

成分检测用细颗粒物收集方法

成分检测用细颗粒物收集法

目录

1. 概要	1
1.1 前言	2
1.2 用语的定义	2
2. 设备和器具	3
2.1 各部位的结构	3
3. 试样收集	12
3.1 按不同成分选择和准备滤网	12
3.2 准备工作	15
3.3 收集试样	16
3.4 流量的调整和校正	17
3.5 双重检测	18
4. 标准作业程序 (SOPs)	18
4.1 制作 SOPs	18
4.2 SOPs 的内容	18
5. 报告	19
5.1 记录试样收集作业	19
5.3 有关精度管理的报告	19
6. 参考文献	19

成分检测用细颗粒物收集方法

1. 概要

本章的目的在于掌握环境大气的浮游颗粒物中粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 、具有 50%cut 特性的颗粒物（以下称 $\text{PM}_{2.5}$ ）的组成成分（无机元素、离子、碳（有机碳或元素碳）），介绍成分分析用试样的收集方法。

$\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的日常监控检测已经在《环境大气日常监测手册第 6 版¹⁾》（以下简称《日常监测手册》）中的“细颗粒物检测仪”章节中的“滤网收集—质量法（标准检测法）”中加以规定。《日常监测手册》是通过连续检测 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度、判断是否符合环境标准时加以利用的，规定了相关的维持管理方法。

成分分析的目的在于研究促进采取环境污染对策，因此收集方法与《日常监测手册》规定的方法不尽相同。例如：收集用于环境标准评估的试样时，要求从 0 点到 24 点进行取样，而进行成分分析时，只要能够妥善获取以 1 天为单位的数据，也可以根据分析作业的安排，从上午开始采样。

请注意，试样收集方法与《日常监测手册》规定的方法不尽相同。具体不同之处归纳如下：

	日常监测手册	本手册
1. 采样器的组成	①可以显示空气吸入量及其他必要的参数。 ②可以显示收集试样时的瞬间大气流量和累计大气流量（显示实际流量）、气温等检测值，并可以控制保护壳的温度。	希望能够显示空气吸入量及其他必要参数，但并非必要条件。流量控制可以是实际流量或者质量控制的两者之一。 保护壳内外的温度差有可能致使半挥发性物质挥发，因此希望采用内外温度相同的结构。
2. 试样收集开始时间和收集时间	自 0 点开始收集试样，原则上收集时间为 24 个小时。	希望开始收集试样的时间与附近的地方公共团体统一（例如可以选择从 9 点到 10 点之间开始收集）。收集时间为 24 ± 1 个小时。
3. 滤网的质量测定	使用聚四氟乙烯（以下简称 PTFE）滤网，在 $21.5\pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $35\pm 5\%$ 的环境下进行称量。	使用 PTFE 或者石英纤维滤网。在分析成分的同时，还需要掌握质量浓度。质量浓度的测量方法原则上与《日常监测手册》的方法相同，对滤网收集的试样进行称量（也可以使用被视为与标准检测法具有等价性的自动检测机的检测值，但必须使用成分分析试样收集时间段的平均值，此外还需附上特定该用于检测的自动检测机的相关信息）。

1.1 前言

本章介绍的试样收集方法，是使用 PM_{2.5} 低流量空气采样器，将环境大气中浮游颗粒物中的 PM_{2.5} 收集到滤网上的收集方法。

对于收集到的 PM_{2.5}，利用其他章节介绍的方法进行成分分析。在进行成分分析的同时还测量质量浓度的情况，除了可以参阅本手册之外，还请同时参阅《日常监测手册》。

本手册以收集到的 PM_{2.5} 的质量浓度测量值误差在±10%以内为前提，规定了流量等。但是，硝酸离子和氯化物离子等半挥发性成分在气温较高的时期或场所大部分都已挥发，难以收集；此外有机碳等物质也会吸收部分气体成分，造成一定的影响。这一点敬请注意。

1.2 用语的定义

(1) 粒径

是指将实际颗粒粒径换算成具有相同空气动力学特性的(密度为 1.0 的粒子)等效直径。

(2) 颗粒分离

按照一定的颗粒度，将大小粒子进行分离。

(3) 颗粒分离直径

利用通过颗粒分离设备的粒子占比表示粒径。例如:同一粒径的颗粒物质80%通过颗粒分离设备时，称80%颗粒分离直径。

(4) PM₁₀

是指大气浮游颗粒物中，粒径为10μm、50%分粒的小粒径颗粒物。

(5) PM_{2.5}

是指大气浮游颗粒物中，粒径为2.5μm、50%分粒的小粒径颗粒物。(具有图2.1-1中介绍的空气动力学的颗粒分离特性。)

(6) 颗粒分离设备

按照一定的颗粒分离直径，将粒子进行分离的设备。

① 撞击方式(惯性冲击型)

该设备由垂直向下的试样空气喷嘴和与其呈直角配置的撞击板构成。从喷嘴垂直喷出的气流射在撞击板上之后，气体向水平方向流动。因此，把由于惯性而与撞击板撞击的粗大粒子、以及随着气流水平方向流动的微小粒子进行分离。

② 旋风分离方式(离心分离型)

由圆筒、圆锥筒以及粒子滞留部组成。空气流在设备内部呈螺旋形旋转，借助离心力，粗大粒子撞击筒壁后，进入粒子滞留部；微小粒子则随着气流继续流动(请参阅图2.1-2)。

③ 虚拟撞击方式(假设惯性撞击型)

撤除冲击方式中使用的撞击板，设置反向喷嘴。从喷嘴中射出并被加速的粒子中，粗大粒子进入反向喷嘴后被捕获，与微小粒子进行分离(请参阅图2.1-3)。

(7) 实际流量

是指在采样地点实际吸入的空气体积流量。使用吸入空气时的气温和气压条件下的体积流量。

(8) 累计实际流量

从开始收集试样截至收集结束，收集的实际流量总和。

(9) 质量流量控制

是指即使气温和气压发生变化，也将质量流量控制在一定数值的流量控制。

(注意)

PM_{2.5}的标准检测法等规定，不受气温和气压的影响，对流量进行控制(实际流量控制)，将吸入的空气控制在一定体积。也可以进行质量流量控制。

但由于颗粒分离设备的性能是按照一定的体积流量进行设计的，所以进行质量流量控制时，需要注意，应该妥善发挥颗粒分离设备的性能。

(10) 质量浓度

单位体积浮游物质(在此是指颗粒物)的质量除以累计实际流量而得出的数值。单位是 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2. 设备和器具

如图2.1-4所示，细颗粒物质的收集设备由试样大气引进孔、颗粒分离设备、滤网保持器、流量控制器、吸入泵、显示器、记录器等构成。根据收集设备的不同，有的还需要引进管。除此之外还有机械和电气控制系统。在试样收集过程中，需要检测大气温度和大气压。如果收集设备没有配备大气温度和大气压检测仪，则需要另行检测或者利用收集地点的大气温度和大气压等气象观测数据(最好是连续记录的数据)。

试样收集设备一般用于室外，为了排除外部空气环境的影响，还需要设置防护箱。由于PM_{2.5}中含有易挥发成分，所以，防护箱最好采用滤网温度和外部空气温度之差为 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内的结构(利用风扇等，采用使外部空气进入防护箱内~循环~排放的结构)。如果无法利用风扇等引进外部空气并使其循环，则需要采取将容易发热的驱动部位与滤网隔离等办法，避免滤网和外气温度急剧变动。

如果收集设备中有试样大气引进管，则从试样大气引进孔至颗粒收集部位必须是垂直的直线结构，试样大气引进管不得弯曲。各部分的材质最好使用不产生影响检测数值的材料。

采样器最好具备与以下几点相同的功能。

- 可以显示吸入量以及其他必要的运转参数(收集开始及结束时间、大气温度、大气压等)。
- 可以显示收集过程中的瞬间大气流量、累计大气流量值(最好是可以显示实际流量值)以及气温等的检测值，并可控制防护箱内的温度。

2.1 各部位的结构

2.1.1 试样大气引进孔

试样大气引进孔应该采用将大气中悬浮颗粒物吸入颗粒分离设备时颗粒损失较少的结构，而且不受风雨等环境影响，可以防止昆虫等异物进入。其材质为不锈钢、铝合金或阳极氧化铝等耐候性物质。最好设置雨滴收集器，防止雨滴到达颗粒分离设备。

2.1.2 颗粒分离设备

(1) 颗粒分离方式及颗粒分离特性

颗粒分离设备采用旋风分离方式、虚拟撞击方式或撞击方式。PM_{2.5}颗粒分离设备具有与图2.1-1所示空气动力学的颗粒分离特性相同的性能。例如：美国国家环境保护局联邦等效法（FEM：Federal Equivalent Method）认可的旋风分离方式颗粒分离设备（图2.1-2）和虚拟撞击方式（图2.1-3）。

PM_{2.5}颗粒分离设备只要具有与图2.1-1所示空气动力学颗粒分离特性同等的性能、在24小时收集过程中，其吸入流量能够定量检测PM_{2.5}的质量浓度、同时不妨碍成分分析即可。如果可以确认颗粒分离特性的同等性，也可以采用示例以外的其他设备。这里所谓的同等性，是指50%颗粒分离直径为2.5 μm \pm 0.2 μm 、20%颗粒分离直径与80%分离直径之比的规定坡度为1.5以下。

(2) 颗粒分离设备的材质

颗粒分离设备的内侧应光滑，最好使用不锈钢、铝合金或者阳极氧化铝等不对检测结果产生影响的物质材料。

(3) 颗粒分离设备的清扫

每一周或两周清扫一次颗粒分离设备内部。如果选择撞击方式，还应更换内部滤网。

清扫时，使用柔软的布、纸、或者蘸过纯水的物品擦拭内侧，注意切勿划伤或留下纤维物质。使用纯水不能擦掉脏污时，可以使用乙醇或丙酮等擦拭，但应注意切勿将该类溶剂接触填料等。清扫完毕并充分干燥之后，进行组装。

(4) 使用撞击分离方式时的注意事项

美国国家环境保护局（EPA）联邦等效法指定的WINS撞击分离方式中，具有代表性的是湿式撞击分离方式。为了防止分离后的粗大颗粒再次飞散，在撞击部位安装浸油滤网。

采用这种方式进行有机碳等的成分分析时，有可能发生试样被油污染的现象，因此，进行有机碳等的成分分析时，应该注意是否有污染。如果撞击器若不涂覆油脂，在土壤颗粒卷扬或者黄沙颗粒飞扬的影响较大时，应该注意防止粗大颗粒含有的成分再次飞散。

2.1.3 试样大气引进管

试样大气引进管指的是连接颗粒分离设备和滤网保持器之间的管道。试样大气引进管应使用垂直管道，直至检测仪。试样大气引进管需要将大气中的PM_{2.5}在不发生物理和化学变化的状态下引至颗粒收集器。

(1) 材质

试样大气引进管的内面应光滑，最好采用不对检测结果产生影响的不锈钢、铝合金或者阳极氧化铝等材料。

(2) 试样大气引进管的清扫

引进管内部的脏污程度取决于该地区颗粒物质的浓度，清扫频度应依据各个设备的使用手册之规定。一般情况下，每年需要清扫一至两次。清扫方法与颗粒分离设备相同。

2.1.4 滤网保持器

(1) 滤网固定架

滤网固定架采用易于更换滤网、且不损伤滤网、不漏气的结构。也可以采用两排以上的滤网固定架，以便安装复数滤网。

- ① 支架：采用耐腐蚀材质，保障滤网有效收集面积为滤网总面积的70%左右。
- ② 护网：应具有相应强度，以保障大气通过滤网时不损伤滤网。其材质应具有耐腐蚀性，防止不纯物质附着在滤网上。
- ③ 填料：根据需要，使用填料防止漏气。由于直接接触滤网，所以需要使用不给滤网带来不纯物的材料。一般使用PTFE。

(2) 紧固件

安装滤网固定架时，需要使用耐腐蚀材料制造的紧固件，防止损坏或漏气。图2.1-5为滤网保持器示例。

2.1.5 流量控制器

检测PM_{2.5}时，需要始终保持一定的试样大气颗粒物质的颗粒分离特性，控制实际流量。同时，该流量应不受滤网压力损失变动的影响，最好将24小时的流量变动控制在颗粒分离设备设计流量的±4%以内。

流量控制通常使用的是采用质量流量计（mass flow meter）的质量流量控制器（MFC：mass flow controller）。由质量流量控制器单机控制流量的机种，在质量流量控制器校正条件、试样收集时的气温和气压不同时，如果只是单纯地设定质量流量控制器的流量，则实际吸引流量与设定值有可能出现几个百分点的差异。因此，为了使颗粒分离设备能够获得保持其颗粒分离特性的实际流量（误差±5%），需要按照收集试样时的气温和气压，调整质量流量控制器的设定值。关于流量调整和校正，请参阅3.4项。

作为参考，表 2.1-2 提示了使用撞击方式或旋风方式分离 PM_{2.5}时，质量流量控制器的实际流量随气温变动而变化时的颗粒分离特性变化。质量流量控制器的标准状态为 20℃、一个大气压、设定值为 16.7L/min 时，气压和空气粘度保持一定。

表 2.1-2 使用质量流量控制器*时的气温和 50%cut 粒径的关系

气温（℃）	-10	0	10	20	30	40
实际流量（L/min）	14.99	15.56	16.13	16.70	17.27	17.84
与 16.7L/min 之差（%）	-10.2	-6.8	-3.4	0.0	3.4	6.8
cut 粒径	2.64	2.59	2.54	2.50	2.46	2.42
与 2.5μm 之差（%）	5.6	3.6	1.6	0.0	-1.6	-3.2

*以 20℃、1 气压为标准状态的质量流量控制器、设定值为 16.7L/min 时。

2.1.6 吸引泵

针对偏心旋转泵、隔膜泵等检测条件，应该使用具备充分的流量及大的真空度（颗粒分

离设备设计流量的1.5倍以上、吸引压力为-30kPa左右)及脉动少的吸引泵。吸引泵必须具备经受长期检测的耐用性能和低噪声性能, 尽量降低对周边环境的影响。

2.1.7 显示器和记录器

显示器应该显示收集开始日期、收集结束日期、收集过程中的瞬间流量和累计流量(最好使用可以显示瞬间实际流量和累计实际流量的显示器)、以及温度等, 最好具备记录和输出功能。可以按照一定的时间间隔进行记录。如果还能显示和记录采样中断等异常现象, 则很方便。

2.1.8 温度计和大气压计

最好能够检测吸引大气时的温度(°C), 并可显示和记录收集过程中的检测值。安装大气压计时, 最好能够保障0.1kPa的实际环境中的分解能力。

2.1.9 其他

如果具备收集开始和结束的自动开关功能, 则很方便。在待机状态下或者收集结束之后, 滤网的温度最好保持在外气温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内的范围。如果不具备上述功能, 则滤网温度高于外气温度时, 收集试样中的半挥发性成分有可能挥发, 因此收集后, 必须尽快回收试样。

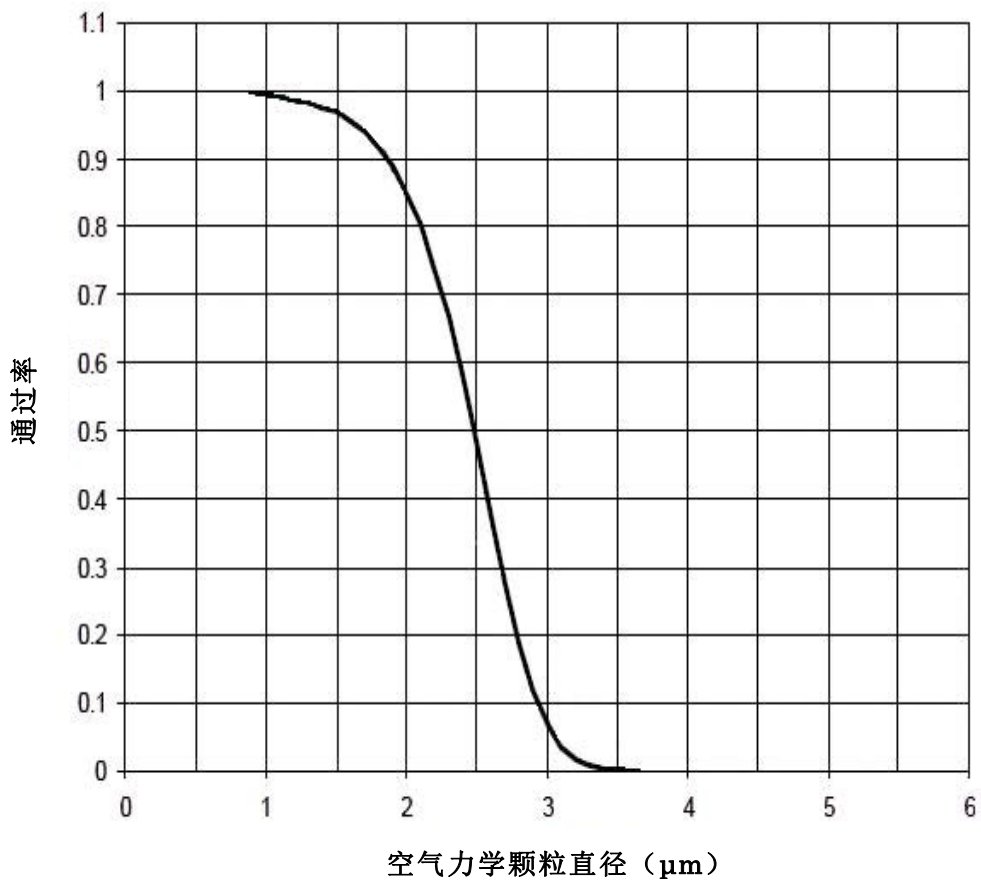


图 2.1-1 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒分离设备的通过率特性
 美国国家环境保护局 联邦标准法 (FRM :Federal Reference Method)
 WINS (Well Impactor Ninety-Six) 撞击方式

摘自: Evaluation of $\text{PM}_{2.5}$ Chemical Speciation Samplers for Use in the EPA National $\text{PM}_{2.5}$ Chemical Speciation Network Volume I-Introduction, Results, and Conclusions Final Report 15 July 2000

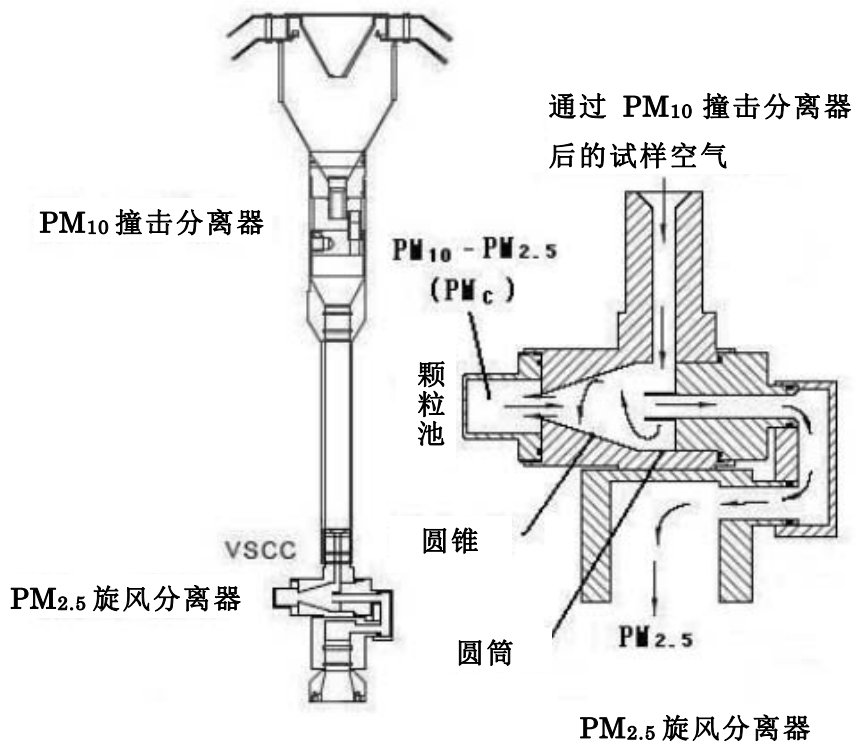


图 2.1-2 美国国家环境保护局 联邦等效法 (FEM) 认可的 $PM_{2.5}$ 颗粒分离设备 (VSCC: Very Sharp Cut Cyclone、设定流量: 16.7L/min)

摘自: VERY SHARP CUT CYCLONETM VSCCTM INSTRUCTIONS FOR USE AND MAINTENANCE BGI, INC. © April 2002 Version 1.3

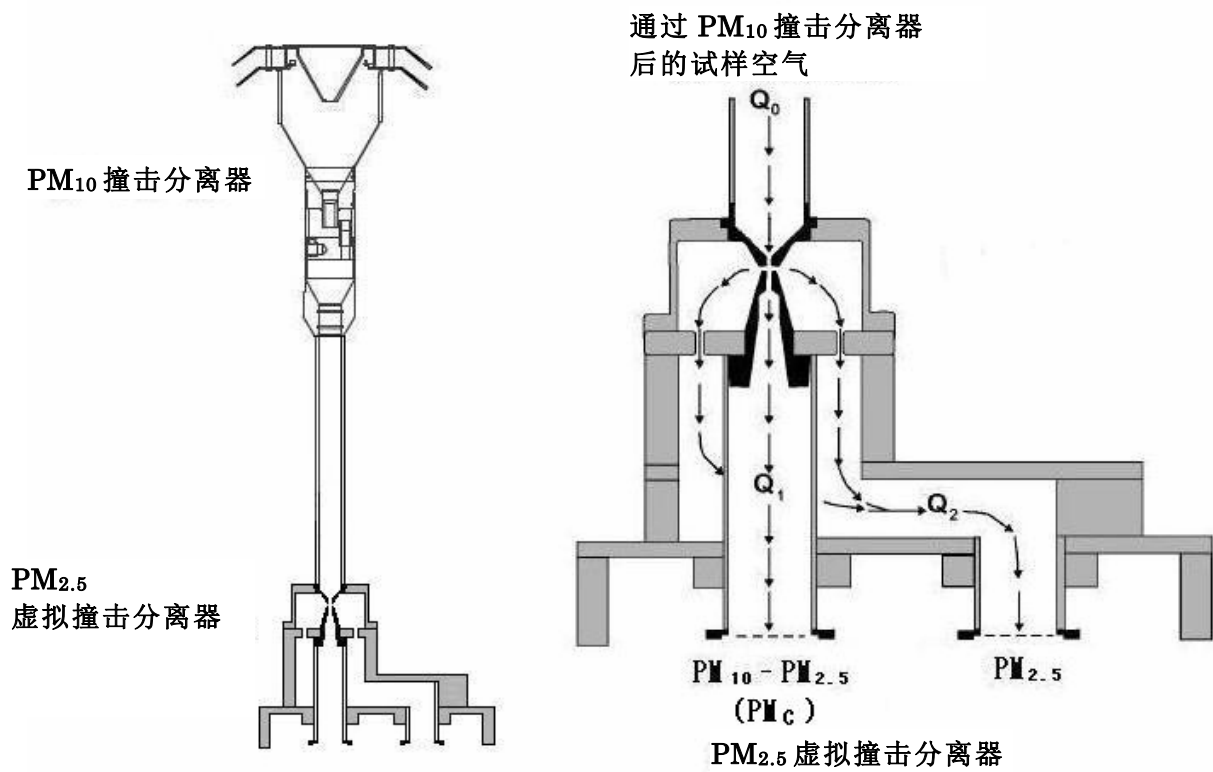


图 2.1-3 虚拟撞击分离器概要图

设定流量示例 Q_0 : 16.7 L/min, Q_1 : 1.7 L/min, Q_2 : 15.0 L/min

摘自: Air Quality Criteria for Particulate Matter Volume I of II,
October 2004 EPA/600/P-99/002Af

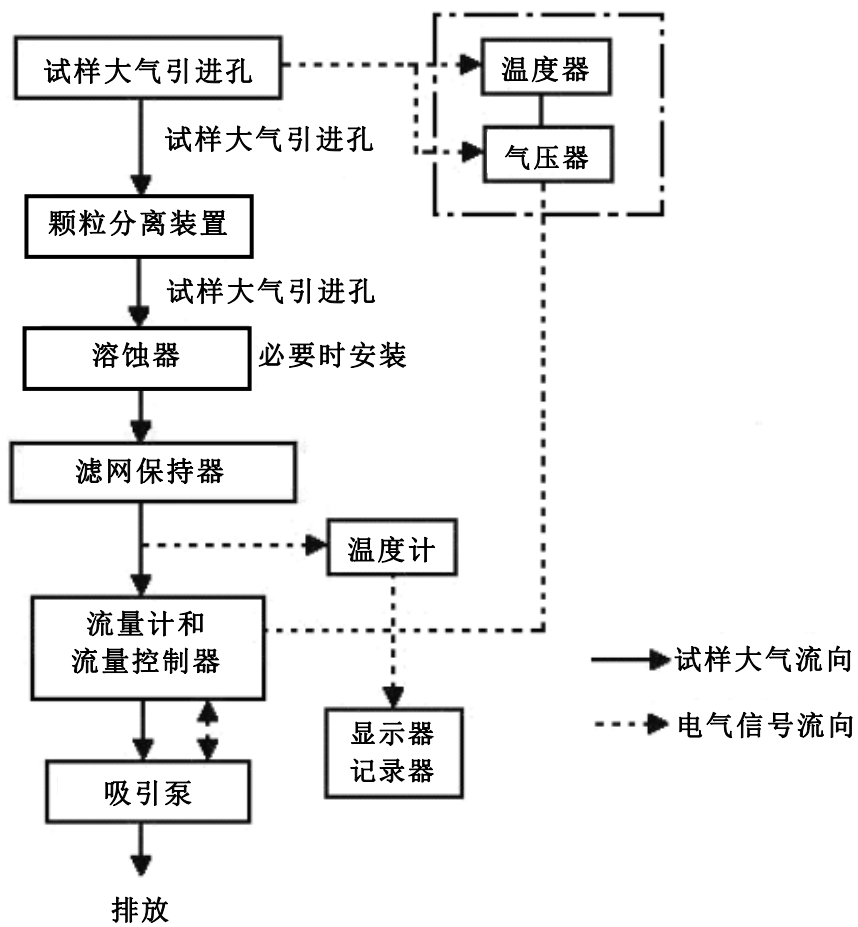


图 2.1-4 采样设备的基本结构

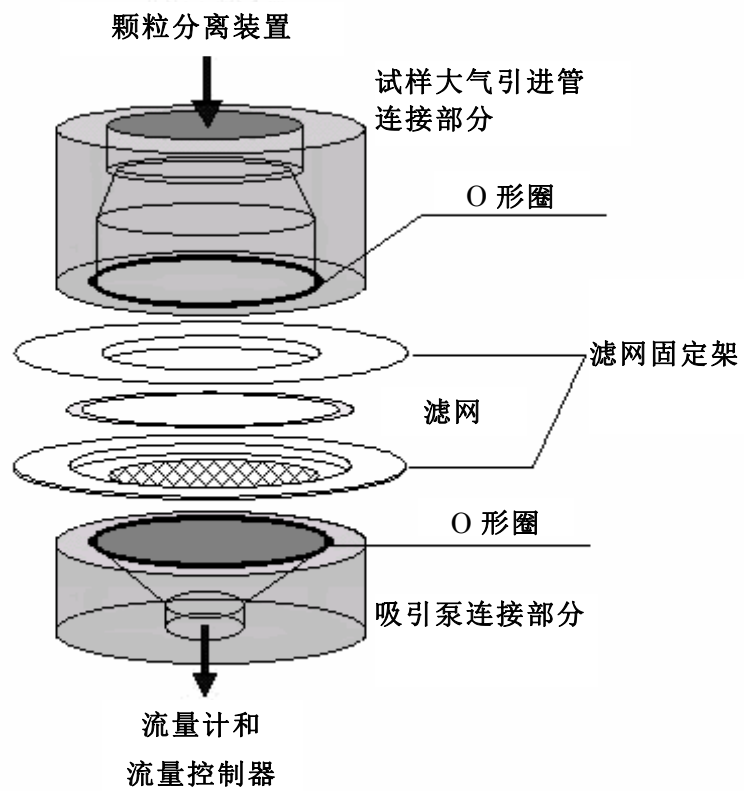


图 2.1-5 滤网保持器示例

3. 试样收集

3.1 按不同成分选择和准备滤网

以成分分析为目的收集试样时，需要按照分析方法、预处理方法、滤网的目的成分含量等，选择滤网。以下所示各项也应予以考虑：

- ① 0.3 μm 颗粒的收集效率应该达到99.7%以上。
- ② 化学反应性低。尤其是硫化物、氮氧化物等酸性气体的吸附量低。
- ③ 具有充分的耐用强度。

如果同时检测质量浓度时，还需考虑吸湿性和抗静电性等因素（参阅一般监控手册）。

关于常用的PTFE滤网和石英纤维滤网的特征，如表2.1-1所示。

表 3.1-1 PTFE 滤网和石英纤维滤网的特征

滤网的种类	PTFE	石英
可以分析的成分	无机元素 离子成分 PAH Si 质量浓度	离子成分 PAH 碳成分 质量浓度
滤网的操作便捷性	附带支撑环的滤网易于操作。不带支撑环的滤网比较薄，容易带静电，不易操作。	由于不使用粘结剂，因此强度比较低。
吸湿性	低 约为石英纤维的 1/3~1/4。	高
质量浓度检测	受静电影响，难以提高检测精度。需要进行抗静电处理。	不容易受到静电影响。但易于受到质量浓度检测过程中的湿度影响。
压力损失	高 10~20mmHg 左右 (面速 1cm/s)	低 5mmHg 左右 (面速 1cm/s)
不纯物质	比较少	材料中含有的无机元素和气体状有机物质的吸附比较多。
滤网强度	高	低
滤网厚度	薄 20~30 μm	厚 0.5mm 左右

3.1.1 无机元素分析用滤网

根据《细颗粒物（PM_{2.5}）成分分析用指南²》的规定，用于收集无机元素分析用试样的滤网应该使用PTFE材质。在荧光X线分析法中，为无损分析，无需分解操作滤网。因此，

用于无机元素分析的滤网可以用来分析其它成分，但需要充分注意切勿污染试样。

滤网材质除了可以使用PTFE之外，还可以使用硝化纤维、聚碳酸酯等。使用之前应充分了解各类材质的特征。

试样收集完毕后，密封滤网并迅速运送。收集的试样最好即刻分析，如果不能即刻分析，应冷藏保存（4℃以下）。如果试样收集后一个星期以上不做分析，应将试样保管在零下4℃以下的冰箱中。

3.1.2 离子成分分析用滤网

用于收集离子成分分析用试样的滤网，有石英纤维滤网、PTFE滤网等，按照采用的分析方法、或者分析成分时所需要的试样数量，选择适宜的滤网。收集试样后将滤网进行密封，在保持阴凉状态下迅速运送。收集的试样最好即刻分析，如果不能即刻分析，应冷藏保存（4℃以下）。如果试样收集后一个星期以上不做分析，应将试样保管在零下4℃以下的冰箱中。

3.1.3 碳成分分析用滤网

用于收集碳成分（有机碳、元素状、碳酸盐碳）分析用试样的滤网，使用石英纤维滤网。

石英纤维滤网可吸收有机气体，增加空白值。收集试样前，应分析滤网的碳量，如果碳量为 $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上时，应进行加热等处理，降低空白值。另外，收集试样前，最好进行加热处理，使空白值降至一定浓度以下，减少滤网之间的空白值偏差。

关于加热处理的温度和时间，如果使用电烤炉，可以设定为350℃、加热1小时。因为在氧气共存的状态下，这样的加热条件可以使碳游离。如果加热温度为900℃左右的高温，虽然可以降低空白值，但与350℃左右的低温加热相比，有机气体的吸附量有所增多，需要予以注意。

加热处理后，在炉内放冷，然后装入密封的容器里，以防止有机气体的吸附。加热处理后的滤网应在常温下保管，避免极端的潮湿、高温环境。

收集后的滤网需要密封，为了防止成分变质，应该在保持阴凉状态下迅速运送。收集的试样最好即刻分析，如果不能即刻分析，应该冷藏保存（4℃以下）。如果试样收集后一个星期以上不做分析，应将试样保管在零下4℃以下的冰箱中。如果将来需要做有机成分分析，则应该在零下30℃以下的环境中管保。

（参考）

家庭用电冰箱的冷冻室和业务用食品冷冻箱的温度多为零下20℃左右，有实例表明，在零下20℃的环境下长期保管的试样，会导致苯并(a)芘下降。市场上销售的科研用电冰箱的冷却性能可以达到零下30℃至零下80℃。

3.1.4 质量浓度检测用滤网

质量浓度检测用滤网根据《日常监测手册》之规定。

参考：扩散管和备份滤网

检测颗粒物中的离子成分或者碳成分时，有可能在收集试样过程中受到气体成分被吸附的影响；或者在检测离子成分时，收集到滤网上的离子成分挥发，因而产生正负误差。因此在收集硝酸离子、氯化物离子、氨离子以及有机碳时，使用旨在去除气体成分的扩散管，可以防止由于正活性因子而造成的过高评估。扩散管的特征如下所示。

- 扩散管利用气体分子在空气中的扩散速度高于粒子的特征。
- 扩散管有蜂窝形、多环形、圆筒形等。

扩散管使用能够吸收标的气体的物质制作或者进行表面加工。按照标的气体的种类，扩散管可以分成涂有碳酸钠的扩散管、氧化镁扩散管、涂有柠檬酸的扩散管、XAD扩散管以及碳扩散管等。

关于滤网收集到的离子成分的挥发损失，可以使用含浸吸附试剂的备份滤网进行修正。

综上所述，需要根据检测对象离子成分选择合适的滤网，同时还需要组合使用扩散管或备份滤网。具体事例请参阅表3.1-2。

表3.1-2 扩散管、滤网材质以及备份滤网的组合事例

粒子中的对象的成分	扩散管	滤网材质	备份滤网
SO ₄ ²⁻ Na ⁺ 、K ⁺ 、 Mg ²⁺ 、Ca ²⁺	—	石英纤维 硝化纤维素 PTFE	—
NO ₃	MgO扩散管	尼龙	—
NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻	涂有Na ₂ CO ₃ 的扩散管	石英纤维 硝化纤维素 PTFE	Na ₂ CO ₃ 含浸滤网
NH ₄ ⁺	涂有柠檬酸的扩散管	石英纤维 硝化纤维素 PTFE	柠檬酸含浸滤网
有机碳	碳扩散管 XAD扩散管	石英纤维	—

收集之前的滤网准备

(1) 尼龙薄膜滤网

使用尼龙薄膜滤网吸收环境中的硝酸，需要事先确认滤网的空白（blank）值。每张滤网的检测量有可能超过1μg的情况，使用前需要对滤网进行清洗。清洗时，将滤网在0.015mol/L的碳酸钠溶液中浸放4个小时后，使用双蒸馏水（DDW）清洗10分钟，并在DDW中浸放一个晚上，再用DDW清洗3次，使用真空烤箱60℃、干燥5至10分钟。

如果从清洗后的滤网中检测出1μg/张以上的硝酸盐，则不使用经过一系列清洗处理的该批次的滤网。

(2) 试剂含浸滤网

将圆形纤维素滤网在试剂中浸放30分钟后取出，放置在干净的陪替氏培养皿中，使用真空烤箱干燥5至10分钟。将干燥后的滤网放入密封容器，再放入铝袋中密封，冷藏保管。请注意，切勿在保管过程中发生吸附污染。

如果在清洁的环境下可以使用1个月左右。收集成分及滤网含浸液的示例如表3.1-3所示。收集开始前和结束后的滤网应该密封、冷藏保管。

表3.1-3 收集成分及滤网含浸液示例

收集成分	滤网含浸液
氨	2%柠檬酸+5%甘油溶液
硝酸	5%氯化钠溶液
盐酸、硝酸	5%碳酸钠溶液

3.2 准备工作

3.2.1 滤网的编号

如果印章的油墨不会影响成分分析，可以使用编号印章在粉尘收集面的背面打印滤网编号。空白用滤网也同样打印编号。如果打印编号有可能影响试样的收集和分析，则在滤网存放容器上打印编号。打印编号的滤网装入滤网存放容器中，再将滤网存放容器放入带有夹链的塑料袋里，放置在空调间等洁净环境中保管，防止使用前（运送前）受到污染（收集后的保管温度按照3.1.1~3.1.4项的规定）。

操作滤网时，使用手套或镊子等，注意切勿直接用手接触。

滤网存放容器一般使用塑料培养皿或者培养盒。

3.2.2 准备空白用滤网

(1) 操作空白 (blank)

选择同一个批号的5张以上参照用滤网，用作操作空白滤网，使用之前在洁净的环境中保管。检测试样前，先进行操作空白试验，确认滤网本身的空白值、以及检查试样分析的检测环境有无障碍。

(2) 旅运空白 (Travel blank)

旅运空白滤网用于确认运送和保管过程中是否受到污染。

试样收集场所的旅运空白滤网操作，如下所示。

旅运空白滤网的运送方法与试样滤网完全相同，在安装收集用滤网的作业中，打开事先准备的所有旅运空白滤网的包装。滤网的安装作业结束后，重新将旅运空白滤网进行密封包装。滤网的回收作业与此相同，即：在回收滤网作业过程中，打开事先准备的旅运空白滤网，回收作业结束后，再度进行密封。如果滤网带有静电，则在开封时容易受到污染，因此，最好在洁净环境中操作滤网。近年来，市场上销售便携式除静电器，可以妥善选用。

在调查地区、调查时期、运送方法等基本相同的一系列试样收集过程中，应该准备的旅运空白滤网数量为收集用滤网的10%左右，至少3张以上。

旅运空白滤网与采样滤网应该使用同一批号的滤网。

(3) 领域空白 (field blank)

具备自动更换滤网功能的收集设备，在收集试样前后，滤网应放置在检测场所。使用这类设备时，需要进行领域空白试验，确认试样是否受到污染。

用于领域空白试验的滤网应该使用与收集用滤网相同批号的滤网。将该滤网设置在自动更换滤网设备上，24小时后进行回收。除了不收集试样外，其他操作与试样滤网相同。在调查地区、调查时期、运送方法等基本相同的一系列试样收集过程中，应该准备的领域空白滤网数量为收集用滤网的10%左右，至少3张以上。

3.2.3 在滤网固定架上安装滤网

安装滤网之前，使用蘸取乙醇的纱布擦拭滤网固定架接触滤网的部分、以及空气通过部位的周围，确认是否有污垢。然后彻底清除擦拭时留下的乙醇，安装滤网，记录滤网编号。操作滤网时，应该佩戴手套或者使用镊子等，注意切勿直接用手接触。

3.3 收集试样

3.3.1 安放收集设备

将试样大气引进孔置于水平状态，其高度为距离地面3米以上10米以下。如果在距离地面10米以下的位置不能获得该地区具有代表性的试样，则可以在30米以内的范围内妥善设定高度位置。目前市场上销售的大气取样器试样引进孔的高度大多在2米左右。有鉴于此，当需要调整试样大气引进孔的高度，而调整高度后有可能妨碍实施成分分析时，需要在采取抑制地面卷扬影响的必要措施之后，可以将试样大气引进孔的高度调至2米左右。

从试样大气引进孔至颗粒收集器的最大长度为5米以下，从PM_{2.5}颗粒分离设备出口至颗粒收集器的最大长度为不足1.5米。周围有其它试样空气引进孔或收集设备等物体时，最好安放在距离该等物体1米以上的地方。使用自动检测仪检测质量浓度时，试样大气引进孔和自动检测仪的采样孔应该放在同等高度，而且不要相距太远。

3.3.2 收集试样

- ①对包括采样孔（或颗粒分离设备）至吸引泵之间的流量控制电路（旁通电路）在内的采样系统实施泄漏试验。泄漏试验的实施方法根据收集设备的不同而有所差异，应该按照设备操作手册的规定实施。在四季收集试样之前，务必实施泄漏试验。
- ②将已经安装滤网的滤网固定架进行固定，防止漏气，记录该滤网编号。
- ③按照颗粒分离设备的设计流量设定大气吸引流量，并设定、确认及记录其它检测条件参数。还要记录收集试样地点的气象因素（气温、湿度、大气压、气候等[周围若有风向风速观测点，可以获取该数据作为参考]）、周围状况等必要事项。
- ④开始收集试样大气，记录开始收集的时间。采样时间原则上为24±1小时。在运作稳定阶段确认收集设备的运作情况。记录运作情况的各种参数（吸引实际流量、滤网温度等），掌握收集试样过程中的状态。

- ⑤ 收集结束后，记录结束时间，并记录累计流量（累计实际流量）（ $V \cdot m^3$ ）及各种参数。如果使用的设备不具备显示实际流量、累计实际流量等功能，则记录颗粒分离设备的设计条件（温度、气压）中的累计流量，并获取采样期间的气象观测记录（气温、气压的每个整点数值）。
- ⑥ 从滤网固定架上取下收集完毕的滤网，放入滤网存放容器中。观察滤网的表面和背面，检查有无试样空气泄漏。避开光线，将滤网存放容器放入带有夹链的塑料袋中，在保持阴凉状态下迅速运送。注意回收的滤网试样收集面应极力避免与容器侧面接触。收集的试样最好即刻分析，如果不能即刻分析，应该冷藏保存（4℃以下）。如果试样收集后一个星期以上不做分析，应将试样保管在零下4℃以下的冰箱中。
- ⑦ 与安装滤网时相同，使用蘸取乙醇的纱布擦拭滤网固定架。

3.3.3 采样流量

使用不具备显示累计实际流量等功能的设备时，应该根据采样期间中的最近气象观测记录（气温、气压的每个整点数值）计算采样期间的平均值，换算成实际流量。

“累计实际流量”和“颗粒分离设备设计条件的累计流量”的关系如以下公式所示：

$$V = V' \times \frac{(273 + T)}{(273 + T')} \times \frac{P'}{P}$$

V: 累计实际流量 (m^3)

V`: 设计条件中的累计流量 (m^3)

T: 采样地点的采样期间平均温度 (°C)

T`: 设计条件中的气温 (°C)

P: 采样地点的采样期间平均气压 (hPa)

P`: 设计条件中的气压 (hPa)

3.4 流量的调整和校正

收集设备的流量计和流量控制器有各种类型。确认和校正的具体步骤应该参照相应的操作手册规定，但基本上包括以下内容：

流量控制器应该定期检查和调整显示数值。将标准流量计接在试样大气引进孔，检测实际流量。关于流量计的校正作业和校正使用的标准流量计，参阅《日常监测手册》。

如果收集设备的设定吸引流量的实际流量与颗粒分离设备的设计流量相差5%以上，则需对流量控制器进行调整和修理。在此情况下，应该验证自上次检查时的PM_{2.5}检测值，判断每个PM_{2.5}检测值是否可以采用。如果流量出现异常、使用修正公式对以前检测的PM_{2.5}检测值进行修正、或将其作为参考值时，务必加以注释，明确提示检测值的可靠性。

(1) 具备实际流量控制的设备

对控制实际流量并显示实际流量的收集设备，确认显示的流量在标准流量计检测值的5%以内。

(2) 具备质量流量控制的设备

如果质量流量控制器（mass flow controller）的校正条件与使用时的气温和气压不同，则会出现几个百分点的误差（参阅2.1.5）。因此，在确认流量时，务必根据检测时的气温和气压换算实际流量。换算后，确认实际流量在标准流量计检测值的5%以内。

(3) 不具备流量控制的设备

使用不具备流量控制器的收集设备时，应定期检查和调整转子流量计等的流量计显示值。流量计的显示值应在标准流量计检测值的5%以内。如果超过这一数值，应换上已经校正的流量计或者进行清扫、调整（校正）、修理。

流量计内壁脏污或堵塞，是造成流量检测误差的主要原因，因此，应该定期进行清扫。清扫或修理时，最好同时校正流量。

3.5 双重检测

为了确保试样收集和分析的综合可靠性，需要对同样条件下收集的两个以上的试样进行相同分析，确认定量下限值以上浓度的各检测对象物质的两者之差在30%以下。相差过大，则检测值的可靠性有问题，原则上按照缺失值处理。在这种情况下，应核对收集流量系统有无泄漏、分析仪器是否稳定等各种必要事项进行检查。得到改善后，再次收集试样。

根据需要，在一系列的试样收集过程中，可以按照试样数量的10%左右的频度实施双重检测。如表3.1-1所示，一般情况下，按照分析成分使用的收集用滤网的材质各有不同，因此，应分别使用安装各种材质的滤网的收集设备实施双重检测。例如：使用石英纤维滤网用于收集碳成分或离子成分时，或使用PTFE滤网用于收集无机元素时，需要对石英纤维滤网和PTFE滤网实施双重检测。

4. 标准作业程序（SOPs）

4.1 制作 SOPs

试验机构需要编写有关以下项目的作业程序书。作业程序书需要内容具体、文字清晰易懂，并做到相关人员众所周知。

- ① 试样收集用滤网等的准备、保管及操作方法。
- ② 试样收集设备的组装、仪器设备的校正以及操作方法。
- ③ 试样收集作业所有流程的记录（包括使用电脑的硬件和软件）。

4.2 SOPs 的内容

检测机构的所有活动都应该按照SOPs中规定的方法实施。

请在理解以下内容的基础上制作SOPs：SOPs是对检测机构的检测质量管理和检测结果的保证，与设备仪器厂家的性能保证有所不同。

SOPs是为了使任何人、在任何时间都可以按照正确的程序进行操作的作业程序书。一个程序是否作为SOPs加以规定，应该根据以下2点进行判断。如果符合以下2点，则作为SOPs进行明文规定。

- ① 该程序对数据的质量（精度）造成重要影响。
- ② 该程序具有可追溯性。

原则上，根据作业人员的能力水平制作 SOPs。其内容包括检测目的、标准、检测方法、设备操作以及试验方法，并获得运营管理者的核准。

各个检测机构需要根据各自的实际情况决定 SOPs 的内容。规定的具体内容等记载在手册的各个章节。SOPs 的内容应该尽量详细。当作业程序发生变更时，应该及时修改 SOPs。

5. 报告

5.1 记录试样收集作业

记录有关试样收集的全部操作和信息，并加以整理和保管。应该加以记录和管理的主要操作和信息请参阅 5.1-1。关于 SOPs 的记载事项，也希望有相应的记录和管理。

表 5.1-1 应该作为记录和管理对象的操作及信息

-
- ① 试样收集条件（收集方法、收集地点、周围的情况、地区分布、收集开始和结束时间、气候状况、温度、湿度、气压等有关调查地点的各类详细信息）。
 - ② 试样收集设备的型号、吸引流量、滤网收集面积、收集空气量。
 - ③ 试样收集设备的点检、调整、校正和操作。
 - ④ 收集用滤网的准备、使用方法及保管状况。
 - ⑤ 收集后的试样运送方法、操作方法及保管状况。
-

5.2 有关精度管理的报告

关于精度管理，应该记录以下信息，并与检测值一起进行报告。

- ① 在 SOPs 中加以规定。
 - 日常点检和调整的记录（设备的校正等）。
 - 收集设备检测条件的设定和结果。
- ② 关于检测可靠性评估的事宜
 - 收集设备的流量变化
- ③ 试样收集操作记录（试样收集及保管的相关记录）

5.3 检测结果报告的记载事项

检测结果报告中应该记载的、有关试样收集情况的示例如下所示。

- ① 试样收集场所
- ② 试样收集日期
- ③ 试样收集时的气象条件（温度、湿度、气压和气候）

6. 参考文献

- 1 日本环境省 《环境大气日常监测手册》 第 6 版，2010 年。

2 日本环境省 《细颗粒物 (PM_{2.5}) 成分分析指南》，2011 年。