度核查			
校准日期:							核查日期:			
() 离子 校准曲线	浓度点	1	2	3	4	5	6	理论值 (μg/L)	实测值 (μg/L)	相对误差 (%)
	浓度值 (μg/L)									
	响应值 (μS·min)									
	曲线方程:	相关系数:								
() 离子 校准曲线	浓度点	1	2	3	4	5	6	理论值 (μg/L)	实测值 (μg/L)	相对误差 (%)
	浓度值 (μg/L)									
	响应值 (μS·min)									
	曲线方程:	相关系数:								
() 离子 校准曲线	浓度点	1	2	3	4	5	6	理论值 (μg/L)	实测值 (μg/L)	相对误差 (%)
	浓度值 (μg/L)									
	响应值 (μS·min)									
	曲线方程:	相关系数:								
() 离子 校准曲线	浓度点	1	2	3	4	5	6	理论值 (μg/L)	实测值 (μg/L)	相对误差 (%)
	浓度值 (μg/L)									
	响应值 (μS·min)									
	曲线方程:	相关系数:								

编制人:

审核人:

批准人:

日期:

日期:

日期: