

附件9

《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测
技术规范（征求意见稿）》
编制说明

《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测技术规范》

标准编制组

二〇二二年二月

项目名称：环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测技术规范

项目统一编号：2020-L-26

承担单位：中国环境监测总站、江苏省南京环境监测中心、河南省生态环境监测中心、上海市环境监测中心

编制组主要成员：刀谥、张显、唐桂刚、杨丽莉、董晶晶、李洁、陆晓波、马双良、李跃武、霍俊涛

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	环境空气颗粒物中无机元素的环境危害.....	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	3
3	国内外相关标准研究.....	6
3.1	国外标准研究情况.....	6
3.2	国内标准研究情况.....	8
3.3	与本标准的关系.....	11
3.4	文献资料调研情况.....	12
3.5	主要仪器情况.....	13
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	14
4.1	标准制订的基本原则.....	14
4.2	标准制订的技术路线.....	15
5	标准研究报告.....	16
5.1	适用范围的确定.....	16
5.2	规范性引用文件.....	18
5.3	术语和定义.....	18
5.4	方法原理与系统组成.....	19
5.5	技术性能要求.....	24
5.6	安装、调试、试运行与验收.....	73
5.7	系统日常运行维护.....	77
5.8	质量保证和质量控制.....	80
5.9	数据有效性判断.....	107
6	与开题报告的差异说明.....	107
7	标准征求意见稿技术审查情况.....	108
8	标准实施建议.....	108
9	参考文献.....	109

《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测技术规范（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2017年国家设立“大气重污染成因与治理攻关项目”（“总理基金”项目），中国环境监测总站承担“京津冀及周边地区大气污染综合立体观测网课题”（项目编号DQGG0101），根据课题研究内容的要求，中国环境监测总站组织建设京津冀及周边大气颗粒物组分监测网，并开展颗粒物组分监测技术体系建设，以及颗粒物组分连续自动监测质量保证和质量控制技术研究。在相关方法调研、实验研究、业务化运行经验总结等工作的基础上，中国环境监测总站组织开展了《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测技术规范》（以下简称“本标准”）建议稿的编制，于2019年形成了较为完善的标准文本及编制说明建议稿，针对环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素组分连续自动监测运行维护、质控等关键环节提出了明确的技术规定，并在京津冀及周边大气颗粒物组分监测网试用。2019年基于“总理基金”项目的成果，中国环境监测总站向生态环境部申请本标准立项为绿色通道项目，后获生态环境部批准立项，立项文号为监测函（2020）4号，项目统一编号为2020-L-26。中国环境监测总站牵头承担本标准的制订，组织相关工作经验丰富的江苏省南京环境监测中心、河南省生态环境监测中心、上海市环境监测中心，作为协作单位参与本标准的制订。

1.2 工作过程

根据“总理基金”项目的任务要求，中国环境监测总站组织成立了《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测技术规范》（建议稿）编制组，先后开展了国内外相关文献调研、研究框架内容确定、实验研究等工作，2019年形成技术规范初稿，并向生态环境部申请标准规范立项，2020年生态环境部批准立项前后，编制组召开了多次技术研讨及内部论证会，并持续开展对建议稿的实验补充及文本修改，最终形成了本标准的征求意见稿。

a) 成立编制组

2018年1月，中国环境监测总站基于“京津冀及周边地区大气污染综合立体观测网课题”的研究（项目编号DQGG0101），正式启动本标准建议稿的编制工作。2018年3月成立标准编制组，中国环境监测总站为牵头单位，江苏省南京环境监测中心、河南省生态环境监测中心、上海市环境监测中心为协作单位，并根据工作需要进行了任务分工。编制组成员为从事多年环境监测工作的高级工程师及工程师，具备丰富的大气颗粒物组分连续自动监测工作经验，有较好的研究基础。

b) 查询国内外相关标准和文献资料

根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）的相关

规定，编制组检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，调研了主要国家及国际标准化组织等，结果均尚无环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测相关方法标准，仅有美国环境保护局（US EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、国际标准化组织（ISO）、国际电工委员会（IEC）、日本工业标准调查会（JISC）等机构针对环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素的部分指标建立了实验室的方法标准。国内外文献资料的调研结果表明，环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测技术在科研文献中多有报道，已有较为广泛运用。国内外相关标准和文献资料调研，为后续标准制订提供了重要参考。

c) 确定标准制订的技术路线及研究方案

基于标准及文献调研，以及对不同原理的方法和监测工作需求的广泛、深入研究，编制组提出了标准制订工作方案。2018年3月，中国环境监测总站与协作单位研讨确定了标准编制的技术路线及研究方案。研究内容主要包括：适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理与系统组成、技术性能要求、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、数据有效性判断等。

d) 开展实验研究工作

编制组根据研究方案论证会确定的技术方案和论证意见，开展本标准相关实验研究工作，包括使用不同型号、不同站点的无机元素连续自动监测仪器开展空白、检出限、校准曲线、精密度、正确度等实验研究，为确定科学、可操作性强的规范要求提供支撑。中国环境监测总站负责开展基础资料调研及完成主要的方法研究，协作单位负责开展相关补充实验研究。

编制组按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）、《生态环境标准管理办法》（部令第17号）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规规〔2020〕4号）的要求开展实验研究和标准草案的编制工作。

e) 开展标准（建议稿）的专家论证

2019年6月27日~28日，中国环境监测总站组织开展了本标准（建议稿）的论证工作，邀请南开大学、中国科学院大气物理研究所、河北省石家庄环境监测中心等单位的专家对技术文件的科学性、可操作性进行论证评审，专家组一致通过了本标准（建议稿）的论证，并建议对部分细节内容做进一步的实验补充。

f) 继续开展标准文本及编制说明的补充完善工作并召开5次研讨会

经过专家论证后，编制组进一步组织编制说明的修改、补充和完善工作。2019年7月17日~18日召开了“大气颗粒物组分监测工作技术研讨会（连续自动监测系统运行规范编制研讨）”，就后续补充研究的内容进行了充分的研讨，并确定修改意见。2019年12月3日~4日再次召开“大气颗粒物组分监测工作技术研讨会（连续自动监测技术规范编制实验方案研讨及论证）”，协作单位及相关仪器厂商参会，就标准文本及编制说明再次进行研讨，明确了后续的补充实验内容。2020年4月14日生态环境部正式下达了本标准编制的任务，根据任务要求，编制组于2020年5月27日和2020年8月13日，又分别召开两次中期研讨会，对标准文本和编制说明的文字进行梳理，并针对补充实验进展及相关结果进行了研讨。2020年9月完成了全部补充实验研究，编制组于9月11日就补充实验的结果进行了线上研讨。2020年12月8日，编制组邀请环境标准研究所、中科院大气物理研究所、

北京大学、北京理工大学等单位的相关专家就标准文本及编制说明进行了论证。2021年1月~8月，编制组根据专家意见对标准文本及编制说明进行详细的核对检查，形成了征求意见稿。2021年8月30日，编制组邀请天津市生态环境监测中心、中科院大气物理研究所、北京大学、北京市生态环境监测中心等单位的专家就征求意见稿召开了内审会，专家组一致同意通过内审。

g) 召开征求意见稿技术审查会

2021年12月10日，由生态环境部生态环境监测司主持召开《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规范》等3项标准征求意见稿技术审查会，专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，通过该标准征求意见稿的技术审查。会后编制组已按照审查会时专家意见进行修改完善并提请公开征求意见。

2 标准制订的必要性分析

2.1 环境空气中颗粒物中无机元素的环境危害

人类活动已经成为环境空气中无机元素的重要来源。随着我国国民经济的飞速发展，城市地区日益频繁的金属冶炼、煤炭发电、交通运输、城市垃圾焚烧等活动将大量无机元素释放到大气中。无机元素中的重金属具有极长的生命周期，并且不可降解、容易生物富集，进入环境后成为永久性污染物质，尤其是镉、铬、镍等一些重金属通过直接摄入或者循环过程间接进入人体，进而危害生命健康^[1-9]。此外，大气颗粒物中的重金属具有较强的催化氧化能力，影响大气污染物的转化，与持久性有机污染物协同作用产生很强的毒性作用。因此，重金属污染已经越来越受到人们的关注，针对环境空气中重金属污染物的种类构成、浓度、变化趋势等的研究是一个重要的研究领域^[10-25]。大气中重金属主要以固态形式存在，且往往集中在细颗粒物上^[15,26]，对细颗粒物及其中的无机元素（含重金属等）污染物浓度及特征的研究对污染防治至关重要。

环境空气颗粒物中的一些无机元素可以反映污染来源的特征，如S主要来自硫酸盐，指示二次颗粒物^[27,28]；As、Se、Pb主要表征燃煤污染；Fe、Mn、Ni、Cr主要表征工业污染；Si、Al、Ti等地壳类元素主要表征土壤风沙、建筑及道路扬尘等污染。此外，大气颗粒物的元素组分，尤其是Cd、Cs、Rb、Zn、Be和Bi等具有较强的氧化能力^[29]，对颗粒物的二次生成产生影响。

开展环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素的连续自动监测，大大缩短了样品采集周期，有效提高了监测结果的时间分辨率，能够及时反映出无机元素在长时间序列中的浓度变化特征。同时可以避免手工离线膜采样-分析过程中保存、运输、分析等环节带来的人为误差。无机元素连续自动监测在采样过程中配套了加热保温功能，保障了采样气流的相对干燥。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 生态环境管理工作需要

现阶段我国大气污染总体呈现以细颗粒物（PM_{2.5}）和臭氧（O₃）为代表的大气复合型

污染，并具有典型的区域性特征。大气颗粒物的来源、形成机理、影响条件等十分复杂，既有一次排放也有二次生成，污染治理难度大。一次排放源包括自然释放和人类生产生活中工业生产、交通运输、烹饪取暖等的排放；二次生成机理复杂，大气氧化性、气态前体物等多重因素影响新粒子的生成及增长。随着大气污染防治要求的不断提高，常规的大气污染监测指标（PM₁₀、PM_{2.5}、O₃、NO₂、NO、SO₂、CO）不足以满足污染防治的新要求，颗粒物组分的监测分析成为了探究污染成因的新方向。

区域性污染与城市群集中、大气污染传输显著等因素直接相关，针对单一城市的污染成因分析是片面且不充分的。因此，开展 PM_{2.5} 化学组分及 O₃ 前体物的监测将为探寻污染成因和指导大气污染防治提供更有力的科学依据，着眼于颗粒物组分的区域性监测网为系统、全面分析区域污染成因提供重要支撑。“十三五”期间我国建立了大气颗粒物组分监测网，步入了 PM_{2.5} 化学组分的监测阶段。2014 年在原环境保护部的部署下，我国主要城市逐步开展了 PM_{2.5} 来源解析工作，各地以手工监测为主，开展水溶性离子、碳质组分、无机元素组分、多种有机物单体等的测试，获得当地 PM_{2.5} 组分特征。2016 年原环境保护部启动了国家大气颗粒物组分监测网的建设，下发了《关于印发〈京津冀及周边区域颗粒物组分/光化学监测网自动监测设备联网方案〉和〈2016 年京津冀及周边区域颗粒物组分网手工监测方案〉的通知》（环办监测函〔2016〕1942 号），并于 2016 年秋冬季在京津冀及周边“2+18”城市开展了大气颗粒物组分手工监测，2017 年下半年起，京津冀及周边大气颗粒物组分连续自动监测网开始系统建设，2018 年建成覆盖京津冀及周边区域的监测网，涵盖 31 个城市 38 个点位。2018 年国务院发布《关于印发打赢蓝天保卫战三年行动计划的通知》（国发〔2018〕22 号）要求在京津冀及周边、汾渭平原等重点区域开展颗粒物组分监测。生态环境部于 2019 年下发《关于印发〈2019 年国家大气颗粒物组分监测方案〉的通知》（环办监测函〔2019〕324 号）、《关于印发〈2020 年国家大气颗粒物组分监测方案〉的通知》（环办监测函〔2019〕899 号），文件要求大气颗粒物组分监测范围包括京津冀及周边、汾渭平原、长三角、长江中游城市群、成渝、东北、西北、粤闽及其他具备条件的区域。党中央国务院高度重视大气污染防治工作，2020 年作出了细颗粒物与臭氧协同控制的重要指示。生态环境部对细颗粒物与臭氧协同监测作出重要工作部署，将颗粒物组分监测作为协同监测的一个重要组成部分，“十四五”期间颗粒物组分监测将在全国更大范围开展。为获得高质量监测数据，更好地支撑协同控制，组分监测技术规范出台刻不容缓。

2.2.2 生态环境标准需要

根据生态环境部总体部署，“十四五”期间我国全面建立覆盖京津冀及周边、汾渭平原、长三角、珠三角、成渝、华中、东北等重点区域的颗粒物组分监测网，《生态环境监测规划纲要（2020-2035 年）》明确提出：“颗粒物组分监测覆盖全部 PM_{2.5} 超标城市”。大气颗粒物组分监测为全国-区域-城市尺度大气颗粒物污染成因分析、重污染过程诊断、污染防治及政策措施成效评估提供高质量的数据和技术支持。在国家层面上，环境空气颗粒物组分监测为生态环境部掌握我国重点区域的污染特征提供数据来源，为全国性的大气污染防治战略规划制定提供科学依据，同时为各省及单个城市的污染成因精细化解析提供

重要支撑。总的来说，大气颗粒物组分监测数据可服务于大气环境评价、污染来源解析、重污染天气应对、控制措施效果评估等多种需求，为我国城市及区域空气质量改善提供持续、稳定的科学支持，是我国“十四五”期间一项重要的监测工作。因连续自动监测时间分辨率高、监测数据时效性较好，近年来得到快速发展，在实际监测工作中已有成熟的运用。国家大气颗粒物组分监测网明确要求相关城市开展多组分连续自动监测，但针对相关颗粒物组分连续自动监测的项目（见表 2.1），尚未出台相关标准规范，目前仅中国环境监测总站于 2019 年下发的《关于印发〈大气颗粒物组分自动监测质量保证与质量控制技术规范（第一版）〉的函》（总站气函〔2019〕424 号）对颗粒物组分连续自动监测做出质控技术要求。为进一步加强我国大气颗粒物组分监测工作的指导，相关标准亟待完善。

表 2.1 我国大气颗粒物组分监测网连续自动监测内容一览表

类型	仪器类型	具体监测项目
必测	PM _{2.5} 连续自动监测仪	PM _{2.5} 质量浓度
	水溶性离子连续自动监测仪	氯离子 (Cl ⁻)、硝酸根离子 (NO ₃ ⁻)、硫酸根离子 (SO ₄ ²⁻)、钠离子 (Na ⁺)、铵根离子 (NH ₄ ⁺)、钾离子 (K ⁺)、镁离子 (Mg ²⁺)、钙离子 (Ca ²⁺) 等 8 种离子
	无机元素连续自动监测仪	钾 (K)、钙 (Ca)、钒 (V)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、砷 (As)、镉 (Cd)、锡 (Sn)、锑 (Sb)、钡 (Ba)、铅 (Pb)、铝 (Al)、硅 (Si)、氯 (Cl)、钛 (Ti)、铁 (Fe)、钠 (Na)、镁 (Mg)、硫 (S)、硒 (Se) 等 24 种元素（可根据仪器实际性能酌情减少部分监测指标）
	碳质组分连续自动监测仪	元素碳 (EC)、有机碳 (OC)
选测	气象五参数连续自动监测仪	温度、湿度、气压、风向、风速
	气溶胶激光雷达	消光系数及退偏振比等
	拉曼温度廓线激光雷达	温度廓线
	相干多普勒测风激光雷达	风廓线
	微波辐射计	温度廓线、水汽廓线
	单颗粒质谱仪	多种组分浓度、细颗粒物实时污染来源解析结果

X 射线荧光光谱 (XRF) 法是一种无损的分析技术，能精准实现几十种元素的定性与定量分析，还具有无需样品预处理、分析速度快、多种元素同时检测、分析结果准确等特点^[30,31]，已广泛应用于冶金、地质、环境保护等领域，该方法在环境样品检测中广泛运用，如大气、烟气、土壤样品中无机元素的检测。基于 XRF 原理，结合自动采样、滤膜富集、滤膜 XRF 分析等技术开发的大气重金属连续自动监测技术可在线对大气重金属进行定性和定量分析，满足高时间分辨率的重金属污染现状监测的需求^[31]。近年来该类仪器广泛应用于大气环境监测领域，已纳入国家大气颗粒物组分监测网连续自动监测仪器清单。因此，亟需加快推进组分连续自动监测方法的统一技术规范，以规范我国环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 中无机元素连续自动监测仪器的运行、维护、质量保证和质量控制等工作，同时填补我国甚至国际颗粒物组分连续自动监测技术规范的空白。

我国《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)^[32]和《环境空气质量指数 (AQI) 技术规范 (试行)》(HJ 633-2012)^[33]增加了新的监测项目 PM_{2.5}，进一步收紧了数据统计的有效性规定，对环境空气监测提出了新的要求。目前我国环境空气质量连续自动监测所依据的规范包括 2013 年颁布的《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统技术要

求及检测方法》(HJ 653-2013)^[34]以及《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)^[35], 2018年颁布的《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)^[36]、《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018)^[37]等, 针对常规污染物监测已形成较为系统的标准规范体系。随着环境管理需求的发展, 环境空气质量连续自动监测所涉及的常规污染物, 无法完全支撑对大气污染成因的进一步精细化分析。开展环境空气颗粒物化学组分的监测, 实现精准溯源, 逐渐成为大气环境监测的发展方向。一方面组分监测方法原理、仪器设备、运行维护、质量保证和质量控制等均与环境空气颗粒物连续自动监测的相关要求有显著差异, 无法完全参照《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)的相关要求来开展组分监测工作, 另一方面我国尚未建立环境空气颗粒物化学组分连续自动监测的相关技术规范, 因此, 亟待针对组分连续自动监测系统的自身维护特点和质量保证、质量控制要求提出针对性强、科学、可操作的规范要求。

3 国内外相关标准研究

3.1 国外标准研究情况

经查询国外主要标准组织及国家的相关标准, 目前尚无环境空气颗粒物(PM_{2.5})中无机元素(能量色散X射线荧光光谱法)连续自动监测的相关标准规范, 仅有实验室离线测试方法标准, 如表3.1所示。相关方法标准主要应用于环境空气颗粒物中元素的测定、电子电器产品中有毒有害元素的测定、石油及有关产品中硫、磷及其他元素的测定、合金中金属元素的测定、矿石中各元素的测定等。针对环境空气颗粒物样品测试的相关方法标准有: 美国EPA制定的《Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using X-Ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy》(EPA Method IO-3.3, EPA/625/R-96/010a)该方法适用于实验室测试环境气溶胶样品的能量色散X射线荧光光谱分析, 测定44种无机元素, 颗粒物样品被采集在有机滤膜上, 由于样品是一层较薄的颗粒态, 基体效应基本可以消除, 因此该方法适用于各种颗粒物质的元素分析, 其元素检出限如表3.2所示。同样, 美国EPA制定的《Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Proton Induced X-Ray Emission (PIXE) Spectroscopy》(EPA Method IO-3.6, EPA/625/R-96/010a)是利用加速器产生一束2 meV~5 meV范围内的高能质子束, 高能质子入射到样品上诱发样品原子发射特征X射线, 产生的特征X射线可以通过波长色散来探测, 该方法可适用于对大气颗粒物中各微量元素浓度的测定。国际标准化组织(ISO)制定的《Surface chemical analysis — Use of Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy in biological and environmental analysis》(ISO/TS 18507-2015)提供了使用全反射X射线荧光(TXRF)光谱进行生物和环境样品的元素定性和定量的实验室分析方法, 该标准旨在通过TXRF光谱表征生物和环境样品的元素浓度, 并为生物学家、医生、环境科学家和环境工程师们提供了TXRF在元素分析中的应用指导。

基于XRF测试其他样品的方法标准还有:

- (1) 在电子电气产品限用物质筛查应用方面, 国际电工委员会(IEC)制定的《Scree

ning - Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine by X-ray fluorescence spectrometry》(IEC 62321-3-1-2013) 使用 XRF 法检测电子电器设备中镉、铅、汞、总铬和总溴等有害成分。

(2) 在石油及产品质量控制应用方面, 美国材料与试验协会 (ASTM) 制定的《Standard Test Method for Coupled Particulate and Elemental Analysis using X-ray Fluorescence (XRF) for In-Service Lubricants》(ASTM D8127-2017) 使用孔隙堵塞颗粒计数和能量色散 X 射线荧光光谱法 (ED-XRF) 相结合的方法来测定大于 4 μm 的固体颗粒数浓度以及润滑油中悬浮颗粒铁 (Fe) 和铜 (Cu) 的含量。此外, ASTM 制定的《Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry》(ASTM D4294-2010) 提供了石油和石油产品中总硫的快速、精确测量方法。

(3) 在合金质量控制应用方面相关标准较多, 如 ASTM 制定的《Standard Test Method for X-Ray Emission Spectrometric Analysis of Low-Alloy Steels》(ASTM E 1085-2004 代替 ASTM E 1085-1995)。

(4) 在地质勘探方面, ISO 制定了《Iron ores; determination of silicon, calcium, manganese, aluminum, titanium, magnesium, phosphorus, sulfur and potassium; wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method》(ISO 9516-1992)。由于是检测矿石及稀土中的多种元素, 为了消除基体干扰, 该方法将样品进行了前处理, 按分析条件测量待测元素特征谱线的 X 射线荧光强度, 根据校准曲线或方程式来分析, 且需要进行元素间干扰效应的校正, 从而计算出待测元素的含量。

(5) 在工业产品检测方面, 日本工业标准调查会 (JISC) 制定的《General rules for X-ray fluorescence analysis》(JIS K0119-2008) 规定了使用 XRF 法对样品中所含元素进行定性分析和定量分析的要求。

表 3.1 X 射线荧光光谱法应用于大气、环境样品的国外标准

标准编号	标准名称	标准适用范围
EPA/625/R-96/010a (EPA Method IO-3.3)	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using X-Ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy	美国 EPA 标准, 规定了大气环境中 44 种无机元素的测定方法
EPA/625/R-96/010a (EPA Method IO-3.6)	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Proton Induced X-Ray Emission (PIXE) Spectroscopy	美国 EPA 大气环境中 72 种无机元素的测定方法
ISO/TS 18507-2015	Surface chemical analysis — Use of Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy in biological and environmental analysis	国际标准化组织标准, 规定了生物和环境样品的元素定性和定量的实验室分析方法
IEC 62321-3-1-2013	Screening - Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine by X-ray fluorescence spectrometry	国际电工委员会标准, 规定了电子电气设备中铅、汞、镉、总铬和总溴等有害成分的测定方法
ASTM D8127-2017	Standard Test Method for Coupled Particulate and Elemental Analysis using X-ray Fluorescence (XRF) for In-Service Lubricants	美国材料与试验协会标准, 规定了润滑油中悬浮颗粒铁和铜的含量的测定方法
ASTM D4294-2010	Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry	美国材料与试验协会标准, 规定了石油和石油产品中总硫的测定方法

标准编号	标准名称	标准适用范围
ASTM E1085-1995(2004)	Standard Test Method for X-Ray Emission Spectrometric Analysis of Low-Alloy Steels	美国材料与试验协会标准, 规定了硬质合金、钛合金、钢铁等材料中铁、铜元素的测定方法
ISO 9516-1992	Iron ores; determination of silicon, calcium, manganese, aluminium, titanium, magnesium, phosphorus, sulfur and potassium; wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method	国际标准化组织标准, 规定了矿石中硅、钙、锰、铝、钛、镁、磷、硫、钾的测定方法
JIS K0119-2008	General rules for X-ray fluorescence analysis	日本工业标准调查会标准, 规定了工业产品检测中元素定性定量分析的一般规则

表 3.2 美国 EPA Method 10-3.3, EPA/625/R-96/010a 方法的特氟龙膜元素检出限

元素	检出限 (ng/cm ²)	检出限 (ng/m ³)	元素	检出限 (ng/cm ²)	检出限 (ng/m ³)
Na	5.3	1.59	Ge	1.1	0.33
Mg	3.2	0.96	As	0.8	0.24
Al	17.6	5.29	Se	0.7	0.21
P	8.0	2.41	Br	0.6	0.18
S	2.6	0.78	Rb	0.7	0.21
Cl	4.8	1.44	Sr	1.1	0.33
K	6.3	1.89	Y	1.2	0.36
Ca	9.0	2.71	Zr	1.2	0.36
Sc	1.5	0.45	Mo	1.6	0.48
Ti	16.9	5.08	Rh	25.9	7.79
V	5.3	1.59	Pd	22.9	6.89
Cr	3.0	0.90	Ag	20.2	6.02
Mn	0.8	0.24	Cd	22.0	6.62
Fe	0.7	0.21	Sn	30.5	9.18
Co	0.4	0.12	Sb	31.4	9.45
Ni	0.6	0.18	Te	26.3	7.91
Cu	0.7	0.21	I	35.5	10.68
Zn	1.0	0.30	Cs	48.9	14.62
Ga	1.6	0.48	Ba	51.8	15.59
La	70.6	2.12	Hg	1.5	0.45
W	3.4	10.23	Pb	1.5	0.45
Au	1.7	0.51	/	/	/

注: 依据采样时长为 24 h, 所用特氟龙滤膜直径为 37 mm, 采样流量为 0.9 m³/h。

3.2 国内标准研究情况

一般意义上的重金属主要指铅、镉、汞、砷、铜、锌、镍等传统意义上密度大于铁的金属元素, 随着对空气中颗粒物成分分析的深入, 空气颗粒物的元素分析已经将铝、硅、磷、硫、氯等无机元素概括在内, 所以前期对于对环境空气颗粒物中元素的连续自动分析的表述大多为“重金属”的监测。监测多种无机元素浓度为源解析以及颗粒物组分特征分析提供了更完整的数据。

环境空气颗粒物的组成成分复杂, 颗粒物中不同无机元素的浓度范围相差很大, 比如铝、硅、铁、钾、钙等元素含量较高, 可以在 10² ng/m³~10⁴ ng/m³ 量级范围内, 铅、砷、铜、锌等一般在 10 ng/m³~10² ng/m³ 量级范围内, 镉、汞、锑等一般在 1 ng/m³~10 ng/m³ 量级范围内。我国《环境空气质量标准》(GB 3095-1996)^[38]中仅对大气颗粒物中的铅有

浓度限值，季平均值为 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均值为 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。2012 年颁布的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）^[32]新增一级和二级标准，铅浓度限值一级标准定为 $0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。标准附录中同时增加了汞（ $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、砷（ $6.0 \text{ng}/\text{m}^3$ ）、镉（ $5.0 \text{ng}/\text{m}^3$ ）、六价铬（ $0.025 \text{ng}/\text{m}^3$ ）等金属元素限值。

《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）^[39]规定了除锅炉、工业炉窑、火电厂、炼焦炉、水泥厂、垃圾焚烧、危险废弃物焚烧、恶臭物质、汽车排放、摩托车排放以外的其他大气污染物排放中铅、镉、汞、镍、锡等元素及其化合物的排放限值；《生活垃圾焚烧污染控制标准》（GB 18485-2014）^[40]规定了焚烧炉大气污染物排放中镉、铅、汞元素的排放限值；《危险废物焚烧污染控制标准》（GB 18484-2020）^[41]规定了危险废物焚烧大气污染物排放中汞、镉、砷、镍、铅、铬等元素及其化合物的排放限值；《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB 9078-1996）^[42]规定了工业炉窑大气污染物排放中铅、汞、铍等金属的排放限值；《平板玻璃工业大气污染物排放标准》（GB 26453-2011）^[43]规定了平板玻璃工业大气污染物排放中锡元素及其化合物的排放限值。

环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素的分析技术在近年来取得了非常显著的发展，常见的几种分析技术如等离子体质谱法（ICP-MS）、等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）、石墨炉及火焰原子吸收光谱法（ET-AAS）、X 射线荧光光谱法（XRF）、中子活化分析法（NAA）、质子荧光光谱法（PIXE）等都用来分析采集于滤膜上的大气颗粒物中的无机元素，相关方法标准见表 3.3，均为实验室方法。

表 3.3 国内空气颗粒物中无机元素测定方法标准

方法	标准号	标准名称	标准内容
电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 777-2015	空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	适用于环境空气、无组织排放和固定污染源废气中颗粒物重金属的测定
电感耦合等离子体质谱法	HJ 657-2013	空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	适用于环境空气 PM _{2.5} 、PM ₁₀ 、TSP 以及无组织排放和污染源废气颗粒物金属元素的测定
能量色散 X 射线荧光光谱法	HJ 829-2017	环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法	适用于环境空气和无组织排放废气颗粒物中无机元素的测定
原子吸收分光光度法	GB/T 15264-94	环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法	适用于环境空气中铅的测定
	HJ 539-2014	环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	适用于环境空气中铅的测定
冷原子荧光分光光度法	HJ 542-2009	环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法（暂行）	适用于环境空气中汞的测定

目前关于环境空气颗粒物元素成分连续自动监测系统（能量色散 X 射线荧光光谱法）检测方法标准已立项，但尚未征求意见，在生态环境部环境监测仪器质量监督检验中心发布的《环境空气颗粒物元素成分连续自动监测系统（能量色散 X 射线荧光光谱法）检测作业指导书》（HJC-ZY87-2019）中规定方法检出限为 $\leq 0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，但不区分元素，按照元素的最大检出限值进行规定，本标准分元素规定检出限，最大检出限也为 0.2

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；作业指导书的精密度要求 $\leq 3\%$ ，本标准规定中、高浓度精密度 $\leq 5\%$ ，低浓度 $\leq 10\%$ ；作业指导书中 24 小时零点漂移与本标准规定一致，均为在 $\pm 1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内；作业指导书中 24 小时量程漂移规定 20%零点漂移为 $\pm 2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、24 小时 80%零点漂移为 $\pm 4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，本标准不区分量程，规定为 $\pm 4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；作业指导书中采样流量的平均流量偏差 $\leq 5\%$ 、流量相对标准偏差 $\leq 5\%$ 、流量示值误差 $\leq 5\%$ ，本标准规定平均流量偏差 $\leq 5\%$ 、流量相对标准偏差 $\leq 2\%$ 、流量示值误差在 $\pm 2\%$ 范围内，本标准与 HJ 655 一致；作业指导书中线性度规定与本标准一致均为 ≥ 0.98 。

因大气中的无机元素污染物大多是存留于气溶胶颗粒物之上（汞还有蒸气的形态），而且无机元素污染物在大气中的浓度普遍处于 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 级以下，因此，要检测大气中的无机元素污染物，首先需对大气中的气溶胶颗粒物进行采样富集，即使用采样器抽取一定体积（采样时间一般小于 24 h）空气透过滤膜，截留富集目标粒径颗粒物（ PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 或总悬浮颗粒物 TSP 等），然后将这些滤膜样品送入实验室进行化学消解，用实验室分析方法对消解后的溶液进行检测，或将滤膜样品直接进行 XRF 检测。检测流程如图 3.1 所示：

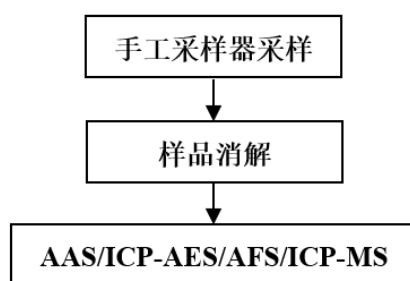


图 3.1 我国现行大气中无机元素标准分析方法的主要技术路线

从表 3.3 中可以看出，目前国家或行业标准中对环境空气颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）中无机元素的测定方法都属于离线分析法，没有连续自动监测的标准规范。离线分析技术存在取样过程繁琐、分析效率低、且采样测试环节较多，可能引入多种误差等不足之处，连续自动监测技术较离线分析有原位监测流程短、监测结果时间分辨率高等优点。目前连续自动监测环境空气颗粒物中的无机元素技术主要为两类：能量色散 X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）。

ICP-MS 法：气体样品直接导入 ICP-MS 实现连续自动的无机元素的质谱监测。环境空气中颗粒物中重金属元素连续自动监测系统（GED+ICP-MS），采用 Gas Exchange & Enrich Device（GED）将气体样品直接导入系统，再用 99.999%氦气置换样品中的空气，实现了将气体样品直接导入 ICP-MS，用 ICP-MS 作为检测器，直接分析气体样品中的无机元素。ICP-MS 测试元素种类多，检出限低，全面反映当前空气中重金属污染的种类和变化，样品采集和置换在短时间完成，结合 ICP-MS 的分析，可得出秒级的分析结果，而且检出限可达 ng/m^3 级。但 ICP-MS 仪器使用难度和维护使用成本高，价格昂贵，该方法目前实际运用较少，尚处于起步阶段。

XRF 法：采样系统将颗粒物富集到滤膜上，再使用 X 射线光谱检测纸带上采集的颗粒物中的无机元素。能量色散 X 射线荧光光谱技术（XRF）属于非破坏性分析手段，是环境

空气颗粒物中无机元素分析中的一种常见方法，方法及仪器相对成熟，不需样品前处理，分析速度快，可同时检测多种元素，但对部分微量金属元素检出能力有限，需要通过选择不同的分析条件去匹配各个元素以及算法的优化。能量色散 X 射线荧光光谱技术（XRF）方法是美国《Determination of metals in ambient particulate matter using X-Ray Fluorescence（XRF）spectroscopy》（EPA Method IO-3.3, EPA/625/R-96/010a）推荐的方法，同时也是我国行业标准《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 829-2017）^[44]推荐方法。基于 XRF 方法连续自动分析环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素方法较为成熟，近年来，基于 XRF 方法的环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素组分连续自动监测技术飞速发展，该技术主要基于美国 EPA IO-3.3 方法，将 XRF 检测技术和自动细颗粒物采样技术相结合，实现了大气细颗粒物中无机元素组分的连续自动监测，是实验室标准方法的在线化。市场上已有多种进口或国产的连续自动监测仪器，与标准《空气和废气颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 657-2013）^[45]方法的数据比对工作已有一定基础。XRF 在方法、仪器、标准制订方面都有较好的基础，但对于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素的连续自动监测，目前还没有正式的标准出台。

3.3 与本标准的关系

本标准规范在以下方面参考或引用了相关国内外标准：

- a) 本标准规定的 ED-XRF 原理参考了《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 829-2017）^[44]。
- b) 点位、站房及辅助设施、监测仪器安装、数据采集和传输要求引用了《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）。
- c) 调试检测的一般要求参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中 6.1.1-6.1.4 的要求。调试检测指标中的温度测量示值误差、大气压测量示值误差、采样流量的相关指标的检测方法和计算公式引用了《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）^[46]，其余 8 个调试检测指标和检测方法是根据仪器自身特点设置的。
- d) 精密度测试方法和计算公式参考了《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）；24 h 零点漂移及 24 h 跨度漂移测试方法和计算公式均参考了《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013）^[35]，但上述指标的规定值是根据实验研究结果确定，与上述标准规定的不完全一致。
- e) 校准曲线绘制对于 3 个校准点的浓度范围要求引用了《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 829-2017）中关于标准曲线浓度选取范围。
- f) 正确度的测试方法及计算公式与《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中 6.2.4 校准膜片重现性要求一致。
- g) 试运行要求及计算公式参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系

统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）的要求。在试运行时间上做了修改，考虑到实际可操作性，试运行时间由 60 d 改为至少 30 d。

- h) 验收部分中的联网验收、相关制度、记录和档案验收、验收报告均引用了《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013），其余内容为根据仪器特点和颗粒物组分监测工作要求提出的具体要求。
- i) 系统日常运行维护基本要求、站房和辅助设备、监测仪器日常维护部分参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018），另外依据仪器实际情况补充了其它相关要求。
- j) 故障检修将《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中的“对于不能在现场完成故障检修的仪器，应送至系统支持实验室进行检查和维修，并及时采用备用仪器开展监测。”改为“对于不能在现场完成故障检修的仪器，应及时送修”，其余内容为直接引用。
- k) 质量控制和质量保证中环境温度、气压、采样流量指标要求与《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中的相关要求一致。此外，依据仪器实际情况，对正确度、湿度传感器检查、纸带空白、元素特征 X 射线能量、校准曲线绘制做出了统一规定，并且经实际质控实验验证，指标设置科学、可操作性强。
- l) 数据一致性检查、量值溯源和传递要求参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中的相关要求，此外补充了标准膜的要求。
- m) 数据有效性判断要求参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）和《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018），此外依据本标准规定的监测原理与数据特点补充了有效性判断的依据。

目前国内外标准均主要针对手工采样离线分析方法的标准规范，没有针对连续自动监测仪器方面的标准规范，尤其是在连续自动监测仪器技术性能、安装、调试、验收、试运行等方面均没有统一的规定，而本标准规范针对系统的组成、技术性能、安装验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断等方面均作了详细的规定，填补了环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测规范的空白。

3.4 文献资料调研情况

环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素监测分析方法分为连续自动监测方法和离线分析方法。通过文献调研可知，无机元素连续自动监测分析方法主要有能量色散X射线荧光光谱法（XRF）、单颗粒气溶胶质谱分析法、电化学溶出法、激光击穿光谱法^[47]及电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）等。

能量色散 X 射线荧光光谱法的大气重金属监测仪通过滤膜采样方式，过滤、富集空气中的重金属污染物，采用 XRF 技术快速无损分析滤膜中的重金属污染物含量，用质量流量计测量通过滤膜的气体体积，将两者相除即可得到大气中重金属污染物的含量^[48]。应用该

方法的国内外仪器较多,如美国 Cooper 公司 Xact 系列、日本 HORIBA 公司的 PX-375、杭州聚光 AMMS-100、北京钢研纳克 AHMA-1000、武汉天虹 TH-2016、苏州天瑞 EHM-X200 等;单颗粒在线气溶胶质谱分析法可以实现细颗粒物中多种化学组分(含无机元素)综合在线监测,其利用一套动力学透镜将颗粒物聚焦成很细窄的粒子束,这些粒子束进入一个高真空舱,高真空舱中的气体被泵以不同流速抽走。在高温、高真空条件下,在表面粗糙、被加热的钼片上超细颗粒物中的挥发性、半挥发性组分首先挥发出来,然后在高能电子作用下离子化,这些离子使用四极杆质谱进行化学成分分析^[49]。单颗粒气溶胶质谱分析法还有许多难题待解决,比如提高定量的准确性、提高颗粒的检测效率、提高颗粒粒径的检测范围、将颗粒的光学特性与物理尺寸和化学成分信息相结合等^[50],广州禾信分析仪器有限公司联合多家单位研制的 SPAMS 单颗粒气溶胶质谱仪为该类仪器的典型代表。电感耦合等离子体质谱法主要是将气体样品直接导入 ICP-MS 实现连续自动的无机元素的定量分析。该类仪器使用难度和维护使用成本高,价格昂贵,市售仪器较少。

目前利用连续自动的能量色散 X 射线荧光光谱法连续自动测定细颗粒物中无机元素并进行来源解析的研究较为普遍:如雷建容等^[51]使用美国 Cooper 环境空气颗粒物(PM_{2.5})中无机元素连续自动监测仪对深圳市 PM_{2.5} 中无机元素进行连续观测,且与同步离线采样测量的无机元素数据进行比对,发现 10 种元素(K、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Ti、Fe)呈现良好的相关性;观测期间 PM_{2.5} 的平均浓度为 24.8 μg/m³,其中 10 种金属元素总浓度为 0.72 μg/m³,占比 2.9%。余家燕等^[52]利用 Xact-625 环境空气颗粒物(PM_{2.5})中无机元素连续自动监测仪对 23 种无机元素连续观测 1 年,分析了重庆城区 PM_{2.5} 中无机元素浓度变化规律和来源,23 种金属元素年均浓度值为(2.22±0.42) μg/m³,PM_{2.5} 样品中金属元素占 2%~4%。韩林洁等^[53]利用 AMMS-100 大气重金属连续自动监测仪对昆明市中心城区典型干季(2016 年 1 月 14 日~3 月 31 日)大气 PM_{2.5} 进行捕集,检测了其所含重金属的浓度和组成,主要包括 V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、As、Ba、Hg、Pb、Fe、Se 等 12 种无机元素。采样期间昆明中心城区大气 PM_{2.5} 平均浓度为 37.49 μg/m³,12 种重金属总浓度为 3900.4 ng/m³,约占 PM_{2.5} 的 10.4%。除了利用连续自动监测方法进行元素组分分析和来源解析,还有对能量色散 X 射线荧光光谱仪器的方法原理、组成结构、性能指标及系统日常运行维护的研究,如尹婷等^[48]研究和探讨了影响 X 射线荧光法大气重金属连续自动监测仪器运行质量的主要运维工作和质量控制方法,提出了该仪器连续自动监测中的运维及质控要求,包括日常流量及空白膜激发、刻度校准和 XRF 含量校准等。叶华俊等^[31]研究了基于 X 射线荧光分析技术的无机元素连续自动监测仪,详细介绍了仪器的方法原理及组成,还介绍了精密度、校准曲线、检出限等性能指标的测试方法。栾旭东等^[54]研究了大气连续自动重金属仪器的方法原理及组成、性能指标(如稳定性及检出限、精密度等)。

综上所述,连续自动的能量色散 X 射线荧光光谱法的方法及仪器相对成熟,样品不需要前处理,分析速度快,可同时检测多种元素,在环境空气颗粒物化学组成监测、来源解析研究中广泛应用,但目前国内外尚未出台相关监测标准规范。

3.5 主要仪器情况

国内外在线测定环境空气颗粒物(PM_{2.5})中无机元素的仪器主要以能量色散 X 射线荧

光光谱法为主。目前国内外主流的仪器包括有美国 CES Xact-625、Xact-625i、河北先河 XHAM-2000A、日本 HORIBA PX-375、杭州聚光 AMMS-100、北京钢研纳克 AHMA-1000、武汉天虹 TH-2016、江苏天瑞 EHM-X200 等，其原理基本一致，均为能量色散 X 射线荧光光谱法分析环境空气颗粒物中的无机元素组分，但也有各自的专利和特点。

- a) 采样滤膜：各仪器使用的采样滤膜均是根据仪器定制的，均为 PTFE 材质滤膜。其中 Xact-625、Xact-625i 及 XHAM-2000A 使用的是同品牌同型号的定制滤膜；AHMA-1000 使用的自主品牌定制滤膜；TH-2016 和 AMMS-100 均使用同品牌同型号的滤膜；PX-375 使用的是自主品牌的滤膜，材质为 PTFE 加无纺布。
- b) 分析系统：Xact-625、Xact-625i 及 XHAM-2000A、AHMA-1000、TH-2016 均采集样品后直接进行元素组分的分析，而 PX-375、AMMS-100、EHM-X200 均增加了 β 射线测量 $PM_{2.5}$ 质量浓度的模块；各仪器使用的检测器均为进口 SDD 检测器，数字脉冲处理器和光谱分析软件也各有不同，其中 Xact-625 及 Xact-625i 及 XHAM-2000A 使用国外具有专利的光谱分析软件；EHM-X200 使用天瑞自主知识产权专利的数字脉冲处理器和光谱分析软件。
- c) 校准功能：Xact-625、Xact-625i 及 XHAM-2000A、AHMA-1000、AMMS-100、TH-2016、EHM-X200 可实现自动校准功能，定期进行元素特征 X 射线能量校准，但不同厂家仪器选用的校准元素会有不同；PX-375 可通过手动操作执行元素特征 X 射线能量校准；Xact-625、Xact-625i 及 XHAM-2000A、AHMA-1000、AMMS-100、TH-2016、EHM-X200 可实现自动质控功能，每个检测样品有内标核查且定期执行自动量程校验及流量校验；AMMS-100 及 PX-375 可通过手动操作执行质控功能。
- d) 标准膜：Xact-625、Xact-625i 及 XHAM-2000A、AHMA-1000、AMMS-100、TH-2016、EHM-X200 及 PX-375 仪器定制不同尺寸的标准膜，所使用的标准膜来源主要是 Micromatter 标准膜或 NIST 标准膜。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

标准制订的基本原则如下：

- a) 严格遵照相关标准制修订要求

本标准的制订严格遵守《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）、《生态环境标准管理办法》（部令 第 17 号）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4 号）的相关要求。

- b) 针对目前我国环境空气颗粒物（ $PM_{2.5}$ ）中无机元素连续自动监测的主流方法建立标准规范

目前我国生态环境监测机构和科研单位开展环境空气颗粒物（ $PM_{2.5}$ ）中无机元素连续自动监测，主要采用的是能量色散 X 射线荧光光谱法，该方法性能稳定，适用于连续自动监测，本标准针对能量色散 X 射线荧光光谱法的运行、质量保证和质量控制等内容进行规定。

c) 指标设置科学、合理，具有较强的适用性

标准编制过程中针对不同型号的仪器，在不同站点开展了质控实验，所获得的研究结果详实可靠、较为系统全面，基于研究结果本标准所规定的各项指标设置科学、可操作性强，具有普遍适用性，易于全国推广使用。

d) 与实际操作紧密结合，方便查询使用

本标准在总结不同仪器在实际工作中的使用情况的基础上，结合我国颗粒物组分监测的特点和工作要求，根据实际应用需求，拟定规范文本的内容和顺序，对系统验收、运行质控等关键点进行了详细的规定，方便实际工作中查询和使用。

4.2 标准制订的技术路线

本标准适用于生态环境监测机构采用连续自动监测方法开展环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素的监测活动，主要技术内容包括：适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理与系统组成、技术性能要求、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。

全面调研了目前国内外基于 XRF 法原理的环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测仪器运行和质控的技术指标。在此基础上，调研国内外环境空气颗粒物监测方面的规范，借鉴相关规范在技术流程、质量保证和质量控制程序等方面的要求；充分考虑我国实际的 PM_{2.5} 污染状况，广泛了解实际环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测运维和质控过程中存在的问题，使用主流品牌的连续自动能量色散 X 射线荧光光谱仪器开展实验研究，结合国家大气颗粒物组分监测网运行经验，编制环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测技术规范。在征求监测技术人员意见的基础上，进行修改完善，形成征求意见稿。本标准制订的技术路线图见图 4.1。

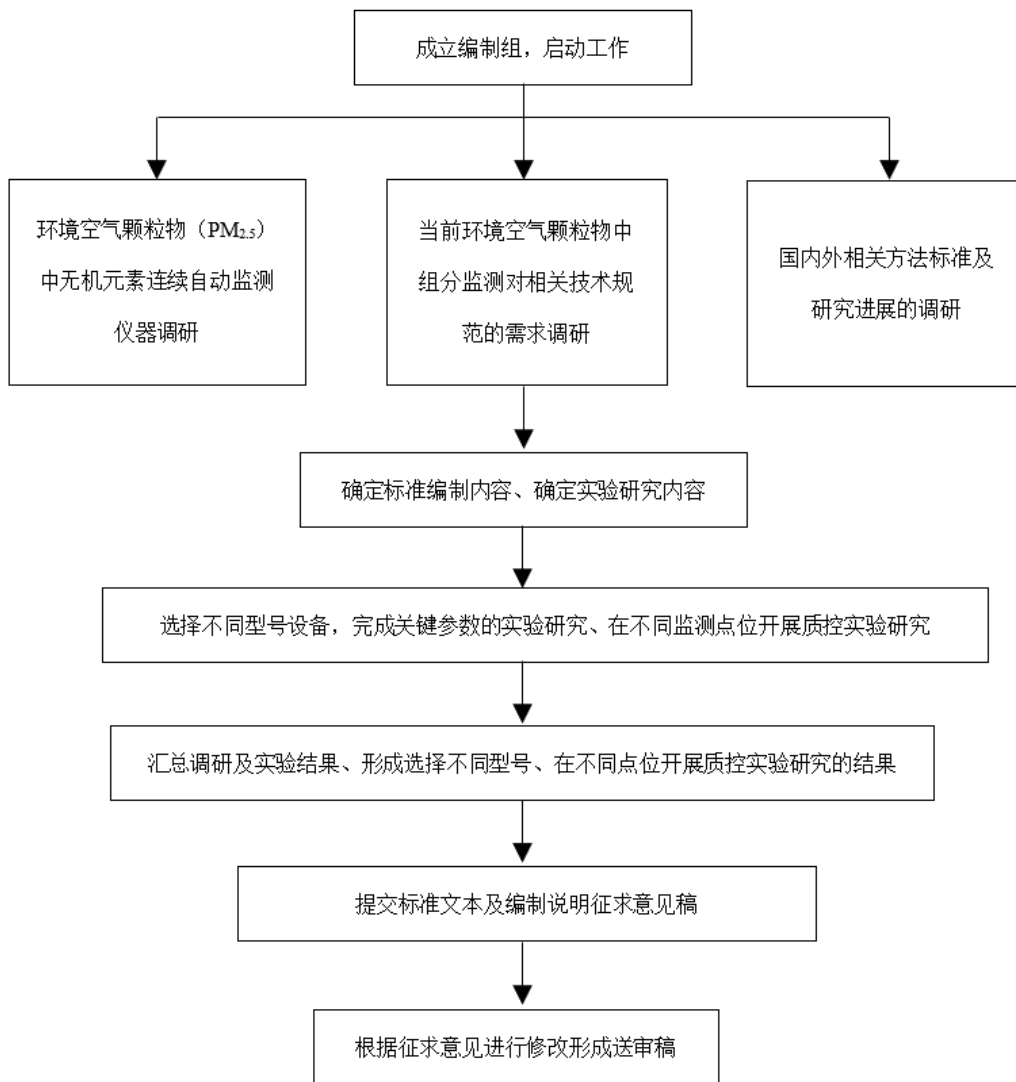


图 4.1 标准制订技术路线图

5 标准研究报告

5.1 适用范围的确定

本标准规定了环境空气颗粒物（ $PM_{2.5}$ ）中无机元素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、数据有效性判断等有关要求。本标准适用于采用能量色散 X 射线荧光光谱法的环境空气颗粒物（ $PM_{2.5}$ ）中无机元素连续自动监测系统的安装、验收、运行管理与质量控制。

本标准所述的“环境空气颗粒物”特指环境空气细颗粒物（ $PM_{2.5}$ ），原因如下：

（1） $PM_{2.5}$ 为影响我国秋、冬季环境空气质量的首要污染物，开展 $PM_{2.5}$ 中化学成分的监测为 $PM_{2.5}$ 来源解析提供了重要支撑；（2）环境空气颗粒物中以空气动力学当量直径小于 $2.5\ \mu m$ 的颗粒态为主， $2.5\ \mu m$ 以上的比重较小，且 $2.5\ \mu m$ 以上的颗粒物组分主要为矿物质等，监测 $PM_{2.5}$ 化学构成对污染来源分析意义不大；（3）国家要求开展的大气颗粒物组分监测

特指对细颗粒物组分的监测，《生态环境监测规划纲要（2020-2035）》明确提出：“颗粒物组分监测覆盖全部PM_{2.5}超标城市”，国家生态环境监测方案中提出的组分监测工作要求均为对PM_{2.5}中组分的监测，本标准针对PM_{2.5}的组分监测建立相关标准规范，与环境管理需求一致。本标准目标元素的确立原则为：（1）重点关注环境空气颗粒物（PM_{2.5}）组分中具有重要来源指示意义的元素种类；（2）结合能量色散X射线荧光光谱方法对不同元素的实际监测能力，筛选出能够稳定监测，且具有特征污染来源指示意义的元素作为目标元素。编制组最初确定本标准适用于钾（K）、钙（Ca）、钒（V）、铬（Cr）、锰（Mn）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、锌（Zn）、砷（As）、镉（Cd）、锡（Sn）、锑（Sb）、钡（Ba）、铅（Pb）、铝（Al）、硅（Si）、氯（Cl）、钛（Ti）、铁（Fe）、汞（Hg）、银（Ag）等22种元素的连续自动监测，在征求意见稿审查会上专家建议编制组根据HJ 829对Hg等不易测定的元素进行删减，编制组核对后将HJ 829中未纳入Hg和Ag从本标准的目标元素中删除，最终确定的元素为除Hg和Ag外的其余20种元素。各目标元素对污染来源有重要的指示意义，其中K主要来源于秸秆焚烧、垃圾焚烧等，对生物质燃烧污染来源有重要的指示意义^[19]；Ca主要来源于土壤扬尘及建筑扬尘等，对扬尘源有重要的指示意义^[19,20]；V主要来源于燃油等，对船舶等污染来源有重要的指示意义^[19,55]；Cr主要来源于机动车尾气^[56]，对交通源有重要的指示意义；Mn、Co来源于制铁、炼钢、铁合金冶炼^[57,58]等，对相关工业污染排放源有重要的指示意义；Ni主要来源于电厂燃油和各种燃油源^[19]，对电厂及工业燃油污染排放源有重要的指示意义；Cu主要来源于机动车排放、金属冶炼、烟花爆竹中的闪光添加剂等^[19,59]，对相关污染排放源有重要的指示意义；Zn主要来源于燃煤、钢铁冶炼、汽车尾气排放、含Zn润滑剂等，对钢铁冶炼等有重要的污染指示意义^[60]；As主要来源于燃煤^[19,61]、扬尘、钢铁冶炼等，对相关污染排放源有重要指示意义；Cd主要来源于道路扬尘、汽车尾气、冶炼等，对相关污染排放源有重要的指示意义^[7]；Sn、Sb主要来源于燃烧源、机动车机械磨损排放等^[62,63]，对相关污染排放源有重要的指示意义；Ba主要来源于扬尘及机动车尾气^[64,65]，对相关污染排放源有重要的指示意义；Pb主要来源于燃煤、水泥制造及塑料焚烧、涂料、冶金等工业源^[66]，对相关污染排放源有重要的指示意义；Al、Si为地壳元素^[67]，对沙尘污染有重要的指示意义；Cl对生物质燃烧、燃煤等污染排放源有重要的指示意义^[68]；Ti为地壳元素^[66]，同时对燃煤等污染排放源也有重要的指示意义；Fe为地壳元素，同时对土壤尘、钢铁冶炼等污染排放源也有重要的指示意义^[60,59]。

8款常见的能量色散X射线荧光光谱法连续自动监测仪器的监测指标见表5.1，本标准所规定的目标元素的连续自动监测均可实现。20种目标元素中，K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb、Ba、Pb等15种元素为表5.1的全部仪器可测量，Al、Si、Cl、Ti、Fe等5种元素为表5.1的部分仪器可测量。

表 5.1 常用连续自动 X 射线荧光光谱仪监测指标汇总

序号	品牌型号	目标元素
1	Xact-625i	K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Al、Si、Cl、Ti、Fe、P、S、Se、Br、In、Tl
2	Xact-625	K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Al、Si、Ti、Fe、Br、In、Tl

序号	品牌型号	目标元素
3	XHAM-2000A	K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Ti、Fe、Se、Br、Tl、Ga
4	AMMS-100	K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Al、Si、Ti、Fe、Se、Br、Tl、Ga、Pd、Te、Sc、Mo、Cs
5	AHMA-1000	K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Pd、Au
6	PX-375	K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Al、Si、Ti、Fe、S、Se、Br、Tl、Ga、Au、Sc
7	TH-2016	K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Ti、Fe、Se、Br、Tl、Ga、Pd、Te、Sc、Mo、Au、Ge、Sr、Pt、Bi
8	EHM-X200	K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Cl、Ti、Fe、Se、Br、Tl、Ga、Pd、Te、Sc、Mo、Sr、Cs

5.2 规范性引用文件

本标准主要为环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测系统的方法原理与系统组成、技术性能要求、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、数据有效性判断等提供技术依据，环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素为 PM_{2.5} 中的一类重要化学成分，连续自动监测系统采集的样品为环境空气颗粒物中的 PM_{2.5}，为确保无机元素组分监测结果与国家城市空气质量监测站获得的 PM_{2.5} 浓度有较好的匹配性，因此本标准中的部分内容引用了相关标准，具体包括连续自动监测系统性能指标相关标准《环境空气颗粒物（PM₁₀ 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（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）、《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 829-2017）。

5.3 术语和定义

本标准的术语和定义规定如下：

5.3.1 无机元素连续自动监测系统 inorganic elements continuous automated monitoring system

该术语参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）3.1 术语定义中关于环境空气质量连续自动监测的规定“指采用连续自动监测仪器对环境空气进行连续的样品采集、处理、分析的过程”，将无机元素连续自动监测系统规定为“对环境空气颗粒物中无机元素进行连续自动的采样、处理、分析的监测系统”。

5.3.2 颗粒物（粒径≤2.5 μm） particulate matter (PM_{2.5})

该术语引用了《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）3.3 术语定义中关于颗粒物的规定：指环境空气中空气动力学当量直径≤2.5 μm 的颗粒物，也称细颗粒物。

5.3.3 能量色散 X 射线荧光光谱法 energy dispersive X-ray fluorescence spectru-

metry (ED-XRF)

该术语参考了《能量色散 X 射线荧光光谱仪 第 2 部分：元素分析仪》(JB/T 12962.2) 3.1 术语定义中关于能量色散 X 射线荧光光谱仪的规定“利用 X 射线激发样品，测量所产生的特征 X 射线能量及强度，以确定样品中元素的种类与含量的仪器”，将能量色散 X 射线荧光光谱法规定为“指利用 X 射线激发样品，测量所产生的特征 X 射线荧光能量及强度，以确定样品中元素的种类与含量的方法”。

5.4 方法原理与系统组成

5.4.1 方法原理

环境空气通过样品采集单元，颗粒物被滤膜截留，滤膜样品被输送至分析单元，在分析单元利用能量色散X射线荧光光谱法(ED-XRF)对沉积在滤膜上的无机元素进行测定。X射线管产生的初级X射线照射到颗粒物样品表面，样品中的目标元素释放出的特征X射线荧光进入检测器，经电子学系统处理得到不同能量(元素)的X射线荧光能谱。采用全谱图拟合或特定峰面积积分的方式获取特征X射线荧光强度，目标元素的X射线荧光强度与其含量成正比，从而计算得到样品中无机元素的含量。

5.4.2 系统组成

调研了国内实际监测工作中广泛使用的多款X射线荧光光谱连续自动监测仪，不同仪器的系统组成见表5.2:

表 5.2 主流仪器组成及异同部分

型号	仪器组成	相同部分	不同部分
Xact-625	样品采集单元(采样头、采样管、切割器、加热器、温度压力传感器)、分析单元、气路/电路模块、数采仪、冷却辅助设备、计算机、工控机等		辅助设备: 冷风机
Xact-625i	样品采集单元(采样头、采样管、切割器、加热器、温度压力传感器)、分析单元、气路/电路模块、数采仪、冷却辅助设备、计算机、工控机等		
XHAM-2000A	样品采集单元(采样头、采样管、切割器、加热器、温度压力传感器)、分析单元、气路/电路模块、数采仪、冷却辅助设备、计算机、工控机等		
PX-375	样品采集单元(采样头、采样管、切割器、采样泵、加热器、温湿度传感器)、分析单元(β 射线分析单元、XRF分析单元)、计算机、工控机等	样品采集单元、分析单元、气路/电路部分、计算机、工控机	β 射线检测部分
AMMS-100	样品采集单元(采样头、采样管、切割器、流路相关部件、加热除湿单元、采样泵部分)、 β 射线原位检测单元、XRF单元、运动单元(滤膜运动单元和气路喷嘴运动单元)、控制单元、远程传输单元、计算机、工控机等		
EHM-X200	测量装置: 由测量主机、真空泵组件、嵌入式工控机和网络机柜组成; 大气进样装置由大气颗粒物切割器、温度变送器、计算机、工控机等		
AHMA-1000	样品采集单元(采样头、富集单元、切割器、加热器、采样泵、温湿度传感器、质量流量计)、运动单元、XRF分析单元(X射线管、检测器、分析单元、供电高压电源)、大气温度检测单元、UPS辅助设备等、计算机、工控机等		
TH-2016	大气颗粒物富集单元(采样头、采样装置、加热装置、流量测量装置)、卷膜单元(滤膜卷、滤膜运动电机)、XRF分析测试单		/

型号	仪器组成	相同部分	不同部分
	元（X射线管、数字多道分析器、算法分析软件）、显示控制单元（采样控制、卷膜运动、XRF检测、流量记录与控制、浓度计算、结果显示等）、计算机、工控机等		

基于主流仪器调研的结果，归纳通用性的系统构成，本标准规定环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测系统由样品采集单元、分析单元、控制单元、数据采集和传输单元、辅助设备等组成。（见图 5.1）。

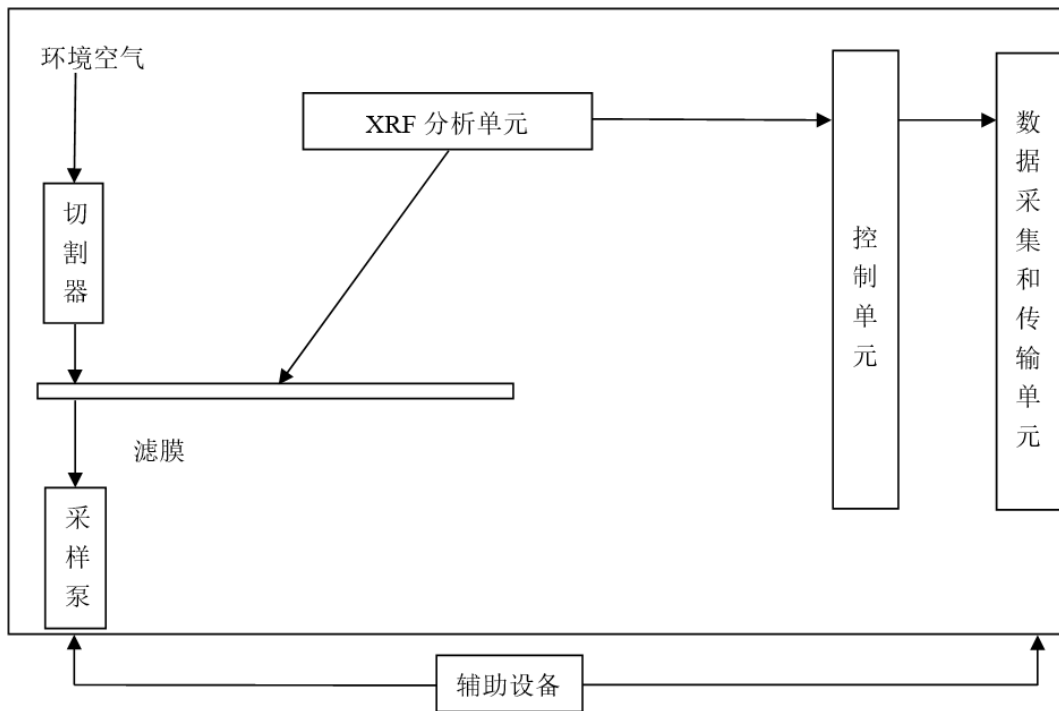


图 5.1 系统组成结构图

5.4.2.1 样品采集单元

样品采集单元将环境空气中的颗粒物富集到滤膜上。由采样头、切割器、采样管、加热器、温湿度传感器、质量流量计、真空泵等组成。

5.4.2.2 分析单元

分析单元用于检测颗粒物中的无机元素含量。由 X 射线管、检测器等组成。所使用的 X 射线光源应符合放射性安全标准。

5.4.2.3 控制单元

控制单元具有控制滤膜采样、卷膜运动、XRF 检测、流量检测、污染物浓度计算、结果显示等功能，由计算机、工控机、显示面板等组成。

5.4.2.4 数据采集和传输单元

数据采集和传输单元用于采集、处理和存储监测数据，并能按中心计算机指令传输监测数据和仪器的工作状态信息。该规定引用了《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ655-2013）中关于数据采集和传输单元的规定。

5.4.2.5 辅助设备

安装仪器所需的机柜或平台、固定装置、电源以及温控装置等。

5.4.2.6 关键功能说明

5.4.2.6.1 切割器

切割器性能要求参照《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）中6.2.2切割性能要求。

5.4.2.6.2 采样滤膜

采样滤膜可选用聚四氟乙烯滤膜，在规定膜面流速下，PM_{2.5}采样滤膜要求对0.3 μm标准粒子的截留效率≥99.5%。

5.4.2.6.3 采样装置

为了防止因室内外空气温度差异而致使采样管内壁结露对监测污染物产生吸附，采样管应加装保温套或动态加热装置。

5.4.2.6.4 采样时间

系统每小时累计采样时间应不少于30 min，特殊情况下采样时间可进行调整，如环境空气中PM_{2.5}浓度长期较低（≤35 μg/m³）时可适当延长采样时间。

5.4.2.6.5 校准功能

系统应具备自动或手动校准功能。

5.4.2.6.6 监测仪器与数据采集和传输设备

监测仪器与数据采集和传输设备应满足以下要求：

- a) 具备显示和设置系统时间的功能及时间标签功能。
- b) 具备显示光管电压、电流的功能。
- c) 具备显示仪器内部工作状态的参数信息，并至少记录三个月以上的有效数据，具备查询历史数据的功能。
- d) 具备中文数字采集和控制软件。
- e) 仪器断电后，能自动保存数据，恢复供电系统后可自行启动，恢复运行状态并正常工作。
- f) 具备记录或输出测量过程中的环境大气压、环境温度、流量、元素浓度等数据的功能。
- g) 具备数字信号输出功能，数据采集和存储记录应符合要求。

5.4.3 耗材及辅助设备

调研了国内实际监测工作中广泛使用的多款能量色散X射线荧光光谱连续自动监测仪，不同型号仪器的耗材及辅助设备见表5.3：

表 5.3 各仪器耗材及辅助设备汇总表

仪器型号	耗材	辅助设备
Xact-625/625i/XHAM-2000A	使用纸带材质：PTFE； 规格：30 m（长）×19 mm（宽）； 性能：孔径≤2.0 μm。	<p>(1) 标准膜：需标准膜架（或膜托），标准膜规格：外径 25 mm，内径 19 mm。材质：聚碳酸酯，制作工艺是气溶胶沉积（Micromatter 标准膜）。</p> <p>(2) 流量计：进行流量校准，流量范围要求 0 L/min~20 L/min，经过计量单位鉴定合格的 1 级流量计。定期进行检定，流量为 16.7 L/min 时，精度在 ±1% 以内，并且压力损失小于 7 kPa。</p> <p>(3) 温度计：用于温度校准，经过计量单位鉴定合格的 1 级温度计，分辨率 0.1 °C，满足设备温度校准需求。</p> <p>(4) 采样泵：为颗粒物采集提供抽力。满足仪器采样流量需求。采用托马斯真空泵，最大真空 150 mbar abs、最大流量 2 m³/h、环境温度 0 °C~50 °C。</p> <p>(5) CES Xact-625 及 XHAM-2000A 仪器主机尺寸：610 mm（长）×610 mm（宽）×1220 mm（高），19 英寸标准机柜或者桌面安装。</p> <p>(6) CES Xact-625i 仪器主机尺寸：480 mm（长）×510 mm（宽）×760 mm（高），19 英寸标准机柜或者桌面安装。</p> <p>(7) 供电电源：能够为仪器正常运行提供稳定的电源。 CES Xact-625、CES Xact-625i、XHAM-2000A： AC 120 V /60 Hz 20 A，或 AC 220 V /60 Hz 10 A 可选电源转换器。</p>
PX-375	使用纸带材质：PTFE+无纺布； 规格：80 m（长）×30 mm（宽）； 性能：孔径≤2.0 μm，颗粒物截留率（0.3 μm）> 99.5%。	<p>(1) 标准膜：Micromatter 标准膜，可追溯至 NIST 标准。</p> <p>(2) 流量计：进行流量校准。要求流量范围在 0 L/min~20 L/min，经过计量单位鉴定合格的 1 级流量计，定期进行检定，流量为 16.7 L/min 时，精度在 ±1% 以内，并且压力损失小于 7 kPa。</p> <p>(3) 温度计：用于温度校准，经过计量单位鉴定合格的 1 级温度计，分辨率 0.1 °C，满足设备温度校准需求。</p> <p>(4) 采样泵：提供采样动力，到达真空度 -53.3 kPa（-400 mmHg）、空气流量 60 L/min。</p> <p>(5) 仪器主机尺寸及机柜：430 mm（长）×550 mm（宽）×285 mm（高）（凸起部分除外）；桌面安装。</p> <p>(6) 供电电源：AC 100×（1±0.1）V 或 240×（1±0.1）V；50×（1±0.1）Hz 或 60×（1±0.1）Hz。</p>
AMMS-100	使用纸带材质：PTFE； 规格：100 m（长）×30 mm（宽）； 性能：孔径≤2.0 μm，颗粒物截留率（0.3 μm）> 99.7%。	<p>(1) 标准膜：浓度小于 100 μg/m³，可按照 NIST 标准溯源，对仪表进行建模及校准。</p> <p>(2) 流量计：经过计量单位鉴定合格的 1 级流量计，对仪表内部的流量传感器进行检查与校准。</p> <p>(3) 温度计：经过计量单位鉴定合格的 1 级温度计，对仪表内部的温度传感器进行检查与校准。</p> <p>(4) 采样泵：空载流量 113 L/min，220 V，190 W，最大压力 70 kPa；采样提供抽气动力。</p> <p>(5) 机柜：2055 mm（高）×600 mm（长）×900</p>

仪器型号	耗材	辅助设备
		mm (宽), 安放主机、工控机、采样泵等。 (6) 稳压电源: AC220×(1±0.1) V, (50±0.5) Hz。
AHMA-1000	使用纸带材质: PTFE; 规格: 30 m (长)×30 mm (宽); 性能: 孔径≤2.0 μm, 颗粒物截留率 (0.3 μm) > 99.995%。	(1) 标准膜: 最大允许误差或不确定度≤±5%。 (2) 质量流量计: 监测过程中控制流量, 响应时间≤1 s, 流量误差≤±1%FS。 (3) 校准流量计: 用于流量质控, 流量范围为 (0~20) L/min; 最大共模压力为 50 psi, 重复性≤0.5%。 (4) 采样泵: 提供采样动力, 真空度为 150 mbar。 (5) 机柜: 可匹配 19 寸工业机柜, 可放工作台, 或车载。 (6) 供电电源: AC220 V, 50 Hz。
TH-2016	使用纸带规格: 30.6 m (长)×30 mm (宽); 材质: PTFE; 性能: 孔径≤2 μm, 颗粒物截留率 (0.3 μm) > 99.7%。	(1) 标准膜: 含 23 种元素 NIST 的标准膜。 (2) 采样泵: VTE3 无刷泵。 (3) 机柜: 19 寸标准机柜。 (4) 供电电源: AC (100-240) V~2.1 A, 50/60 Hz
EHM-X200	使用纸带规格 80 m (长)×30 mm (宽); 材质: PTFE; 性能: 孔径≤2.0 μm, 颗粒物截留率 (0.3 μm) > 99.7%。	(1) 标准膜: 外径 25 mm, 内径 19 mm (Micromatter 标准膜)。 (2) 流量计: 进行流量校准, 要求流量范围 0 L/min~20 L/min, 经过计量单位鉴定合格的 1 级流量计; 定期进行检定, 流量为 16.7 L/min 时, 精度在 ±1% 以内, 并且压力损失小于 7 kPa。 (3) 温度计: 进行温度校准, 经过计量单位鉴定合格的 1 级温度计, 分辨率 0.1 °C, 满足设备温度校准需求。 (4) 采样泵: 满足仪器采样流量需求, 进口隔膜泵, 流量 168 L/min, 最低真空度 60 Torr。 (5) 仪器主机尺寸: 480 mm (长)×440 mm (宽)×580 mm (高), 标准机柜要求为 600 mm (长)×600 mm (宽)×2000 mm (高), 主机采用国际标准 19 寸机柜。 (6) 稳压电源: AC220×(1±0.1) V, (50±1) Hz。

基于上述调研, 本标准对能量色散 X 射线荧光光谱连续自动监测仪的耗材与辅助设备要求为:

- a) 标准膜: 通过标准膜进行 XRF 含量校准。标准膜要求为有证标准膜, 可溯源至我国计量机构或国际权威计量机构 (如 NIST 等) 的标准膜片。
- b) 流量计: 用于流量校准, 要求流量范围为 0 L/min~20 L/min, 经过计量单位检定合格的 1 级流量计, 满足仪器采样流量需求。
- c) 温度计: 用于温度校准, 经过计量单位检定合格的 1 级温度计, 分辨率 0.1 °C, 满足设备温度校准需求。
- d) 采样泵: 为颗粒物采集提供抽力, 满足采样流量需求。
- e) 机柜: 用于放置仪器, 19 寸标准机柜。
- f) 稳压电源: 能为负载提供稳定的交流电或直流电的电子装置 (电源转换器或 UPS)。

5.5 技术性能要求

5.5.1 温度测量示值误差

测量方法应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）的相关要求，测量示值误差应在±2℃范围内。

5.5.2 大气压测量示值误差

测量方法应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）的相关要求，测量示值误差应在±1kPa范围内。

5.5.3 采样流量

测量方法应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）的相关要求。

针对仪器流量稳定性的研究：选取了9台不同型号仪器进行本项实验，在仪器进行采样之前进行仪器检漏，检漏合格后进行流量测试。采样流量不同仪器分别设为16.7 L/min或者16.67 L/min（因部分仪器流量设置精度仅可达小数点后1位，各仪器实际设定流量略有差异），每5 min用使用经计量检定合格的标准流量计测试1次流量，连续测12次，计算平均流量偏差、流量相对标准偏差、平均流量示值误差。

表 5.4 各仪器流量测试结果汇总

仪器编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
流量计型号及编号	BIOS Defender 520	THM-703	ALICA T 62AW1-00-1-20	Alicat 50-1-00-1-20-BPACK-G	Alicat 50-1-00-1-20-BPACK-G	BIOS Defender 530+	THM-703 A74180 6004	THM-703 A74180 6004	KM7108
流量计检定编号	RB20Z-ZZ000010	S18034	RNQQ20-JZ00066	RNQQ19-JZ01188	RNQQ19-JZ01188	00958015	鄂制01000176	鄂制01000176	80136284-002
测试次数	测试期间标准流量计瞬时流量值（L/min）	测试期间标准流量计瞬时流量值（L/min）	测试期间标准流量计瞬时流量值（L/min）	测试期间标准流量计瞬时流量值（L/min）	测试期间标准流量计瞬时流量值（L/min）	测试期间标准流量计瞬时流量值（L/min）	测试期间标准流量计瞬时流量值（L/min）	测试期间标准流量计瞬时流量值（L/min）	测试期间标准流量计瞬时流量值（L/min）
1	16.87	16.63	16.38	16.72	16.72	16.66	16.60	16.78	16.70
2	16.86	16.60	16.45	16.70	16.72	16.63	16.59	16.75	16.69
3	16.88	16.61	16.47	16.76	16.74	16.60	16.67	16.71	16.69
4	16.86	16.59	16.58	16.76	16.73	16.75	16.73	16.70	16.68
5	16.87	16.53	16.57	16.76	16.74	16.70	16.76	16.67	16.70
6	16.88	16.52	16.55	16.74	16.76	16.66	16.71	16.66	16.69
7	16.86	16.56	16.48	16.77	16.70	16.67	16.75	16.64	16.70
8	16.87	16.52	16.52	16.75	16.70	16.75	16.71	16.63	16.69

仪器编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
9	16.86	16.52	16.46	16.76	16.71	16.74	16.76	16.60	16.70
10	16.86	16.51	16.42	16.78	16.76	16.61	16.77	16.59	16.70
11	16.86	16.52	16.40	16.76	16.73	16.61	16.78	16.70	16.70
12	16.87	16.52	16.41	16.70	16.70	16.65	16.76	16.67	16.69
平均流量 (L/min)	16.87	16.55	16.47	16.75	16.73	16.67	16.72	16.68	16.69
设定流量 (L/min)	16.7	16.67	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.67
仪器平均流量 (L/min)	16.64	16.69	16.70	16.70	16.73	16.68	16.72	16.67	16.61
平均流量偏差 (%)	1.0	-0.72	-1.4	0.30	0.18	-0.18	0.12	-0.12	-0.12
流量相对标准偏差 (%)	0.046	0.26	0.41	0.16	0.13	0.33	0.39	0.34	0.040
平均流量示值误差 (%)	-1.4	0.85	1.4	-0.30	0.00	0.060	0.00	-0.060	-0.48

结果表明（表 5.4），9 台仪器平均流量偏差在-1.4%~1.0%范围内，流量相对标准偏差在 0.040%~0.41%范围内；平均流量示值误差在-1.4%~1.4%范围内，平均流量偏差均在±5%范围内，流量相对标准偏差均≤2%，平均流量示值误差均在±2%范围内。本标准规定平均流量偏差在±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。

5.5.4 检出限和测定下限

待仪器运行稳定后，对空白纸带按照与实际监测相同的测量条件，连续测量 n ($n \geq 7$) 次，按公式（1）计算仪器检出限。

在采样口安装颗粒物高效过滤器（性能要求为 0.3 μm 颗粒物过滤效率 $\geq 99.9\%$ ），确保接口不漏气，开启采样泵，待仪器运行稳定后，对空白纸带按照与实际监测相同的测量条件，连续测量 n ($n \geq 7$) 次，按公式（1）计算方法检出限。

$$\text{MDL}_1 = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

式中： MDL_1 ——仪器检出限， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；方法检出限， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

n ——空白样品的平行测定次数，($n \geq 7$)；

S —— n 次平行测定的标准偏差， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 或 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

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%， n 为 7 时， $t_{(n-1,0.99)}=3.143$ 。

针对目前常见 5 种型号共计 6 台能量色散 X 射线荧光光谱连续自动监测仪，进行检出限指标测试。表 5.5、表 5.6 分别为 6 台仪器的 20 种元素的实际测量条件、所使用的滤膜材质等情况，表 5.7 为各仪器检出限测量结果。

表 5.5 各仪器无机元素测量条件汇总

	1#~3#			4#~5#				6#			
仪器型号	Xact-625/Xact-625i/XHAM-2000A			TH-2016				AHMA-1000			
元素	能级	电流-电压值	测量时间	元素	档位	电流-电压值	测量时间	元素	能级	电流-电压值	测量时间
K	1	25 kV-2000 μ A	720s	K	中	50kV-80 μ A	200 s	K	1	25 kV-1000 μ A	600 s
Ca				Ca							
V				V							
Cr				Cr							
Mn				Mn							
Sn				Co							
Sb				Ni							
Ba				Cu							
Al				Zn							
Si				As							
Cl				Ti							
Ti				Fe							
Co				2				48 kV-1000 μ A			
Ni	Ni										
Cu	Cu										
Zn	Zn										
As	As										
Pb	Pb										
Fe	Sn										
Cd	3	/	/	Al	/	/	/	Sb	3	45 kV-1000 μ A	600 s
	4			Al				4			

注：表格中“/”表示未测定。

表 5.6 各仪器使用滤膜材质与品牌统计汇总

仪器编号	1#~3#	4#~5#	6#
实验仪器	Xact-625/Xact-625i/XHAM-2000A	TH-2016	AHMA-1000
滤膜材质	PTFE 材质/自主品牌定制滤膜	PTFE 材质/cobetter 品牌定制滤膜	PTFE 材质/自主品牌定制滤膜

表 5.7 各仪器检出限测量结果

实验 仪器	1#		2#		3#		4#		5#		6#	
	检出限		检出限		检出限		检出限		检出限		检出限	
	μg/cm ²	μg/m ³	μg/cm ²	μg/m ³	μg/cm ²	μg/m ³	μg/cm ²	μg/m ³	μg/cm ²	μg/m ³	μg/cm ²	μg/m ³
K	0.003	0.007	0.01	0.01	0.005	0.006	0.003	/	0.004	/	0.0003	0.000
Ca	0.0006	0.0007	0.000	0.000	0.001	0.004	0.002	/	0.001	/	0.0003	0.0003
V	0.0004	0.0004	0.000	0.000	0.0002	0.000	0.003	/	0.005	/	0.0003	0.000
Cr	0.0001	0.001	0.000	0.000	0.00009	0.001	0.003	/	0.002	/	0.0002	0.000
Mn	0.000	0.00009	0.002	0.000	0.000	0.000	0.002	/	0.002	/	0.00005	0.0002
Co	0.0002	0.000	0.000	0.000	0.0003	0.002	0.002	/	0.001	/	0.0004	0.000
Ni	0.0003	0.0004	0.000	0.000	0.0003	0.002	0.0004	/	0.0007	/	0.0007	0.0009
Cu	0.0004	0.0007	0.000	0.000	0.0006	0.003	0.002	/	0.003	/	0.0009	0.01
Zn	0.00007	0.0006	0.000	0.000	0.0002	0.004	0.003	/	0.002	/	0.0006	0.002
As	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	/	0.002	/	0.0005	0.000
Cd	0.003	0.01	0.0004	0.002	0.002	0.0007	0.003	/	0.003	/	0.006	/
Sn	0.000	0.000	0.000	0.0008	0.002	0.003	0.004	/	0.002	/	0.0005	0.004
Sb	0.000	0.003	0.003	0.006	0.003	0.004	0.002	/	0.002	/	0.002	0.3
Ba	0.0005	0.003	0.0005	0.002	0.0002	0.0007	0.002	/	0.003	/	0.0005	0.0004
Pb	0.0002	0.0005	0.0007	0.002	0.00009	0.001	0.002	/	0.003	/	0.0006	0.002
Al	0.02	0.08	0.04	0.09	0.2	0.2	/	/	/	/	0.2	0.9
Si	0.009	0.04	0.000	0.000	0.01	0.03	/	/	/	/	0.06	0.05
Cl	/	/	0.000	0.000	0.02	0.01	/	/	/	/	0.004	0.0003
Ti	0.0003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	/	0.003	/	0.0001	0.000
Fe	0.0003	0.001	0.000	0.000	0.0009	0.002	0.004	/	0.002	/	0.0009	0.000

注 1: 表格中“/”表示未测定。
注 2: 1#~3#测量面积是 1.264 cm², 4#~6#测量面积是 1 cm², 采样体积均为 1 m³。

表 5.8 20 种元素检出限和测定下限汇总结果

序号	元素	检出限范围		检出限		测定下限	
		μg/cm ²	μg/m ³	μg/cm ²	μg/m ³	μg/cm ²	μg/m ³
1	K	0.0003~0.01	0.00~0.01	0.01	0.01	0.04	0.04
2	Ca	0~0.002	0.00~0.004	0.002	0.004	0.008	0.016
3	V	0~0.005	0.00~0.0004	0.005	0.0004	0.02	0.0016
4	Cr	0~0.003	0.00~0.001	0.003	0.001	0.012	0.004
5	Mn	0~0.002	0.00~0.0002	0.002	0.0002	0.008	0.0008
6	Co	0~0.002	0.00~0.002	0.002	0.002	0.008	0.008
7	Ni	0~0.0007	0.00~0.002	0.0007	0.002	0.0028	0.008
8	Cu	0~0.003	0.00~0.01	0.003	0.01	0.012	0.04
9	Zn	0~0.003	0.00~0.004	0.003	0.004	0.012	0.016
10	As	0~0.002	0.00~0.002	0.002	0.002	0.008	0.008
11	Cd	0.0004~0.006	0.0007~0.01	0.006	0.01	0.024	0.04
12	Sn	0~0.004	0.00~0.004	0.004	0.004	0.016	0.016
13	Sb	0~0.003	0.003~0.3	0.003	0.3	0.012	1.2
14	Ba	0.0002~0.003	0.0004~0.003	0.003	0.003	0.012	0.012
15	Pb	0.00009~0.003	0.0005~0.002	0.003	0.002	0.012	0.008
16	Al	0.02~0.2	0.08~0.9	0.2	0.9	0.8	3.6
17	Si	0~0.06	0.00~0.05	0.06	0.05	0.24	0.2
18	Cl	0~0.02	0.00~0.01	0.02	0.01	0.08	0.04
19	Ti	0~0.003	0.00~0.001	0.003	0.001	0.012	0.004
20	Fe	0~0.004	0.00~0.002	0.004	0.002	0.016	0.008

汇总 5 款仪器每种元素检出限的范围, 结果见表 5.8, 不同仪器及不同元素检出限存在差异, 且与测量条件及测量时间也有一定的关系。编制组在标准文本中提出至少 80% 的目标元素的检出限和测定下限应能达到表 5.8 的要求, 但在征求意见稿的审查会上专家建议因实际监测工作中可达上述检出限要求的元素种类和数量不同站点差异较大, 要求 80% 的目标元素达到表 5.8 的限值难度较大, 规定至少 70% 的目标元素的检出限和测定下限能达到上述限值较为合理。因此本标准规定, 当采样时长为 1 h, 采样体积为 1 m³, 至少 70% 的目标元素的检出限和测定下限能达到表 5.8 的要求。

5.5.5 精密度

待仪器运行稳定后, 使用标准膜, 按照与实际监测相同的测量条件, 平行测定不少于 6 次, 按公式 (2) 计算测量结果的相对标准偏差。

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\rho_j - \bar{\rho})^2}{n-1}}}{\bar{\rho}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: RSD——相对标准偏差, %;

ρ_j ——标准膜第 j 次测量结果, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;

$\bar{\rho}$ ——标准膜 n 次测量结果的平均值, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;

n ——测量次数, ($n \geq 6$)。

针对 6#~8#仪器采用标准膜进行高、中、低三种浓度的精密度测量, 标准膜各元素膜片理论值见表 5.9, 精密度测量结果见表 5.10~表 5.12, 精密度测量结果汇总见表 5.13~表 5.14。

表 5.9 6#~8#仪器精密度标准膜理论值

实验仪器	6#~7#			8#		
	低浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	中浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	高浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	低浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	中浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	高浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
K	4.9	26.2	52.2	3.30	10.91	28.32
Ca	4.8	18.4	51.1	2.87	9.49	26.56
V	7.0	23.4	48.9	4.40	19.00	47.80
Cr	6.6	17.0	52.2	5.50	18.30	49.40
Mn	6.1	21.3	49.0	6.00	21.60	53.90
Co	7.5	20.5	48.9	6.40	20.40	53.50
Ni	8.6	21.2	53.8	5.70	16.90	52.00
Cu	5.2	18.1	52.9	6.50	20.20	50.40
Zn	8.4	25.7	50.5	1.60	7.20	16.90
As	6.6	18.5	48.8	3.60	11.90	29.00
Cd	4.2	18.9	54.3	4.88	12.04	30.54
Sn	7.0	18.9	51.6	6.90	20.40	50.60
Sb	5.2	18.5	53.7	6.70	19.80	43.10
Ba	5.6	23.0	50.2	4.85	15.03	37.89
Pb	6.1	14.7	51.0	5.70	19.80	51.00
Al	8.5	25.1	50.1	6.30	12.60	29.10

实验仪器	6#~7#			8#		
	低浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	中浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	高浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	低浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	中浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	高浓度理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Si	7.2	28.3	49.5	5.60	13.50	28.90
Cl	6.5	26.0	53.5	5.80	15.50	30.90
Ti	8.4	21.0	60.0	5.00	15.00	47.70
Fe	7.7	22.4	47.8	6.40	20.90	60.30

表 5.10 6#仪器标准膜精密度测量结果

实验仪器	6#								
	低浓度			中浓度			高浓度		
	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)
K	4.4	0.2	4.5	26.0	0.8	3.1	53.8	1.7	3.2
Ca	4.5	0.1	2.2	18.5	0.5	2.7	49.3	0.4	0.81
V	7.2	0.1	1.4	22.6	0.4	1.8	48.7	0.8	1.6
Cr	6.6	0.1	1.5	16.5	0.3	1.8	52.0	0.6	1.2
Mn	5.8	0.1	1.7	21.4	0.3	1.4	48.8	0.4	0.82
Co	7.5	0.1	1.3	20.6	0.1	0.49	48.9	0.3	0.61
Ni	8.3	0.5	6.0	20.5	0.2	1.0	53.7	0.4	0.74
Cu	5.1	0.1	2.0	17.5	0.1	0.57	52.6	0.2	0.38
Zn	8.3	0.2	2.4	25.6	0.2	0.78	50.3	0.2	0.40
As	6.7	0.1	1.5	18.3	0.1	0.55	48.9	0.2	0.41
Cd	4.2	0.2	4.8	19.3	0.5	2.6	54.6	0.2	0.37
Sn	6.7	0.3	4.5	19.3	0.5	2.6	51.2	0.4	0.78
Sb	5.0	0.1	2.0	18.9	0.4	2.1	53.4	0.4	0.75
Ba	5.1	0.5	9.8	23.6	0.9	3.8	51.3	0.7	1.4
Pb	6.2	0.0	0.0	14.7	0.2	1.4	51.5	0.4	0.78
Al	8.0	0.7	8.8	24.8	0.8	3.2	50.5	1.8	3.6
Si	7.0	0.2	2.9	28.0	0.7	2.5	50.0	1.2	2.4
Cl	7.0	0.4	5.7	26.3	1.0	3.8	53.9	1.3	2.4
Ti	8.5	0.2	2.4	19.9	0.6	3.0	60.3	0.7	1.2
Fe	7.4	0.1	1.4	21.4	0.5	2.3	47.1	0.3	0.64

表 5.11 7#仪器标准膜精密度测量结果

实验仪器	7#								
	低浓度			中浓度			高浓度		
	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)
K	4.5	0.2	4.4	26.2	0.8	3.1	53.0	1.5	2.8
Ca	4.6	0.1	2.2	18.6	0.4	2.2	50.9	1.9	3.7
V	7.0	0.3	4.3	23.6	0.3	1.3	48.5	0.5	1.0
Cr	6.5	0.1	1.5	16.8	0.4	2.4	53.0	0.5	0.94
Mn	5.7	0.1	1.8	21.5	0.3	1.4	49.2	0.5	1.0
Co	7.4	0.1	1.4	20.3	0.1	0.49	49.9	0.3	0.60
Ni	8.6	0.1	1.2	21.0	0.2	1.0	53.3	0.3	0.56
Cu	5.2	0.1	1.9	17.8	0.1	0.56	52.3	0.2	0.38

实验仪器	7#								
元素	低浓度			中浓度			高浓度		
	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)
Zn	8.2	0.2	2.4	25.8	0.2	0.78	48.0	0.2	0.42
As	6.7	0.1	1.5	18.2	0.0	0.00	48.8	0.2	0.41
Cd	4.3	0.2	4.7	19.1	0.3	1.6	54.6	0.6	1.1
Sn	6.6	0.2	3.0	18.9	0.6	3.2	51.1	0.4	0.78
Sb	5.0	0.2	4.0	18.1	0.3	1.7	53.4	0.4	0.75
Ba	5.1	0.5	9.8	23.1	0.5	2.2	51.1	1.1	2.2
Pb	6.2	0.1	1.6	14.4	0.1	0.69	50.7	0.5	1.0
Al	7.8	0.6	7.7	24.7	1.0	4.0	50.9	1.8	3.5
Si	7.1	0.2	2.8	28.1	0.7	2.5	49.8	1.2	2.4
Cl	7.0	0.3	4.3	26.5	1.1	4.2	52.8	1.4	2.7
Ti	8.6	0.3	3.5	20.2	0.6	3.0	61.5	0.5	0.81
Fe	7.4	0.1	1.4	21.4	0.2	0.93	47.3	0.3	0.63

表 5.12 8#仪器标准膜精密度测量结果

实验仪器	8#								
元素	低浓度			中浓度			高浓度		
	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)	测量均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)
K	3.3	0.1	3.0	10.9	0.2	1.8	28.3	0.7	2.5
Ca	2.9	0.1	3.4	9.5	0.3	3.2	26.6	0.8	3.0
V	4.4	0.1	2.3	19.0	0.5	2.6	47.8	0.9	1.9
Cr	5.5	0.1	1.8	18.3	0.2	1.1	49.4	1.4	2.8
Mn	6.0	0.2	3.3	21.6	0.3	1.4	53.9	0.6	1.1
Co	6.4	0.1	1.6	20.4	0.4	2.0	53.5	0.9	1.7
Ni	5.7	0.1	1.8	16.9	0.2	1.2	52.0	0.8	1.5
Cu	6.5	0.1	1.5	20.2	0.3	1.5	50.4	0.3	0.60
Zn	1.6	0.0	0.0	7.2	0.1	1.4	16.9	0.2	1.2
As	3.6	0.1	2.8	11.9	0.1	0.84	29.0	0.3	1.0
Cd	4.9	0.2	4.1	12.0	0.2	1.7	30.5	0.5	1.6
Sn	6.9	0.2	2.9	20.4	0.6	2.9	50.6	0.8	1.6
Sb	6.7	0.2	3.0	19.8	0.3	1.5	43.1	0.8	1.9
Ba	4.8	0.1	2.1	15.0	0.2	1.3	37.9	0.3	0.79
Pb	5.7	0.1	1.8	19.8	0.6	3.0	51.0	0.8	1.6
Al	6.5	0.6	9.2	13.2	0.4	3.0	29.6	1.2	4.1
Si	5.4	0.1	1.9	13.7	0.3	2.2	28.5	0.6	2.1
Cl	5.5	0.2	3.6	15.0	0.4	2.7	31.2	0.8	2.6
Ti	5.0	0.2	4.0	14.9	0.4	2.7	47.7	0.5	1.0
Fe	6.4	0.1	1.6	20.9	0.2	1.0	60.3	0.4	0.66

表 5.13 6#~8#仪器精密度测量结果汇总

实验仪器	6#	7#	8#	6#	7#	8#	6#	7#	8#
元素	低浓度 RSD (%)			中浓度 RSD (%)			高浓度 RSD (%)		
K	4.5	4.4	3.0	3.1	3.1	1.8	3.2	2.8	2.5
Ca	2.2	2.2	3.4	2.7	2.2	3.2	0.81	3.7	3.0
V	1.4	4.3	2.3	1.8	1.3	2.6	1.6	1.0	1.9
Cr	1.5	1.5	1.8	1.8	2.4	1.1	1.2	0.94	2.8
Mn	1.7	1.8	3.3	1.4	1.4	1.4	0.82	1.0	1.1
Co	1.3	1.4	1.6	0.49	0.49	2.0	0.61	0.60	1.7
Ni	6.0	1.2	1.8	1.0	1.0	1.2	0.74	0.56	1.5
Cu	2.0	1.9	1.5	0.57	0.56	1.5	0.38	0.38	0.60
Zn	2.4	2.4	0.0	0.78	0.78	1.4	0.40	0.42	1.2
As	1.5	1.5	2.8	0.55	0.0	0.84	0.41	0.41	1.0
Cd	4.8	4.7	4.1	2.6	1.6	1.7	0.37	1.1	1.6
Sn	4.5	3.0	2.9	2.6	3.2	2.9	0.78	0.78	1.6
Sb	2.0	4.0	3.0	2.1	1.7	1.5	0.75	0.75	1.9
Ba	9.8	9.8	2.1	3.8	2.2	1.3	1.4	2.2	0.79
Pb	0.0	1.6	1.8	1.4	0.69	3.0	0.78	1.0	1.6
Al	8.8	7.7	9.2	3.2	4.0	3.0	3.6	3.5	4.1
Si	2.9	2.8	1.9	2.5	2.5	2.2	2.4	2.4	2.1
Cl	5.7	4.3	3.6	3.8	4.2	2.7	2.4	2.7	2.6
Ti	2.4	3.5	4.0	3.0	3.0	2.7	1.2	0.81	1.0
Fe	1.4	1.4	1.6	2.3	0.93	1.0	0.64	0.63	0.66

表 5.14 6#~8#仪器无机元素精密度 RSD 值汇总结果

元素	低浓度 RSD (%)	中浓度 RSD (%)	高浓度 RSD (%)
K	3.0~4.5	1.8~3.1	2.5~3.2
Ca	2.2~3.4	2.2~3.2	0.81~3.7
V	1.4~4.3	1.3~2.6	1.0~1.9
Cr	1.5~1.8	1.1~2.4	0.94~2.8
Mn	1.7~3.3	1.4~1.4	0.82~1.1
Co	1.3~1.6	0.49~2.0	0.60~1.7
Ni	1.2~6.0	1.0~1.2	0.56~1.5
Cu	1.5~2.0	0.56~1.5	0.38~0.60
Zn	0.0~2.4	0.78~1.4	0.40~1.2
As	1.5~2.8	0.0~0.84	0.41~1.0
Cd	4.1~4.8	1.6~2.6	0.37~1.6
Sn	2.9~4.5	2.6~3.2	0.78~1.6
Sb	2.0~4.0	1.5~2.1	0.75~1.9
Ba	2.1~9.8	1.3~3.8	0.79~2.2
Pb	0.0~1.8	0.69~3.0	0.78~1.6
Al	7.7~9.2	3.0~4.0	3.5~4.1
Si	1.9~2.9	2.2~2.5	2.1~2.4
Cl	3.6~5.7	2.7~4.2	2.4~2.7
Ti	2.4~4.0	2.7~3.0	0.81~1.2
Fe	1.4~1.6	0.93~2.3	0.63~0.66

结果表明（表 5.13~表 5.14），采用标准膜测定精密度，除部分仪器的低浓度（ $\leq 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）Ni、Ba、Al、Cl 的 RSD 值均 $>5\%$ 外，其它元素 RSD 值均 $\leq 5\%$ 。本标准规定 K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb、Pb、Si、Ti、Fe 的精密度应 $\leq 5\%$ ；低浓度（ $\leq 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）Ni、Ba、Al、Cl 的精密度应 $\leq 10\%$ ，中、高浓度（ $> 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）Ni、Ba、Al、Cl 的精密度应 $\leq 5\%$ 。

5.5.6 正确度

参考《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）6.2.4 校准膜片重现性要求：待仪器运行稳定后，使用标准膜，按照与实际监测相同的测量条件，重复测量 2 次，计算平均值，连续测试 3 d，按公式（3）计算每天测量均值与理论值的相对误差。

$$RE_i = \frac{\overline{\rho_i} - \rho_a}{\rho_a} \times 100\% \quad (3)$$

式中：RE_i——相对误差，%；

$\overline{\rho_i}$ ——标准膜第 *i* 天测量的平均浓度值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

ρ_a ——标准膜的理论浓度值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

i——测量天数，（*i*=1~3）。

针对 1#~9#仪器进行正确度测量，因各仪器的标准膜所含的目标元素不完全一致，因此不同仪器根据标准膜分别进行了相关元素的正确度测试，结果见表 5.15~表 5.16。

表 5.15 1#~5#仪器正确度结果汇总

元素	仪器编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	标准膜 理论值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)
K	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	2.9	2.5	-13	4.9	4.4	-10
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	18.5	17.9	-3.2	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	26.2	26.0	-0.76
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	52.2	53.8	3.1
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Ca	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	3.5	3.3	-5.7	4.8	4.5	-6.3
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	18.4	18.5	0.54
	25~40	26.2	26.2	0.0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	51.1	49.3	-3.5
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
V	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.0	0.9	-10	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	7.0	7.2	2.9
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	23.4	22.6	-3.4
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	48.0	47.1	-1.9	/	/	/	/	/	/	/	/	/	48.9	48.7	-0.41
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Cr	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.0	1.1	10	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	6.6	6.6	0.0
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	17.0	16.5	-2.9
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	56.2	54.9	-2.3	/	/	/	/	/	/	43.8	44.0	0.46	52.2	52.0	-0.38
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

元素	仪器编号	1#			2#			3#			4#			5#			
	标准膜 理论值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	
Mn	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.2	1.2	0.0	/	/	/	
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	6.1	5.8	-4.9	
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	21.3	21.4	0.47
		/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	49.0	48.8	-0.41
60~85	62.4	62.7	0.48	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
Co	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.9	1.9	0.0	/	/	/	
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	7.5	7.5	0.0	
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	20.5	20.6	0.49	
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	48.9	48.9	0.0
60~85	61.9	60.3	-2.6	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
Ni	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.8	1.8	0.0	/	/	/	
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	8.6	8.3	-3.5	
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	21.2	20.5	-3.3	
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
	40~60	55.7	54.6	-2.0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	53.8	53.7	-0.19
60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
Cu	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.8	1.8	0.0	/	/	/	
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	5.2	5.1	-1.9	
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	18.1	17.5	-3.3	
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
	40~60	51.4	50.8	-1.2	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	52.9	52.6	-0.57
60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
Zn	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.5	0.5	0.0	/	/	/	
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	8.4	8.3	-1.2	

元素	仪器编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	标准膜 理论值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	17.7	17.4	-1.7	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	25.7	25.6	-0.39
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	50.5	50.3	-0.40
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.1	0.7	-31	/	/	/
As	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	6.6	6.7	1.5
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	24.0	23.3	-2.9	18.5	18.3	-1.1
	25~40	36.1	35.8	-0.83	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	48.8	48.9	0.20
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Cd	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.7	0.5	-28	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	4.2	4.2	0.0
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	18.9	19.3	2.1
	25~40	29.4	29.5	0.34	/	/	/	/	/	/	25.7	23.4	-8.9	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	54.3	54.6	0.55
Sn	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.6	1.6	0.0	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	7.0	6.7	-4.3
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	18.9	19.4	2.6
	40~60	48.5	49.2	1.4	/	/	/	/	/	/	/	/	/	51.6	51.2	-0.78
Sb	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.4	1.4	0.0	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	5.2	5.0	-3.8
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	18.5	18.9	2.2
25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	

元素	仪器编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	标准膜 理论值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)
	40~60	52.7	53.2	0.95	/	/	/	/	/	/	/	/	/	53.7	53.4	-0.56
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Ba	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.4	1.3	-7.1	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	5.6	5.1	-8.9
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	23.0	23.6	2.6
	25~40	39.0	38.9	-0.26	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	50.2	51.3	2.2
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Pb	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.5	1.4	-6.7	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	6.1	6.2	2.3
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	14.7	14.7	0.0
	15~25	/	/	/	15.4	15.8	2.6	15.4	16.0	3.9	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	39.0	39.0	0.0	/	/	/
	40~60	52.9	52.0	-1.7	54.7	53.8	-1.6	47.3	48.2	1.9	/	/	/	51.0	51.5	0.98
Al	60~85	/	/	/	62.6	63.1	0.80	62.6	62.6	0.0	/	/	/	/	/	/
	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	7.5	6.2	-17	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Si	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	4.0	3.6	-10	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

元素	仪器编号	1#			2#			3#			4#			5#		
	标准膜 理论值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)
Cl	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	4.4	3.1	-30	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	12.8	11.5	-10	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Ti	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.3	1.4	7.7	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	8.4	8.5	1.2
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	21.0	19.9	-5.2
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	56.0	51.5	-8.0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	60.0	60.3	0.5
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Fe	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	6.4	6.3	-1.6	7.7	7.4	-3.9
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	22.4	21.5	-4.0
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	57.2	55.7	-2.6	/	/	/	/	/	/	/	/	/	47.8	47.1	-1.5
60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	

注：表格中“/”表示该浓度范围无相关元素的标准膜，因此未测定。

表 5.16 6#~9#仪器正确度结果汇总

元素	仪器编号	6#			7#			8#			9#		
	标准膜理论值范围 (μg/cm ²)	理论值 (μg/cm ²)	实测值 (μg/cm ²)	相对误差 (%)	理论值 (μg/cm ²)	实测值 (μg/cm ²)	相对误差 (%)	理论值 (μg/cm ²)	实测值 (μg/cm ²)	相对误差 (%)	理论值 (μg/cm ²)	实测值 (μg/cm ²)	相对误差 (%)
K	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	4.9	4.5	-8.2	3.2	3.4	6.3	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	10.9	11.0	1.0	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	26.2	26.2	0.0	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	52.2	53.0	1.5	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Ca	0.5~3	/	/	/	1.7	1.7	0.0	/	/	/	/	/	/
	3~8	4.8	4.6	-4.2	5.3	5.4	1.9	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	8.7	8.6	-1.1	/	/	/	/	/	/
	15~25	18.4	18.6	1.9	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	51.1	50.9	-0.39	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
V	0.5~3	/	/	/	1.7	1.6	-5.9	/	/	/	/	/	/
	3~8	7.0	7.0	0.0	4.2	4.2	0.0	/	/	/	/	/	/
	15~25	23.4	23.6	0.85	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	48.9	48.5	-0.82	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Cr	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	6.6	6.5	-1.5	4.0	3.9	-2.5	/	/	/	5.5	5.5	0.0
	8~15	/	/	/	9.7	9.9	2.1	/	/	/	/	/	/
	15~25	17.0	16.8	-1.2	17.5	17.5	0.0	/	/	/	18.3	17.3	-5.5
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	52.2	53.0	1.5	/	/	/	/	/	/	49.4	48.7	-1.4
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Mn	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

元素	仪器编号	6#			7#			8#			9#		
	标准膜理论值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
	3~8	6.1	5.7	-6.6	3.4	3.4	0.0	/	/	/	6.0	6.2	3.3
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	21.3	21.5	0.94	18.1	17.8	-1.7	/	/	/	21.6	21.5	-0.46
		/	/	/	23.4	23.5	0.43	/	/	/	/	/	/
	40~60	49.0	49.3	0.61	/	/	/	/	/	/	53.9	55.9	3.7
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Co	0.5~3	/	/	/	1.7	1.7	0.0	/	/	/	/	/	/
	3~8	7.5	7.4	-1.3	5.7	5.8	1.8	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	20.5	20.3	-0.98	18.7	18.9	1.1	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	48.9	49.9	2.0	/	/	/	/	/	/	/	/	/
60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
Ni	0.5~3	/	/	/	1.7	1.7	0.0	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	5.7	5.6	-1.8	/	/	/	/	/	/
	8~15	8.6	8.6	0.0	13.9	14.0	0.72	/	/	/	/	/	/
	15~25	21.2	21	-0.94	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	53.8	53.3	-0.93	/	/	/	/	/	/	/	/	/
60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
Cu	0.5~3	/	/	/	1.6	1.6	0.0	/	/	/	/	/	/
	3~8	5.2	5.2	0.0	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	10.0	9.9	-1.0	/	/	/	/	/	/
	15~25	18.1	17.8	-1.7	18.0	18.0	0.0	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	52.9	52.3	-1.1	/	/	/	/	/	/	/	/	/
60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
Zn	0.5~3	/	/	/	1.5	1.5	0.0	/	/	/	/	/	/
	3~8	8.4	8.2	-2.4	5.9	5.9	0.0	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	16.7	16.7	0.0	/	/	/	/	/	/

元素	仪器编号	6#			7#			8#			9#		
	标准膜理论值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
	25~40	25.7	25.8	0.39	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	50.5	48	-5.0	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
As	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	6.6	6.7	1.5	3.8	3.9	2.6	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	18.5	18.2	-1.6	15.9	15.9	0.0	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	48.8	48.9	0.2	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Cd	0.5~3	/	/	/	2.7	2.7	0.0	/	/	/	/	/	/
	3~8	4.2	4.3	2.4	6.2	6.5	4.8	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	9.5	9.6	1.1	/	/	/	/	/	/
	15~25	18.9	19.1	1.1	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	54.3	54.6	0.55	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Sn	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	7.0	6.6	-5.7	6.4	6.3	-1.6	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	18.9	18.9	0.0	20.1	20.2	0.50	/	/	/	/	/	/
	40~60	51.6	51.1	-0.97	46.2	46.2	0.0	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Sb	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	5.2	5.0	-3.8	5.4	5.5	1.9	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	18.5	18.1	-2.2	20.6	20.7	0.49	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	53.7	53.4	-0.56	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

元素	仪器编号 标准膜理论值 范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	6#			7#			8#			9#		
		理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对 误差 (%)
Ba	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	5.6	5.1	-8.9	4.9	5.1	4.1	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	23.0	23.1	0.43	16.9	16.9	0.0	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	50.2	51.1	1.8	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Pb	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.5	1.3	-13	/	/	/
	3~8	6.1	6.2	1.6	5.3	5.5	3.8	/	/	/	/	/	/
	8~15	14.7	14.4	-2	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	16.1	16.1	0.0	15.5	14.7	-5.2	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	51.0	50.7	-0.59	44.4	44.2	-0.45	50.9	47.0	-7.7	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Al	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	20.1	20.2	0.50	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	46.5	43.4	-6.7	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	84.4	84.7	0.36	/	/	/	/	/	/
Si	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	10.6	10.6	0.0	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	31.0	31.3	0.97	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	62.3	63.7	2.2	/	/	/	/	/	/
Cl	0.5~3	/	/	/	2.9	2.9	0.0	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

元素	仪器编号 标准膜理论值 范围 (μg/cm ²)	6#			7#			8#			9#		
		理论值 (μg/cm ²)	实测值 (μg/cm ²)	相对 误差 (%)	理论值 (μg/cm ²)	实测值 (μg/cm ²)	相对 误差 (%)	理论值 (μg/cm ²)	实测值 (μg/cm ²)	相对 误差 (%)	理论值 (μg/cm ²)	实测值 (μg/cm ²)	相对 误差 (%)
	8~15	/	/	/	9.9	10.2	3.0	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	59.7	61.8	3.5	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Ti	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	8.4	8.6	2.4	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	21.0	20.3	-3.3	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	60.0	61.5	2.5	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Fe	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.5~3	/	/	/	1.7	1.8	5.9	/	/	/	/	/	/
		/	/	/	3.0	2.9	-3.3	/	/	/	/	/	/
	3~8	7.7	7.4	-3.9	7.0	7.1	1.4	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	22.4	21.4	-4.5	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
40~60	47.8	47.3	-1.0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	

注：表格中“/”表示该浓度范围无相关元素的标准膜，因此未测定。

表 5.17 无机元素正确度结果汇总

元素	标准膜理论值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差范围 (%)
K	0.5~3	/
	3~8	-13~6.3
	8~15	1.0
	15~25	-3.2
	25~40	-0.76~0.0
	40~60	1.5~3.1
	60~85	/
Ca	0.5~3	0.0
	3~8	-6.3~1.9
	8~15	-1.1
	15~25	0.54~1.9
	25~40	0.0
	40~60	-3.5~-0.39
	60~85	/
V	0.5~3	-10~-5.9
	3~8	0.0~2.9
	15~25	-3.4~0.85
	25~40	/
	40~60	-1.9~-0.41
	60~85	/
Cr	0.5~3	10
	3~8	-2.5~0.0
	8~15	2.1
	15~25	-5.5~0.0
	25~40	/
	40~60	-2.3~1.5
	60~85	/
Mn	0.5~3	0.0
	3~8	-6.6~3.3
	8~15	/
	15~25	-1.7~0.94
	40~60	-0.41~3.7
	60~85	0.48
Co	0.5~3	0.0
	3~8	-1.3~1.8
	8~15	/
	15~25	-0.98~1.1
	25~40	/
	40~60	0.0~2.0
	60~85	-2.6
Ni	0.5~3	0.0
	3~8	-1.8
	8~15	-3.5~0.72
	15~25	-3.3~-0.94

元素	标准膜理论值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差范围 (%)
	25~40	/
	40~60	-2.0~-0.19
	60~85	/
Cu	0.5~3	0.0
	3~8	-1.9~0.0
	8~15	-1.0
	15~25	-3.3~0.0
	25~40	/
	40~60	-1.2~-0.57
	60~85	/
Zn	0.5~3	0.0
	3~8	-2.4~0.0
	8~15	/
	15~25	-1.7~0.0
	25~40	-0.39~0.39
	40~60	-5.0~-0.40
	60~85	/
As	0.5~3	-31
	3~8	1.5~2.6
	8~15	/
	15~25	-2.9~0.0
	25~40	-0.83
	40~60	0.20
	60~85	/
Cd	0.5~3	-28~0.0
	3~8	0.0~4.8
	8~15	1.1
	15~25	1.1~2.1
	25~40	-8.9~0.34
	40~60	0.55
	60~85	/
Sn	0.5~3	0.0
	3~8	-5.7~-1.6
	8~15	/
	15~25	0.0~2.6
	40~60	-0.97~1.4
	60~85	/
Sb	0.5~3	0.0
	3~8	-3.8~1.9
	8~15	/
	15~25	-2.2~2.2
	25~40	/
	40~60	-0.56~0.95
	60~85	/
Ba	0.5~3	-7.1
	3~8	-8.9~4.1

元素	标准膜理论值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差范围 (%)
	8~15	/
	15~25	0.0~2.6
	25~40	-0.26
	40~60	1.8~2.2
	60~85	/
Pb	0.5~3	-13~-6.7
	3~8	1.6~3.8
	8~15	-2.0~0.0
	15~25	-5.2~3.9
	25~40	0.0
	40~60	-7.7~1.9
Al	60~85	0.0~0.80
	0.5~3	/
	3~8	-17
	8~15	/
	15~25	0.50
	25~40	/
	40~60	-6.7
Si	60~85	0.36
	0.5~3	/
	3~8	-10
	8~15	0.0
	15~25	/
	25~40	0.97
	40~60	/
Cl	60~85	2.2
	0.5~3	0.0
	3~8	-30
	8~15	-10~3.0
	15~25	/
	25~40	/
Ti	40~60	3.5
	0.5~3	7.7
	3~8	/
	8~15	1.2~2.4
	15~25	-5.2~-3.3
	25~40	/
	40~60	-8.0~2.5
Fe	60~85	/
	0.5~3	-3.3~5.9
	3~8	-3.9~1.4
	8~15	/
	15~25	-4.5~4.0
	25~40	/
	40~60	-2.6~-1.0

元素	标准膜理论值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差范围 (%)
	60~85	/
注：表格中“/”表示该浓度范围无相关元素的标准膜，因此未测定。		

结果表明（表 5.17），标准膜浓度主要集中在 $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 85 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内，除部分仪器少数元素在低浓度区间的正确度超过 $\pm 10\%$ ，其余相对误差都满足在 $\pm 10\%$ 范围内。本标准规定正确度应在 $\pm 10\%$ 范围内。

5.5.7 校准曲线绘制

待仪器运行稳定后，插入空白纸带测量空白值，将测量 3 次空白平均值记为 $C_{\text{测}0}$ ；再分别取 3 种不同浓度标准膜，每种浓度标准膜分别测量 3 次取平均值记为该标准膜的实测值 $C_{\text{测}i}$ ；将空白纸带与 3 种浓度的标准膜实测值与理论值进行线性拟合，将拟合获得的线性相关系数作为监测仪的线性指标。

针对 9 台仪器，选取包含零点在内的 4 种浓度绘制校准曲线，其中根据现有标准膜情况选取 3 个不同浓度进行测试（因环境空气实际监测浓度较低），在仪器测量条件下重复测定 3 次，计算线性方程和相关系数 r 值。因每台仪器的标准膜所含的元素不完全一致，其中 1#~2#仪器针对 K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb、Ba、Pb、Ti、Fe 共计 17 种元素绘制校准曲线；6#仪器针对 Cd、Cr、Pb 共计 3 种元素绘制校准曲线；7#仪器针对 K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb、Ba、Pb、Al、Si、Cl、Fe 共计 19 种元素绘制校准曲线。

结合各厂家实验过程中标准膜使用范围及参照实验室方法标准《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 829-2017）中关于标准曲线浓度选取范围，3 个校准点从浓度范围在 $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $15 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的标准膜中选取。

表 5.18 1#~2#仪器标准膜信息汇总

实验仪器	1#~2#			
元素	NIST 标准膜			
K (KCl)	标准膜编号 520236 浓度 $4.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	As (GaAs)	标准膜编号 520214 浓度 $48.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 520177 浓度 $26.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520213 浓度 $18.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 520178 浓度 $52.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520214 浓度 $48.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
Ca (CaF ₂)	标准膜编号 520267 浓度 $4.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	Cd (CdSe)	标准膜编号 520322 浓度 $4.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 520180 浓度 $18.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520228 浓度 $18.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 520181 浓度 $51.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520229 浓度 $54.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
V	标准膜编号 520280 浓度 $7.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	Sn	标准膜编号 520336 浓度 $7.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 520189 浓度 $23.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520231 浓度 $18.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 520190 浓度 $48.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520232 浓度 $51.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
Cr	标准膜编号 520284 浓度 $6.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	Sb	标准膜编号 520340 浓度 $5.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 520192 浓度 $17 \mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520234 浓度 $18.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 520193 浓度 $52.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520235 浓度 $52.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
Mn	标准膜编号 520288 浓度 $6.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ba (BaF ₂)	标准膜编号 520344 浓度 $5.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 520195 浓度 $21.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520243 浓度 $23.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 520196 浓度 $49.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520244 浓度 $50.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
Co	标准膜编号 520296 浓度 $7.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	Pb	标准膜编号 520361 浓度 $6.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 520201 浓度 $20.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520252 浓度 $14.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	

实验仪器	1#~2#		
元素	NIST 标准膜		
	标准膜编号 520202 浓度 48.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520253 浓度 51.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Ni	标准膜编号 520300 浓度 8.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Ti	标准膜编号 520276 浓度 8.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 52024 浓度 21.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520186 浓度 21.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 520205 浓度 53.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520187 浓度 60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Cu	标准膜编号 520303 浓度 5.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Fe	标准膜编号 520292 浓度 7.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 520207 浓度 18.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520198 浓度 22.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 520208 浓度 52.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520199 浓度 47.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Zn (ZnTe)	标准膜编号 520308 浓度 8.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	/	/
	标准膜编号 520237 浓度 25.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
	标准膜编号 520211 浓度 50.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		

表 5.19 3#~6#仪器标准膜信息汇总

实验仪器	3#~5#	型号	6#
元素	Micromatter 标准膜	元素	Micromatter 标准膜
Pb (3#)	标准膜编号 43847 浓度 15.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Cd (CdSe)	标准膜编号 44569 浓度 1.24 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 39449 浓度 52.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 45639 浓度 18.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 43848 浓度 62.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 47429 浓度 43.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Pb (4#)	标准膜编号 43847 浓度 15.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Cr	标准膜编号 44558 浓度 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 36787 浓度 54.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 47422 浓度 8.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 43848 浓度 62.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 47424 浓度 43.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Pb (5#)	标准膜编号 43847 浓度 15.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Pb	标准膜编号 44574 浓度 1.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 41794 浓度 47.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 47434 浓度 7.15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 43848 浓度 62.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 47436 浓度 39 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

表 5.20 7#仪器标准膜信息汇总

实验仪器	7#		
元素	Micromatter 标准膜	元素	Micromatter 标准膜
K	标准膜编号 46886 浓度 3.22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Cd	标准膜编号 44394 浓度 2.72 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 46887 浓度 10.85 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520514 浓度 6.16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Ca	标准膜编号 520495 浓度 1.69 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 520515 浓度 9.63 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 520496 浓度 5.28 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Sn	标准膜编号 46895 浓度 6.35 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
V	标准膜编号 520497 浓度 8.67 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 46896 浓度 20.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Cr	标准膜编号 39515 浓度 1.65 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Sb
标准膜编号 39516 浓度 4.20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 39525 浓度 5.35 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	
标准膜编号 49293 浓度 3.80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		Ba	标准膜编号 39526 浓度 20.60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
标准膜编号 520499 浓度 9.70 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	标准膜编号 46898 浓度 4.93 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
标准膜编号 49294 浓度 17.50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	标准膜编号 46899 浓度 16.91 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
Mn	标准膜编号 520501 浓度 3.40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Al	标准膜编号 46890 浓度 39.78 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 130218 浓度 23.40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 49278 浓度 20.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Co	标准膜编号 39518 浓度 1.72 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 49279 浓度 46.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 39519 浓度 5.70 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	标准膜编号 49280 浓度 84.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	标准膜编号 39520 浓度 18.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Pb	标准膜编号 44743 浓度 5.30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
标准膜编号 39806 浓度 1.67 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	标准膜编号 44401 浓度 15.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
标准膜编号 39807 浓度 5.69 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	标准膜编号 44402 浓度 44.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
Cu	标准膜编号 39808 浓度 13.90 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Si	标准膜编号 49282 浓度 10.64 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 36537 浓度 1.60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 49281 浓度 30.96 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 520505 浓度 10.00 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 48283 浓度 62.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

实验仪器	7#		
元素	Micromatter 标准膜		元素
Zn	标准膜编号 43712 浓度 18.00 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Cl	标准膜编号 46886 浓度 2.93 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 40051 浓度 1.53 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 46887 浓度 9.85 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 40052 浓度 5.86 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 46888 浓度 24.32 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	标准膜编号 40053 浓度 16.71 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		Fe
标准膜编号 41276 浓度 6.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	标准膜编号 39804 浓度 2.96 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
标准膜编号 43718 浓度 15.90 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	标准膜编号 39805 浓度 7.04 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
As (GaAs)	标准膜编号 43720 浓度 36.90 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		/

表 5.21 8#仪器标准膜信息汇总

实验仪器	8#		型号	9#	
元素	Micromatter 标准膜		元素	Micromatter 标准膜	
Pb	标准膜编号 47536 浓度 1.47 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Pb	标准膜编号 48077 浓度 5.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
	标准膜编号 47539 浓度 15.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 48078 浓度 19.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
	标准膜编号 520910 浓度 50.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		标准膜编号 48079 浓度 51 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		

9 台仪器均对 Pb 元素进行了校准曲线的绘制，结果表明（表 5.22），Pb 元素的斜率在 0.9246~1.0090 范围内，截距在 -0.2451~0.3007 范围内，相关系数 r 均大于 0.999。

表 5.22 Pb 元素校准曲线绘制结果汇总

仪器编号	元素	校准曲线浓度点	1	2	3	4
1#	Pb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	6.1	14.7	51.0
		标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	6.243	14.670	51.473
		曲线方程	$y=1.0090x-0.0144$			
		相关系数 r	$r=1.0000$			
2#	Pb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	6.1	14.7	51.0
		标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	6.193	14.371	50.700
		曲线方程	$y=0.9936x-0.0199$			
		相关系数 r	$r=1.0000$			
3#	Pb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	15.4	52.9	62.6
		标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	16.2	51.7	63.7
		曲线方程	$y=0.9981x+0.2388$			
		相关系数 r	$r=0.9993$			
4#	Pb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	15.4	54.7	62.6
		标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	15.8	53.8	63.1
		曲线方程	$y=0.9957x+0.1422$			
		相关系数 r	$r=0.9998$			
5#	Pb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	15.4	47.3	62.6
		标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	15.97	48.21	62.60
		曲线方程	$y=1.0022x+0.3007$			
		相关系数 r	$r=0.9999$			
6#	Pb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.50	7.15	39.00
		标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.07	1.33	6.50	39.14
		曲线方程	$y=1.0078x-0.2451$			
		相关系数 r	$r=0.9998$			
7#	Pb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	5.30	16.12	44.40
		标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	5.48	16.12	44.15
		曲线方程	$y=0.9924x+0.1083$			

仪器编号	元素	校准曲线浓度点	1	2	3	4
		相关系数 r	$r=1.0000$			
8#	Pb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.47	15.50	50.90
		标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	1.263	14.724	47.035
		曲线方程	$y=0.9246x+0.0674$			
		相关系数 r	$r=0.9999$			
9#	Pb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	5.7	19.8	51.0
		标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	5.873	19.425	51.108
		曲线方程	$y=1.0006x-0.0341$			
		相关系数 r	$r=0.9999$			

表 5.23~表 5.26 中所列线性汇总结果分别为 1#~2#仪器测定 K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb、Ba、Ti、Fe 共计 16 种元素；6#仪器测定 Cr、Cd 共计 2 种元素；7#仪器测定 K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb、Ba、Al、Si、Cl、Fe 共计 18 种元素。

表 5.23 1#仪器校准曲线绘制结果（除 Al、Si、Cl、Pb 元素）

元素	校准曲线浓度点	1	2	3	4
K	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	4.9	26.2	52.2
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	4.392	2.599	53.84
	曲线方程	$y=0.9604x-4.793$			
	相关系数 r	$r=0.8857$			
Ca	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	4.8	18.4	51.1
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	4.51	18.517	49.306
	曲线方程	$y=0.9659x+0.1424$			
	相关系数 r	$r=0.9998$			
V	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	7.0	23.4	48.9
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	7.2	22.607	48.696
	曲线方程	$y=0.9920x-0.0406$			
	相关系数 r	$r=0.9998$			
Cr	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	6.6	17.0	52.2
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	6.621	16.469	51.964
	曲线方程	$y=0.9956x-0.1038$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Mn	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	6.1	21.3	49.0
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	5.752	21.365	48.819
	曲线方程	$y=0.9995x-0.1061$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Co	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	7.5	20.5	48.9
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	7.500	20.617	48.928
	曲线方程	$y=1.0007x+0.0227$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Ni	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	8.6	21.2	53.8
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	8.341	20.537	53.72
	曲线方程	$y=1.0002x-0.2549$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Cu	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	5.2	18.1	52.9
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	5.141	17.538	52.583
	曲线方程	$y=0.9945x-0.1295$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			

元素	校准曲线浓度点	1	2	3	4
Zn	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	8.4	25.7	50.5
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	8.331	25.642	50.313
	曲线方程	$y=0.9967x-0.0094$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
As	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	6.6	18.5	48.8
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	6.701	18.262	48.863
	曲线方程	$y=1.0005x-0.0278$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Cd	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	4.2	18.9	54.3
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	4.243	19.304	54.601
	曲线方程	$y=1.0053x+0.0843$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Sn	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	7.0	18.9	51.6
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	6.658	19.347	51.176
	曲线方程	$y=0.9938x+0.0395$			
	相关系数 r	$r=0.9998$			
Sb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	5.2	18.5	53.7
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	5.015	18.861	53.431
	曲线方程	$y=0.9961x+0.0531$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Ba	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	5.6	23.0	50.2
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	5.102	23.586	51.303
	曲线方程	$y=1.0279x-0.2514$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Ti	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	8.4	21.0	60.0
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	8.53	19.917	60.273
	曲线方程	$y=1.0047x-0.2750$			
	相关系数 r	$r=0.9997$			
Fe	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	7.7	22.4	47.8
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	7.406	21.445	47.050
	曲线方程	$y=0.9845x-0.1982$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			

表 5.24 2#仪器校准曲线绘制结果 (除 Al、Si、Cl、Pb 元素)

元素	校准曲线浓度点	1	2	3	4
K	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	4.9	26.2	52.2
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	4.528	2.620	53.004
	曲线方程	$y=0.9438x-4.6163$			
	相关系数 r	$r=0.8854$			
Ca	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	4.8	18.4	51.1
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	4.611	18.568	50.878
	曲线方程	$y=0.9971x-0.0066$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
V	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	7.0	23.4	48.9
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	6.991	23.558	48.494
	曲线方程	$y=0.9921x+0.0915$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Cr	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	6.6	17.0	52.2
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	6.501	16.829	53.038
	曲线方程	$y=1.0181x-0.2019$			

元素	校准曲线浓度点	1	2	3	4
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Mn	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	6.1	21.3	49.0
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	5.722	21.509	49.246
	曲线方程	$y=1.0089x-0.1505$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Co	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	7.5	20.5	48.9
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	7.416	20.283	49.929
	曲线方程	$y=1.0225x-0.2503$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Ni	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	8.6	21.2	53.8
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	8.625	21.038	53.302
	曲线方程	$y=0.99x+0.0507$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Cu	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	5.2	18.1	52.9
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	5.193	17.794	52.308
	曲线方程	$y=0.9885x-0.0062$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Zn	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	8.4	25.7	50.5
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	8.228	25.772	48.040
	曲线方程	$y=0.9533x+0.3478$			
	相关系数 r	$r=0.9995$			
As	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	6.6	18.5	48.8
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	6.729	18.150	48.848
	曲线方程	$y=0.9999x-0.0421$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Cd	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	4.2	18.9	54.3
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	4.252	19.068	54.574
	曲线方程	$y=1.0048x+0.0312$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Sn	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	7.0	18.9	51.6
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	6.607	18.930	51.111
	曲线方程	$y=0.993x-0.0781$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Sb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	5.2	18.5	53.7
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	4.956	18.105	53.380
	曲线方程	$y=0.9959x-0.1603$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Ba	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	5.6	23.0	50.2
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	5.078	23.126	51.073
	曲线方程	$y=1.0225x-0.3243$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Ti	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	8.4	21.0	60.0
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	8.622	20.246	61.503
	曲线方程	$y=1.0258x-0.3337$			
	相关系数 r	$r=0.9997$			
Fe	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.0	7.7	22.4	47.8
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.000	7.432	21.397	47.283
	曲线方程	$y=0.9891x-0.2356$			
	相关系数 r	$r=0.9998$			

表 5.25 6#仪器校准曲线绘制结果（除 Pb 元素）

元素	校准曲线浓度点	1	2	3	4
Cr	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.00	8.40	43.80
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	-0.02	1.10	8.33	43.42
	曲线方程	$y=0.9905x+0.0341$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Cd	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	0.73	10.98	25.71
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	-0.08	0.62	10.81	24.06
	曲线方程	$y=0.9408x+0.0511$			
	相关系数 r	$r=0.9997$			

表 5.26 7#仪器校准曲线绘制结果（除 Pb、Ti 元素）

元素	校准曲线浓度点	1	2	3	4
K	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	3.22	10.85	/
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	-0.10	3.37	10.81	/
	曲线方程	$y=1.0003x+0.0012$			
	相关系数 r	$r=0.9997$			
Ca	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.69	5.28	8.67
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.75	5.15	8.74
	曲线方程	$y=1.0005-0.0019$ （标准空白膜片中含有 Ca）			
	相关系数 r	$r=0.9997$			
V	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.65	4.20	/
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.04	1.59	4.22	/
	曲线方程	$y=0.9991x+0.0005$			
	相关系数 r	$r=0.9997$			
Cr	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	3.80	9.70	17.50
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	4.23	10.08	18.14
	曲线方程	$y=1.0303x+0.1279$			
	相关系数 r	$r=0.9998$			
Mn	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	3.40	/	23.40
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	3.39	/	23.40
	曲线方程	$y=1.0002x-0.0049$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Co	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.72	5.70	18.70
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.62	5.76	18.60
	曲线方程	$y=0.9963x-0.0111$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Ni	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.67	5.69	13.90
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.74	5.61	13.97
	曲线方程	$y=1.0027x+0.0005$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Cu	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.60	10.00	18.00
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.64	9.93	18.04
	曲线方程	$y=1.0000x+0.0021$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Zn	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.53	5.86	16.70
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.48	5.94	16.66
	曲线方程	$y=0.9987x+0.0051$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
As	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	3.80	15.90	36.90

元素	校准曲线浓度点	1	2	3	4
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	3.82	16.44	36.66
	曲线方程	$y=0.9943x+0.1607$			
	相关系数 r	$r=0.9998$			
Cd	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	2.72	6.17	9.48
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	2.67	6.45	9.64
	曲线方程	$y=1.0258x-0.0212$			
	相关系数 r	$r=0.9997$			
Sn	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	6.35	20.10	46.20
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	6.30	20.16	46.24
	曲线方程	$y=1.0015x-0.0139$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Sb	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	5.35	20.60	/
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	5.52	20.69	/
	曲线方程	$y=1.0023x+0.0672$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Ba	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	4.93	16.91	39.78
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	4.98	18.30	52.43
	曲线方程	$y=1.3285x-1.5379$			
	相关系数 r	$r=0.9968$			
Al	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	20.10	46.50	84.40
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.58	20.23	47.30	83.90
	曲线方程	$y=0.9899x+0.6338$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			
Si	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	10.64	30.96	62.30
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.14	10.58	30.92	62.45
	曲线方程	$y=1.0011x+0.0183$			
	相关系数 r	$r=1.0000$			
Cl	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	2.93	9.85	24.32
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.57	3.11	10.54	24.02
	曲线方程	$y=0.9701x+0.5618$			
	相关系数 r	1.0000			
Fe	标准膜理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.73	2.96	7.04
	标准膜实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.00	1.86	2.86	7.05
	曲线方程	$y=0.9956x+0.0229$			
	相关系数 r	$r=0.9999$			

表 5.27 无机元素仪器校准曲线绘制结果汇总

元素	范围	
Cr	斜率范围	0.9905~1.0303
	截距范围	-0.1038~0.1279
	相关系数 r 范围	0.9998~1.0000
Cd	斜率范围	0.9408~1.0258
	截距范围	-0.0212~0.0843
	相关系数 r 范围	0.9997~1.0000
Pb	斜率范围	0.9246~1.0090
	截距范围	-0.2451~0.2388
	相关系数 r 范围	0.9993~1.0000
K、Ca、V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sn、Sb、Ba、Al、Si、Cl、Ti、Fe	斜率范围	0.9438~1.0303
	截距范围	-4.7930~0.6338
	相关系数 r 范围	0.8854~1.0000

结果表明（表 5.22~表 5.27），各仪器校准曲线绘制结果汇总如表 5.27 所示，Pb 元素是所有仪器均有条件测定的元素，Cr 及 Cd 元素是 3 种仪器有条件测定，其余元素 2 种仪器有条件测定，综合以上 Pb、Cr、Cd 元素的相关系数 r 值满足在 0.999 以上，其余元素中 K 为 0.8854~1.0000。兼顾不同元素的线性相关系数可达性，本标准规定对所有目标元素绘制校准曲线，校准曲线至少 4 个校准点（包括零浓度），校准曲线线性相关系数 r 应 ≥ 0.98 。

5.5.8 24 h 零点漂移

参考了《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013）中关于 24 h 零点漂移的测量方法，连续 7 天，每天在相同时刻对空白纸带进行 3 次重复测量，计算当天 3 次测量结果的均值，按公式（4）计算当天的 24 h 零点漂移。7 天的 24 h 零点漂移应在 $\pm 1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内。

$$ZD_i = \overline{\rho_{0,i}} - \overline{\rho_{0,i-1}} \quad (4)$$

式中： ZD_i ——第 i 天的 24 h 零点漂移， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

$\overline{\rho_{0,i}}$ ——第 i 天 3 次空白纸带测量结果的平均值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

$\overline{\rho_{0,i-1}}$ ——第 $i-1$ 天 3 次空白纸带测量结果的平均值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

i ——测量天数，（ $i=1\sim 7$ ）。

按照上述方法对 9 台仪器进行零点漂移的测定，统计了每台仪器每种元素的最大零点漂移值，结果如下（见表 5.28）。

表 5.28 各仪器 24 h 最大零点漂移测定结果汇总（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）

实验仪器	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
K	0.0019	0.0024	0.0019	0.0232	0.0330	0.0024	0.0017	-0.0002	-0.0185
Ca	-0.0001	0.0021	0.0036	-0.0199	0.0179	-0.0020	0.0030	-0.0030	-3.1970
V	0.0000	0.0001	0.0000	-0.0271	-0.0022	-0.0017	-0.0013	-0.0002	0.0000
Cr	0.0000	0.0008	0.0003	-0.0030	-0.0008	0.0018	-0.0016	0.0001	-0.0035
Mn	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0017	0.0014	0.0033	0.0030	-0.0002	-0.0094
Co	0.0002	0.0000	0.0000	-0.0017	-0.0016	0.0020	-0.0008	-0.0002	-0.0029
Ni	0.0001	0.0000	0.0014	0.0012	0.0002	0.0021	0.0015	-0.0005	0.0046
Cu	0.0002	0.0000	0.0011	0.0017	-0.0974	-0.0030	0.0019	-0.0009	0.0025
Zn	0.0038	-0.0001	0.0024	0.0008	-0.0007	0.0022	0.0026	-0.0003	-0.0276
As	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	-0.0202	0.0024	0.0017	-0.0008	-0.0004
Cd	-0.0025	0.0003	0.0006	0.0625	0.0339	0.0038	0.0011	-0.0055	0.0008
Sn	0.0000	0.0014	0.0015	-0.0195	0.0106	-0.0021	0.0015	-0.0018	-0.0049
Sb	0.0001	0.0034	0.0039	0.0278	-0.0146	0.0034	0.0011	-0.0027	0.0046
Ba	0.0003	0.0006	0.0008	-0.1402	-0.0014	-0.0008	-0.0021	-0.0006	0.0046
Pb	0.0005	0.0007	0.0007	-0.0024	-0.0073	0.0022	0.0018	-0.0016	0.0007
Al	0.0382	-0.2964	-0.1116	-0.0271	-0.0138	/	/	-0.2271	0.2443
Si	-0.0441	0.0168	0.0136	0.0144	-0.0181	/	/	-0.0297	-0.2364
Cl	/	0.0013	0.0072	0.0250	0.0841	/	/	-0.0009	/

实验仪器	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
Ti	-0.0285	0.0000	0.0000	0.0050	-0.0057	-0.0015	-0.0022	-0.0001	-0.0213
Fe	0.0025	0.0006	0.0007	0.0019	0.0025	-0.0014	0.0017	-0.0001	-0.3111
注：“/”表示未测定。									

表 5.29 各仪器 24h 零点漂移测定结果汇总

序号	元素	零点漂移范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
1	K	-0.0185~0.0330
2	Ca	-3.1970~0.0179
3	V	-0.0271~0.0001
4	Cr	-0.0035~0.0018
5	Mn	-0.0094~0.0033
6	Co	-0.0029~0.0020
7	Ni	-0.0005~0.0046
8	Cu	-0.0974~0.0025
9	Zn	-0.0276~0.0038
10	As	-0.0202~0.0024
11	Cd	-0.0055~0.0625
12	Sn	-0.0195~0.0106
13	Sb	-0.0146~0.0278
14	Ba	-0.1402~0.0046
15	Pb	-0.0073~0.0022
16	Al	-0.2964~0.2443
17	Si	-0.2364~0.0168
18	Cl	-0.0009~0.0841
19	Ti	-0.0285~0.0050
20	Fe	-0.3111~0.0025

结果表明（表 5.28~表 5.29），各元素不同仪器 24 h 零点漂移最大差值范围在（-3.1970~0.2443） $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之间，除个别仪器少数天测定的 Ca 元素以外，总体 24 h 零点漂移在 $\pm 1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之间。本标准规定 24 h 零点漂移应在 $\pm 1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内。

5.5.9 24 h 跨度漂移

从浓度范围 $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 中选取标准膜进行测试，连续 7 天，每天在相同时刻开始对标准膜进行 3 次重复测量，计算当天 3 次测量结果的均值，按公式（5）计算当天的 24 h 跨度漂移。7 天的 24 h 跨度漂移应在 $\pm 4.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内。

$$SD_i = \overline{\rho_{a,i}} - \overline{\rho_{a,i-1}} \quad (5)$$

式中： SD_i ——第 i 天 24 h 跨度漂移， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

$\overline{\rho_{a,i}}$ ——第 i 天 3 次标准膜测量结果的平均值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

$\overline{\rho_{a,i-1}}$ ——第 $i-1$ 天 3 次标准膜测量结果的平均值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

i ——测量天数，（ $i=1\sim 7$ ）。

按照上述方法对 7 台仪器进行跨度漂移的测定，统计了每台仪器每种元素的最大跨度漂移值，结果如下（见表 5.30）。

表 5.30 各仪器 24 h 跨度漂移测试结果汇总

实验仪器		1#		2#		3#		4#		5#		6#		7#	
元素	标准膜浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
K	0.5~3	/	/	/	/	/	/	2.9	0.21	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	4.9	0.28	4.9	0.62	3.2	-0.38
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	10.9	-0.43
	15~25	18.5	0.71	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	52.2	-3.0	52.2	2.2	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Ca	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.7	-0.090
	3~8	/	/	/	/	/	/	3.5	-0.053	4.8	0.27	4.8	-0.53	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	8.7	-0.45
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	26.2	0.44	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	51.1	-1.3	51.1	-1.7	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
V	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.0	0.10	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	48.0	1.9	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

实验仪器		1#		2#		3#		4#		5#		6#		7#	
元素	标准膜浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Cr	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.0	-0.062	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	4.0	-0.060
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	17.5	-0.16
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	56.2	1.7	/	/	/	/	43.8	-0.86	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Mn	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.2	-0.047	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	62.4	1.3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Co	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.9	0.064	/	/	/	/	1.7	0.050
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	18.7	-0.46
	60~85	61.9	1.6	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Ni	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.8	0.046	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

实验仪器		1#		2#		3#		4#		5#		6#		7#	
元素	标准膜浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	8.6	-0.29	8.6	0.26	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	55.7	1.2	/	/	/	/	/	/	53.8	2.6	53.8	2.3	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Cu	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.8	-0.032	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	5.2	-0.29	5.2	-0.44	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	51.4	0.5	/	/	/	/	/	/	52.9	3.4	52.9	3.0	/	/
60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
Zn	0.5~3	/	/	/	/	/	/	0.5	0.0080	/	/	/	/	1.5	-0.060
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	8.4	1.2	8.4	0.61	/	/
	15~25	17.7	-0.85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	16.7	-0.44
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	50.5	-1.1	50.5	-1.7	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
As	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.1	-0.013	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	24.0	0.41	/	/	/	/	/	/

实验仪器		1#		2#		3#		4#		5#		6#		7#	
元素	标准膜浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
	25~40	36.1	0.73	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Cd	0.5~3	/	/	/	/	/	/	0.7	0.097	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	4.2	0.65	4.2	-0.29	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	29.4	0.62	/	/	/	/	25.7	-0.65	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	54.3	1.7	54.3	-1.2	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Sn	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.6	-0.099	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	48.5	0.67	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Sb	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.4	-0.13	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	52.7	1.3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

实验仪器		1#		2#		3#		4#		5#		6#		7#	
元素	标准膜浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Ba	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.4	-0.43	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	39.0	-1.3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Pb	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.5	0.086	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/			6.1	-0.20	6.1	0.62	5.3	-0.070
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	15.4	-0.032	15.4	0.024	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	39.0	-1.2	/	/	/	/	/	/
	40~60	52.9	1.7	/	/	/	/	/	/	51.0	-2.4	51.0	1.2	44.4	0.63
	60~85	/	/	62.6	0.14	62.6	0.048	/	/	/	/	/	/	/	/
Al	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	7.5	0.36	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Si	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

实验仪器		1#		2#		3#		4#		5#		6#		7#	
元素	标准膜浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
	3~8	/	/	/	/	/	/	4.0	0.14	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	10.6	-0.22
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	62.3	2.2
Cl	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	4.4	0.074	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	12.8	-0.13	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Ti	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.5~3	/	/	/	/	/	/	1.3	0.071	/	/	/	/	/	/
	3~8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	56.0	1.9	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
Fe	0.5~3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.7	0.21
	3~8	/	/	/	/	/	/	6.4	-0.13	7.7	-0.20	7.7	-0.35	7.0	-0.32
	8~15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

实验仪器		1#		2#		3#		4#		5#		6#		7#	
元素	标准膜浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	标准膜浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
	15~25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	25~40	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	40~60	57.2	1.1	/	/	/	/	/	/	47.8	3.1	47.8	2.4	/	/
	60~85	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
注：表格中“/”表示该浓度范围无相关元素的标准膜，因此未测定。															

表 5.31 无机元素 24 h 跨度漂移汇总

元素	标准膜浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
K	0.5~3	0.21
	3~8	-0.38~0.62
	8~15	-0.43
	15~25	0.71
	25~40	/
	40~60	-3.0~2.2
	60~85	/
Ca	0.5~3	-0.090
	3~8	-0.53~0.27
	8~15	-0.45
	15~25	/
	25~40	0.44
	40~60	-1.7~-1.3
	60~85	/
V	0.5~3	0.10
	3~8	/
	8~15	/
	15~25	/
	25~40	/
	40~60	1.9
	60~85	/
Cr	0.5~3	-0.062
	3~8	-0.060
	8~15	/
	15~25	-0.16
	25~40	/
	40~60	-0.86~1.7
	60~85	/
Mn	0.5~3	-0.047
	3~8	/
	8~15	/
	15~25	/
	25~40	/
	40~60	/
	60~85	1.3
Co	0.5~3	0.050~0.064
	3~8	/
	8~15	/
	15~25	/
	25~40	/
	40~60	-0.46
	60~85	1.6

元素	标准膜浓度范围 (μg/cm ²)	跨度漂移范围 (μg/cm ²)
Ni	0.5~3	0.046
	3~8	/
	8~15	-0.29~0.26
	15~25	/
	25~40	/
	40~60	1.2~2.6
	60~85	/
Cu	0.5~3	-0.032
	3~8	-0.44~-0.29
	8~15	/
	15~25	/
	25~40	/
	40~60	0.50~3.4
	60~85	/
Zn	0.5~3	-0.060~0.0080
	3~8	/
	8~15	0.61~1.2
	15~25	-0.85~-0.44
	25~40	/
	40~60	-1.7~-1.1
	60~85	/
As	0.5~3	-0.013
	3~8	/
	8~15	/
	15~25	0.41
	25~40	0.73
	40~60	/
	60~85	/
Cd	0.5~3	0.097
	3~8	-0.29~0.65
	8~15	/
	15~25	/
	25~40	-0.65~0.62
	40~60	-1.2~1.7
	60~85	/
Sn	0.5~3	-0.099
	3~8	/
	8~15	/
	15~25	/
	25~40	/
	40~60	0.67
	60~85	/
Sb	0.5~3	-0.13
	3~8	/

元素	标准膜浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	跨度漂移范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
	8~15	/
	15~25	/
	25~40	/
	40~60	1.3
	60~85	/
Ba	0.5~3	-0.43
	3~8	/
	8~15	/
	15~25	/
	25~40	-1.3
	40~60	/
	60~85	/
Pb	0.5~3	0.086
	3~8	-0.20~0.62
	8~15	/
	15~25	-0.032~0.024
	25~40	-1.2
	40~60	-2.4~1.7
	60~85	0.048~0.14
Al	0.5~3	/
	3~8	0.36
	8~15	/
	15~25	/
	25~40	/
	40~60	/
	60~85	/
Si	0.5~3	/
	3~8	0.14
	8~15	-0.22
	15~25	/
	25~40	/
	40~60	/
	60~85	2.2
Cl	0.5~3	/
	3~8	0.074
	8~15	-0.13
	15~25	/
	25~40	/
	40~60	/
	60~85	/
Ti	0.5~3	0.071
	3~8	/
	8~15	/
	15~25	/

元素	标准膜浓度范围 (μg/cm ²)	跨度漂移范围 (μg/cm ²)
	25~40	/
	40~60	1.9
	60~85	/
Fe	0.5~3	0.21
	3~8	-0.35~-0.13
	8~15	/
	15~25	/
	25~40	/
	40~60	1.1~3.1
	60~85	/

注：表格中“/”表示该浓度范围无相关元素的标准膜，因此未测定。

结果表明（表 5.31），因各仪器实际配备标准膜有差异，所含标准元素及浓度不完全一样，从总体来看 24 h 跨度漂移的范围在（-3.0~3.4）μg/cm² 之间。本标准规定 24 h 跨度漂移应在±4.0 μg/cm² 范围内。

5.5.10 元素特征 X 射线能量相对误差

连续 7 天，每天在相同时刻进行 3 次元素特征 X 射线能量测量，利用仪器配置的特定元素的金属片或者金属棒（仪器内置或者设备附带），或者是特定元素的标准膜，按照设定的程序进行能量测试，计算当天 3 次测量结果的均值，并按公式（6）计算当天的元素特征 X 射线能量相对误差。7 天的元素特征 X 射线能量相对误差结果，应在±0.5%范围内。

$$RE'_i = \frac{\overline{E}_i - E_0}{E_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中：RE'_i——第 i 天元素特征 X 射线能量的相对误差，%；

\overline{E}_i ——第 i 天 3 次元素特征 X 射线能量测量结果的平均值，keV 或 eV；

E₀——元素特征 X 射线能量的理论值，keV 或 eV；

i——测量天数，（i=1~7）。

按照上述方法对 9 台仪器进行元素特征 X 射线能量的测定，结果见表 5.32~表 5.37。

表 5.32 1#仪器元素特征 X 射线能量测试结果

元素	测试项目	测量次数	1	2	3	3 次平均值	理论值	相对误差 (%)
Fe	特征能量 (keV)	1	6.38	6.40	6.40	6.39	6.40	-0.16
		2	6.38	6.40	6.40	6.39		-0.16
		3	6.40	6.38	6.40	6.39		-0.16
		4	6.40	6.40	6.40	6.40		0.00
		5	6.40	6.38	6.40	6.39		-0.16
		6	6.40	6.40	6.40	6.40		0.00
		7	6.40	6.40	6.40	6.40		0.00

表 5.33 2#仪器元素特征 X 射线能量测试结果

元素	测试项目	测量次数	1	2	3	3 次平均值	理论值	相对误差 (%)
Cu	特征能量 (keV)	1	8.0399	8.0399	8.0399	8.0399	8.04	-0.0012
		2	8.0403	8.0403	8.0403	8.0403		0.0037
		3	8.0395	8.0395	8.0395	8.0395		-0.0062
		4	8.0399	8.0399	8.0399	8.0399		-0.0012
		5	8.0398	8.0398	8.0398	8.0398		-0.0025
		6	8.0399	8.0399	8.0399	8.0399		-0.0012
		7	8.0400	8.0400	8.0400	8.0400		0.00
Al	特征能量 (keV)	1	1.4857	1.4857	1.4857	1.4857	1.48	0.39
		2	1.4856	1.4856	1.4856	1.4856		0.38
		3	1.4853	1.4853	1.4853	1.4853		0.36
		4	1.4854	1.4854	1.4854	1.4854		0.36
		5	1.4854	1.4854	1.4854	1.4854		0.36
		6	1.4856	1.4856	1.4856	1.4856		0.38
		7	1.4855	1.4855	1.4855	1.4855		0.37

表 5.34 3#~5#仪器元素特征 X 射线能量测试结果

仪器	元素	测试项目	测量次数	1	2	3	3 次平均值	理论值	相对误差 (%)
3#	Cr	特征能量 (eV)	1	5410.536	5410.958	5411.063	5410.852	5412	-0.021
			2	5411.052	5410.652	5411.432	5411.045		-0.018
			3	5410.978	5411.302	5410.842	5411.041		-0.018
			4	5411.002	5409.728	5411.655	5410.795		-0.022
			5	5410.583	5410.395	5410.893	5410.624		-0.025
			6	5410.698	5410.999	5410.934	5410.877		-0.021
			7	5410.856	5410.402	5412.036	5411.098		-0.017
4#	Cr	特征能量 (eV)	1	5411.535	5412.108	5413.097	5412.247	5412	0.0046
			2	5412.477	5411.960	5412.181	5412.206		0.0038
			3	5412.378	5413.033	5412.715	5412.709		0.013
			4	5411.643	5411.348	5411.882	5411.624		-0.0069
			5	5412.650	5412.768	5412.746	5412.721		0.013
			6	5412.518	5412.781	5411.914	5412.404		0.0075
			7	5412.086	5412.410	5412.630	5412.375		0.0069
4#	Nb	特征能量 (eV)	1	16584.893	16584.673	16584.882	16584.820	16584	0.0049
			2	16587.161	16585.216	16584.672	16585.680		0.010
			3	16584.937	16584.949	16587.229	16585.710		0.010
			4	16584.709	16585.135	16585.131	16584.990		0.0060
			5	16586.979	16587.568	16587.024	16587.190		0.019
			6	16585.043	16584.773	16585.325	16585.050		0.0063
			7	16584.953	16585.030	16585.094	16585.030		0.0062
5#	Cr	特征能量 (eV)	1	5411.465	5412.007	5411.429	5411.634	5412	-0.0068
			2	5412.851	5412.034	5412.700	5412.528		0.0098
			3	5412.149	5412.182	5412.603	5412.311		0.0057

仪器	元素	测试项目	测量次数	1	2	3	3次平均值	理论值	相对误差 (%)
			4	5411.776	5411.594	5411.231	5411.534		-0.0086
			5	5411.421	5411.897	5411.600	5411.639		-0.0067
			6	5412.784	5412.885	5412.346	5412.672		0.012
			7	5412.623	5412.066	5412.656	5412.448		0.0083
	Nb	特征能量 (eV)	1	16584.597	16585.182	16584.433	16584.737	16584	0.0044
			2	16586.920	16586.970	16587.330	16587.073		0.019
			3	16584.981	16584.897	16585.340	16585.073		0.0065
			4	16584.724	16584.54	16584.725	16584.663		0.0040
			5	16585.057	16584.623	16584.947	16584.876		0.0053
			6	16587.391	16586.898	16586.888	16587.059		0.018
			7	16584.953	16585.030	16585.094	16585.030		0.0062

表 5.35 6#仪器元素特征 X 射线能量测试结果

元素	测试项目	测量次数	1	2	3	3次平均值	理论值	相对误差 (%)
Mn	特征能量 (keV)	1	5.9138	5.9138	5.9138	5.9138	5.898	0.27
		2	5.9138	5.9138	5.9138	5.9138		0.27
		3	5.9138	5.9138	5.9138	5.9138		0.27
		4	5.9138	5.9138	5.9138	5.9138		0.27
		5	5.9138	5.9138	5.9138	5.9138		0.27
		6	5.9138	5.9138	5.9138	5.9138		0.27
		7	5.9138	5.9138	5.9138	5.9138		0.27

表 5.36 7#仪器元素特征 X 射线能量测试结果

元素	测试项目	测量次数	1	2	3	3次平均值	理论值	相对误差 (%)
Cr	特征能量 (keV)	1	5.402	5.411	5.402	5.405	5.41	-0.092
		2	5.393	5.402	5.402	5.399		-0.20
		3	5.402	5.393	5.402	5.399		-0.20
		4	5.420	5.402	5.402	5.408		-0.037
		5	5.411	5.411	5.411	5.411		0.018
		6	5.393	5.393	5.393	5.393		-0.31
		7	5.420	5.394	5.402	5.405		-0.092

表 5.37 8#~9#仪器元素特征 X 射线能量测试结果

仪器	元素	测试项目	测量次数	1	2	3	3次均值	理论值	相对误差 (%)
8#	Mn	特征能量 (keV)	1	5.900	5.900	5.900	5.900	5.897	0.051
			2	5.900	5.900	5.900	5.900		0.051
			3	5.900	5.900	5.900	5.900		0.051
			4	5.899	5.899	5.900	5.899		0.034

仪器	元素	测试项目	测量次数	1	2	3	3次均值	理论值	相对误差 (%)
			5	5.900	5.899	5.899	5.899		0.034
			6	5.900	5.900	5.900	5.900		0.051
			7	5.900	5.900	5.900	5.900		0.051
9#	Mn	特征能量 (keV)	1	5.899	5.900	5.899	5.899	5.897	0.034
			2	5.900	5.900	5.900	5.900		0.051
			3	5.900	5.900	5.900	5.900		0.051
			4	5.900	5.900	5.900	5.900		0.051
			5	5.900	5.900	5.900	5.900		0.051
			6	5.900	5.900	5.900	5.900		0.051
			7	5.900	5.900	5.900	5.900		0.051

表 5.38 各仪器元素特征 X 射线能量结果汇总

仪器编号	校准元素	元素特征能量相对误差范围 (%)
1#	Fe	-0.16~0.00
2#	Cu	-0.0062~0.0037
	Al	0.36~0.39
3#	Cr	-0.025~-0.017
4#	Cr	-0.0069~0.013
	Nb	0.0049~0.019
5#	Cr	-0.0086~0.012
	Nb	0.0040~0.019
6#	Mn	0.27
7#	Cr	-0.31~0.018
8#	Mn	0.034~0.051
9#	Mn	0.034~0.051
范围汇总 (%)		-0.31~0.39

由各仪器元素特征 X 射线能量测试结果（表 5.38）可知，不同仪器元素特征 X 射线能量相对误差在-0.31%~0.39%。本标准规定元素特征 X 射线能量相对误差应在±0.5%范围内。

5.5.11 系统空白

对 4 台仪器进行系统空白测试：将 PM_{2.5} 采样切割器更换为高效过滤器（性能要求为 0.3 μm 颗粒物过滤效率≥99.9%）。系统空白测试前对仪器进行检漏和流量检查，保证流量符合要求，在正常采样条件下进行空白测试，连续测量 7 h，计算均值作为系统空白。

表 5.39 各仪器系统空白测定结果汇总

高效过滤器 品牌及型号	Whatman 92771AA	自制			Paker
仪器编号	1#	2#	3#	4#	
元素	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
K	0.02101	0.06147	0.02713	0.00000	
Ca	0.00022	0.00000	0.00300	0.00044	
V	0.00006	0.00036	0.00000	0.00080	
Cr	0.00011	0.00000	0.00047	0.00036	
Mn	0.00000	0.00000	0.00000	0.00034	
Co	0.00020	0.00000	0.00053	0.00024	
Ni	0.00026	0.00000	0.00130	0.00090	
Cu	0.00274	0.00000	0.00185	0.00340	
Zn	0.00026	0.00000	0.00075	0.00121	
As	0.00020	0.00000	0.00000	0.00000	
Cd	0.00783	0.00089	0.00077	/	
Sn	0.00000	0.00050	0.00693	0.00006	
Sb	0.00000	0.01067	0.00588	0.00016	
Ba	0.00072	0.00272	0.00149	0.00151	
Pb	0.00049	0.00274	0.00084	0.00220	
Al	0.18954	0.12801	0.47651	0.31760	
Si	0.03493	0.00000	0.00821	0.03223	
Cl	/	0.00000	0.02306	0.00091	
Ti	0.00022	0.00000	0.00000	0.00027	
Fe	0.00184	0.00000	0.00324	0.00000	

注：表格中“/”表示未测定。

表 5.40 无机元素系统空白测定结果汇总

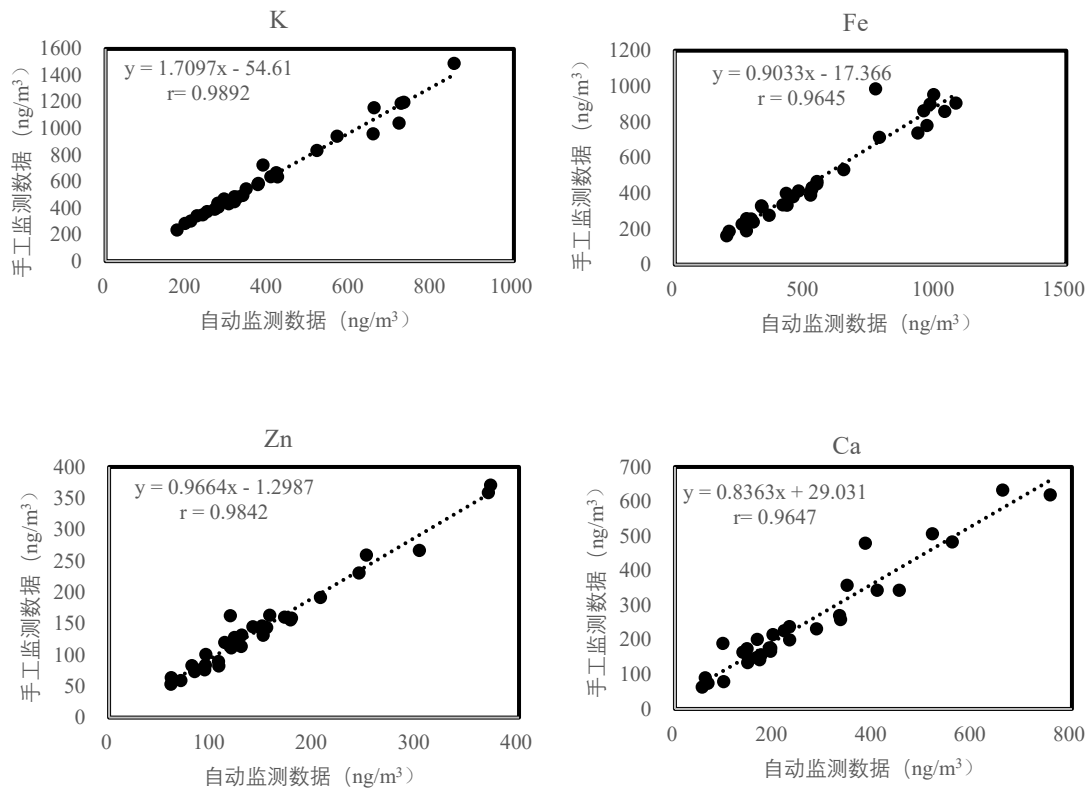
序号	元素	方法测定下限	最大值	最小值
		($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	K	0.08	0.06147	0.00000
2	Ca	0.008	0.00300	0.00000
3	V	0.02	0.00080	0.00000
4	Cr	0.012	0.00047	0.00000
5	Mn	0.012	0.00034	0.00000
6	Co	0.008	0.00053	0.00000
7	Ni	0.0028	0.00130	0.00000
8	Cu	0.012	0.00340	0.00000
9	Zn	0.012	0.00121	0.00000
10	As	0.008	0.00020	0.00000
11	Cd	0.024	0.00783	0.00077
12	Sn	0.016	0.00693	0.00000
13	Sb	0.016	0.01067	0.00000
14	Ba	0.012	0.00272	0.00072
15	Pb	0.012	0.00274	0.00049

序号	元素	方法测定下限	最大值	最小值
		($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
16	Al	0.8	0.47651	0.12801
17	Si	0.24	0.03493	0.00000
18	Cl	0.08	0.02306	0.00000
19	Ti	0.012	0.00027	0.00000
20	Fe	0.016	0.00324	0.00000
范围汇总 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.00000~0.47651		

结果表明（表 5.40），20 种元素的系统空白在 $0.00000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.47651 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内，各目标元素系统空白结果均小于方法测定下限。本标准规定 20 种元素的系统空白应小于等于方法测定下限。

5.5.12 自动与手工监测结果比对

2020 年 10 月-12 月，南京草场门站点同步开展了无机元素的手工监测与自动监测，手工监测频次为 1 天/1 次，获得组分手工监测数据与自动监测数据共计 31 组，对手工及自动监测数据进行了相关性分析，结果表明（图 5.2），K、Fe、Zn、Ca、Al、Si、Mn、Cu、Pb、Ti 的相关性分别为 $r=0.9892$ 、 0.9645 、 0.9842 、 0.9647 、 0.7733 、 0.9917 、 0.9595 、 0.7772 、 0.9459 、 0.9620 ，表明手工与自动监测结果有较好的可比性，自动监测数据可以反映在线元素组分的污染变化特征，但因采样时长存在差异，两种方法的结果浓度尤其是低浓度时段存在差异或存在系统偏差，属于正常现象。



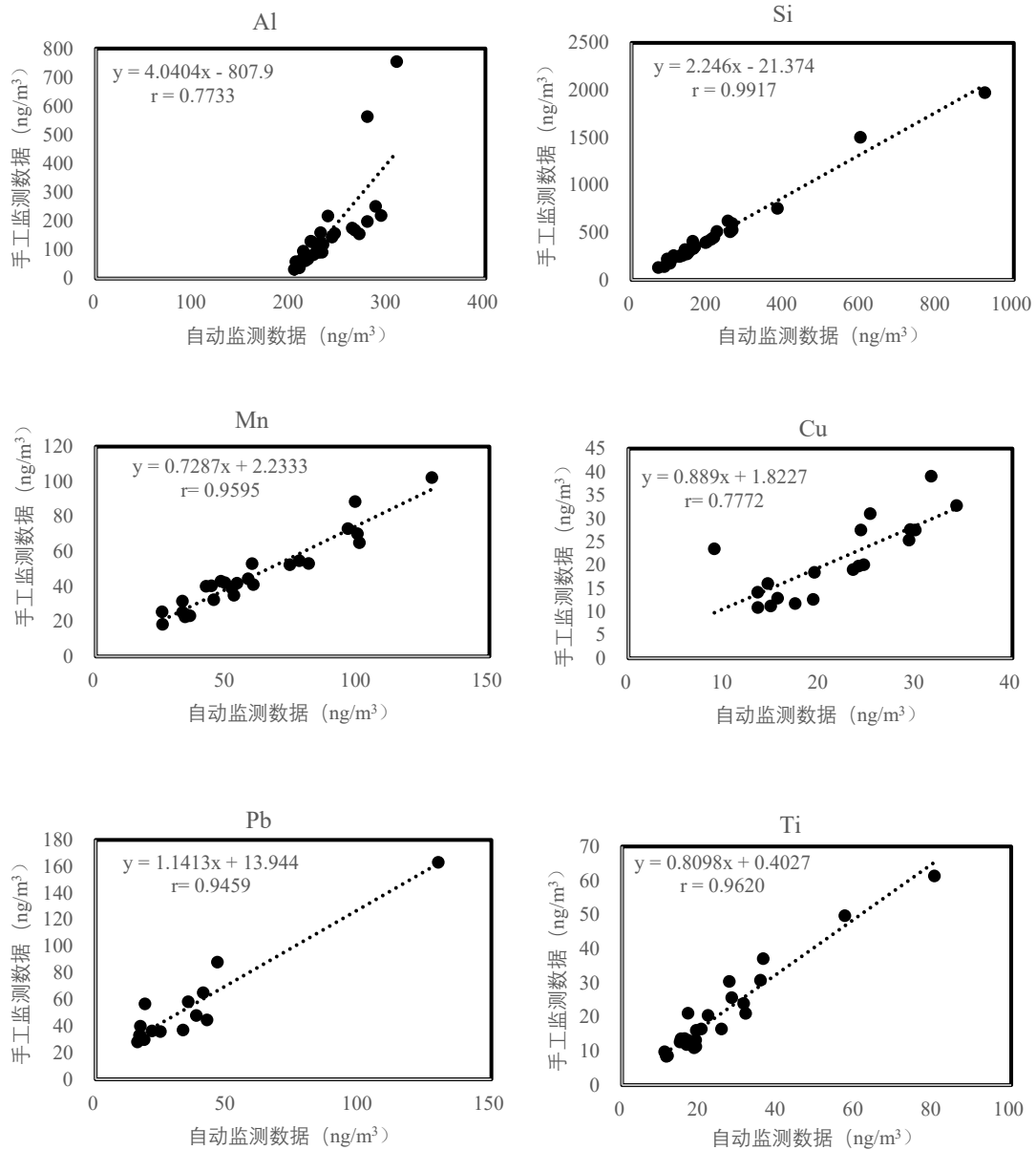


图 5.2 无机元素自动、手工监测结果相关性

5.6 安装、调试、试运行与验收

5.6.1 安装

5.6.1.1 监测点位

监测点位应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中的相关要求。

5.6.1.2 监测站房及辅助设施

监测站房及辅助设施应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中的相关要求。

5.6.1.3 监测仪器安装

监测仪器安装应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中的相关要求，主机的安装应符合各品牌型号仪器的具体要求。

5.6.1.4 数据采集和传输

数据采集和传输应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中的相关要求。

5.6.2 调试

连续自动监测现场在现场安装并正常运行后，在验收前应进行调试，调试完成后的性能指标应满足调试检测的相关指标要求。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。

5.6.2.1 调试检测的一般要求

调试检测的一般要求如下：

- a) 在现场完成无机元素连续自动监测系统安装、调试后投入试运行。
- b) 系统连续运行 168 h 后，进行调试检测。
- c) 如果因系统故障、断电等原因造成调试检测中断，则需要重新进行调试检测。
- d) 调试检测后应编制安装调试报告。

5.6.2.2 调试检测指标和检测方法

调试检测指标及要求见表 5.41：

表 5.41 调试检测指标及要求

序号	调试检测指标		要求	
1	温度测量示值误差		在±2℃范围内	
2	大气压测量示值误差		在±1 kPa 范围内	
3	采样流量	平均流量偏差	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	方法检出限和方法测定下限		至少 70%的目标元素能达到表 5.8 的要求	
5	精密度	浓度范围	元素	RSD
		/	K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb、Pb、Si、Ti、Fe	≤5%
		≤10 μg/cm ²	Ni、Ba、Al、Cl	≤10%
		>10 μg/cm ²	Ni、Ba、Al、Cl	≤5%

序号	调试检测指标	要求
6	正确度	在±10%范围内
7	校准曲线线性相关系数 r	≥ 0.98
8	24 h 零点漂移	在±1.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内
9	24 h 跨度漂移	在±4.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内
10	元素特征 X 射线能量相对误差	在±0.5%范围内
11	系统空白	\leq 方法检出限

注：“/”代表不区分浓度范围。

- a) 温度测量示值误差
测试方法及要求见 5.5.1。
- b) 大气压测量示值误差
测试方法及要求见 5.5.2。
- c) 采样流量
测试方法及要求见 5.5.3。
- d) 方法检出限和方法测定下限
测试方法及要求见 5.5.4。
- e) 精密度
测试方法及要求见 5.5.5。
- f) 正确度
测试方法及要求见 5.5.6。
- g) 校准曲线绘制
测试方法及要求见 5.5.7。
- h) 24 h 零点漂移
测试方法及要求见 5.5.8。
- i) 24 h 跨度漂移
测试方法及要求见 5.5.9。
- j) 元素特征 X 射线能量相对误差
测试方法及要求见 5.5.10。
- k) 系统空白
测试方法及要求见 5.5.11。

5.6.3 试运行

无机元素连续自动监测系统试运行至少 30 d。因系统故障等造成运行中断，恢复正常后，继续试运行。试运行结束时，按公式（7）计算系统数据获取率，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 C。

$$R_a = \frac{T_t - T_f}{T_t} \times 100\% \quad (7)$$

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。

5.6.4 验收

验收的内容包括：性能指标验收、联网验收、相关制度、记录和档案验收等。

5.6.4.1 验收准备与申请

5.6.4.1.1 验收准备

在申请验收前应做好以下准备工作：

- a) 提供无机元素连续自动监测系统的安装、调试报告、试运行报告和联网证明。
- b) 无机元素连续自动监测系统至少连续稳定运行 30 d，出具监测数据报表。
- c) 提供质量保证和质量控制计划文档。
- d) 建立完整的无机元素连续自动监测系统的技术档案。

5.6.4.1.2 验收申请

无机元素连续自动监测系统完成安装、调试及试运行后提出验收申请，经验收单位核准符合验收条件后实施验收。

5.6.4.2 验收内容

5.6.4.2.1 性能指标验收

对采样流量、精密度、正确度、24 h 零点漂移、24 h 跨度漂移、系统空白开展验收测试，相应的测试方法见 5.5，测试结果应符合表 5.42 要求。

表 5.42 性能指标验收要求

序号	测试项目	性能指标要求		
1	采样流量	平均流量偏差：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。		
2	精密度	浓度范围	元素	RSD
		/	K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb、Pb、Si、Ti、Fe	≤5%
		≤10 μg/cm ²	Ni、Ba、Al、Cl	≤10%
		>10 μg/cm ²	Ni、Ba、Al、Cl	≤5%
3	正确度	在±10%范围内		
4	24 h 零点漂移	在±1.0 μg/cm ² 范围内		
5	24 h 跨度漂移	在±4.0 μg/cm ² 范围内		

序号	测试项目	性能指标要求
6	系统空白	≤方法测定下限
注：“/”代表不区分浓度范围。		

5.6.4.2.2 联网验收

联网验收应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）。

5.6.4.2.3 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《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）的相关要求。

5.6.4.3 验收报告

验收报告应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）的相关要求。

5.7 系统日常运行维护

本标准系统日常运行维护中大部分内容参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中的相关要求。

编制组根据环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测系统自身运行维护特点，在以下方面做出补充和修改：

（1）基本要求

删除了《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中关于仪器报废管理和停运报备管理的相关部分内容、主要技术参数调整需报点位管理主管部门审批的要求以及仪器故障需临时使用备机的要求。删除原因为颗粒物组分监测指标不参与空气质量考核评价，相关监测设备管理由站点所属单位自行决定，不作统一要求。

（2）仪器操作维护要求

a) 监测站房及辅助设备日常巡检

较《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）增加了对工控机时间与北京时间、数据采集时间与平台展示时间应一致的巡检要求。

b) 监测仪器日常维护

将《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）对监测仪器的巡检要求合并到本标准“7.2.2 监测仪器日常维护”。

运维内容中采样头和采样管路的清洁、仪器运行状态检查要求参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018），其他维护

内容参考了主流型号仪器各自运维要点并结合国家大气颗粒物组分网运行维护经验，进而提炼出的具有普适性的监测仪器日常维护要求。

(3) 故障检修

将《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中的“对于不能在现场完成故障检修的仪器，应送至系统支持实验室进行检查和维修，并及时采用备用仪器开展监测。”改为“对于不能在现场完成故障检修的仪器，应及时送修”，原因为颗粒物组分监测不设置专门的支持实验室，也不强制要求配备备机。

调研了市售的多款 X 射线荧光光谱连续自动监测仪，厂商对不同仪器的运维及质控要求如下表 5.43 所示：

表 5.43 各仪器运维及质控内容

型号	运维及质控内容			
Xact-625	1、必要维护：Xact-625 更换纸带的频率依据样本的采样时间。			
	样本采样时间		更换纸带的一般频率	
	15 分钟		每 6 日 1 次	
	60 分钟		每 25 日 1 次	
	240 分钟		每 3 个月 1 次	
	2、安装后维护内容 1) 进行元素特征 X 射线能量校准； 2) 进行本仪器的 XRF 标准物质校验； 3) 进行本仪器的初次流量校准； 4) 进行检漏； 5) 进行量程检测。			
3、每月维护内容 1) 将最新的空白样品 QA、Pd QA、量程 QA 值加入校准记录跟踪表中； 2) 进行本仪器的流量校验。				
4、每周到每季度的维护内容 1) 依据采样频率，更换纸带； 2) 更新电子表格中的空白样品 QA、Pd QA 和量程 QA 的数据。确保每次检测的 Pd QA 值和每 24 小时检测的量程 QA 值随时间的漂移均在±5%范围内。				
5、每年维护内容 1) 进行 XRF 校准和流量校准； 2) 检查管路、部件和组件，是否有积尘、锈蚀或损坏。依据检查情况更换部件。				
Xact-625i	1、对仪器气路进行任何拆装后均需检查管路、外壳以及所有部件上是否有积尘、锈蚀或损坏，更换损坏部件。			
	2、更换新 X 射线管后需要进行以下操作：			
	预防性维护	每个月	每 3 个月	每年
	量程校验质控跟踪	√		
	空白质控校验	√		
	检漏	√		
	流量校验	√		
	流量校准		√	
	膜片 XPF 校验		√	
全面清洁			√	
Xact 重新校准			√	
XHAM-2000A	1、必要维护：XHAM-2000A 更换纸带的频率依据样本的采样时间。			
	样本采样时间		更换纸带的一般频率	
	15 分钟		每 6 日 1 次	
	60 分钟		每 25 日 1 次	

型号	运维及质控内容																									
	240 分钟	每 3 个月 1 次																								
	2、安装后维护 1) 进行元素特征 X 射线能量校准; 2) 进行本仪器的 XRF 标准检测; 3) 进行本仪器的初次流量校准; 4) 进行检漏; 5) 进行升级检测。 3、每月维护内容 1) 更新 QA 记录, 更新 Pd QA、量程 QA 及空白测试结果, 制作仪器状态电子表格; 2) 进行本仪器的流量校验。 4、每周到每季度的维护内容 1) 依据采样频率, 更换纸带; 2) 更新 QA 记录, 更新 Pd QA、量程 QA 及空白测试结果。确保 Pd QA 进行每个样本的探测, 确保每 24 小时的 Pd QA 变化值均在±5%的范围内; 3) 每季度(每 3 个月)进行 XRF 检测 1 次。 5、每年维护内容 1) 进行 XRF 校准和流量校准; 2) 检查管路、部件和组件, 是否有积尘、锈蚀或损坏, 依据检查情况更换部件。																									
PX-375	1、 耗材备件更换及维护																									
	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">项目</th> <th>更换或维护频率</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="2">纸带</td> <td>1 个月(取决于纸带的余量)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">X 射线透射膜</td> <td>1 个月(更换纸带时)</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">切割器</td> <td>PM₁₀</td> <td>4 个月/次</td> </tr> <tr> <td>PM_{2.5}</td> <td>1 年</td> </tr> <tr> <td colspan="2">泵用滤芯</td> <td>2 年</td> </tr> <tr> <td colspan="2">泵用活塞和垫圈</td> <td>1 年</td> </tr> <tr> <td colspan="2">流速传感器滤芯</td> <td>2 年</td> </tr> </tbody> </table>		项目		更换或维护频率	纸带		1 个月(取决于纸带的余量)	X 射线透射膜		1 个月(更换纸带时)	切割器	PM ₁₀	4 个月/次	PM _{2.5}	1 年	泵用滤芯		2 年	泵用活塞和垫圈		1 年	流速传感器滤芯		2 年	
	项目		更换或维护频率																							
	纸带		1 个月(取决于纸带的余量)																							
	X 射线透射膜		1 个月(更换纸带时)																							
	切割器	PM ₁₀	4 个月/次																							
		PM _{2.5}	1 年																							
	泵用滤芯		2 年																							
	泵用活塞和垫圈		1 年																							
	流速传感器滤芯		2 年																							
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>项目</th> <th>更换或维护频率</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>清洁泵用滤芯</td> <td>3 个月</td> </tr> <tr> <td>清洁消音器</td> <td>3 个月</td> </tr> <tr> <td>时间同步</td> <td>1 个月</td> </tr> <tr> <td>X 射线强度检查和能量校准</td> <td>1 个月</td> </tr> <tr> <td>使用灵敏度检查箔片进行灵敏度检查</td> <td>1 个月</td> </tr> <tr> <td>纸带位置调整</td> <td>1 个月</td> </tr> <tr> <td>联锁检查</td> <td>1 个月</td> </tr> <tr> <td>清洁流速传感器滤芯</td> <td>1 个月</td> </tr> <tr> <td>清洁采样嘴和纸带的接触面</td> <td>1 个月</td> </tr> <tr> <td>检查样品空气加热器的运行</td> <td>1 个月</td> </tr> <tr> <td>数据备份</td> <td>1 个月</td> </tr> </tbody> </table>		项目	更换或维护频率	清洁泵用滤芯	3 个月	清洁消音器	3 个月	时间同步	1 个月	X 射线强度检查和能量校准	1 个月	使用灵敏度检查箔片进行灵敏度检查	1 个月	纸带位置调整	1 个月	联锁检查	1 个月	清洁流速传感器滤芯	1 个月	清洁采样嘴和纸带的接触面	1 个月	检查样品空气加热器的运行	1 个月	数据备份	1 个月
	项目	更换或维护频率																								
	清洁泵用滤芯	3 个月																								
	清洁消音器	3 个月																								
时间同步	1 个月																									
X 射线强度检查和能量校准	1 个月																									
使用灵敏度检查箔片进行灵敏度检查	1 个月																									
纸带位置调整	1 个月																									
联锁检查	1 个月																									
清洁流速传感器滤芯	1 个月																									
清洁采样嘴和纸带的接触面	1 个月																									
检查样品空气加热器的运行	1 个月																									
数据备份	1 个月																									
1、日常维护内容: AHMA-1000 大气重金属连续自动监测仪需要用户手动维护的内容主要是纸带的更换。更换的频率与采样时间和测量周期相关。																										
<table border="1"> <thead> <tr> <th>采样时间</th> <th>更换频率</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>15 min</td> <td>20 天</td> </tr> <tr> <td>60 min</td> <td>3 个月</td> </tr> <tr> <td>120 min</td> <td>6 个月</td> </tr> </tbody> </table>		采样时间	更换频率	15 min	20 天	60 min	3 个月	120 min	6 个月																	
采样时间	更换频率																									
15 min	20 天																									
60 min	3 个月																									
120 min	6 个月																									
AHMA-1000	2、总体维护内容 1) 颗粒物切割器和管路 XRF 测试单元的标样检查; 2) 仪器的流量校准; 3) 进行检漏; 4) 进行上限检查。																									
	3、每月维护内容 1) 质量保证维护; 2) 进行本仪器的流量校验。																									

型号	运维及质控内容
	4、每3个月维护内容 1) 根据采样时间, 更换纸带; 2) 每三个月进行 XRF 检测整体检查。 5、每年维护内容 1) 进行 XRF 工作曲线和流量的校准; 2) 检查管路、箱体和颗粒物附件是否有损坏, 根据需要进行更换。
AMMS-100	1、日常维护对于保持和提高 AMMS-100 监测仪的运行效率和使用寿命至关重要, AMMS-100 监测仪由于没有使用易磨损的运动部件和其他需要经常更换的部件, 系统维护工作量相对较小。其日常维护项目主要有以下几方面: 1) 仪器的定期校准, 主要分自动校准和手动校准两部分; 2) 纸带用尽后需及时更换新纸带, 正常更换周期约为3个月; 3) 当环境空气恶劣时, 纸带采样喷嘴处较易积累少量颗粒物, 为保证测量准确性, 建议至少每个季度进行1次喷嘴清洁; 4) 为保证系统气密性和流量准确性, 需要对系统进行检漏; 5) 为了确保采样流量的准确性, 需要对流量进行校准; 6) 采样切割头长时间使用后内部会有灰尘堆积从而影响采样效果, 因此需要定期对切割头进行清洁; 7) 查看工控机、仪表等的读数是否正常, 是否有故障指示信号, 如不正常, 对仪器相关参数进行检查, 找出故障点进行维修, 如还未恢复正常, 请联系厂家的技术支持部门; 8) 其它电气、仪表、仪器的维护参照通用电气、仪表、仪器维护规范进行。 2、校准内容: AMMS-100 监测仪具有自动校准功能, 可以对 β 射线透过率、XRF 能量刻度、X 射线管强度以及金属薄膜样品浓度进行定期校准。自动校准周期、元素种类等参数由厂家与客户沟通后, 由厂家技术人员进行设定。另外, AMMS-100 监测仪还具有手动校准功能, 需要立即对监测仪进行校准时, 采用手动校准功能, 手动校准分 β 射线原位检测子系统校准及 XRF 子系统校准。
TH-2016	1、每周检查内容 1) 数据确认: 回顾对比数据日志当前浓度值和监测仪显示屏上显示的浓度值, 查看仪器正常运行时间内是否存在数据缺失; 2) 错误检查: 进入信息查询, 回顾状态信息列表, 确定仪器处于正常运行状态。 2、每月检查内容 1) 每月执行1次流量检查确保采样流量的正确性, 流量测量时应取下切割器。如果流量误差超过 $\pm 5\%$ 时, 仪器需执行流量校准; 2) 目测检查: 打开机箱门, 检查纸带余量, 一卷纸带大约使用3个月左右(视空气质量而定), 一旦用完应及时更换。检查采样体接近纸带周围的表面, 及时清除累积在这些区域或仪器顶部内侧的灰尘。 3) 清洁切割器: 将切割器从仪器进气口取下, 分解拆卸后, 使用无绒布擦拭清洁各部分。确保其各部件的金属表面无损伤且重新组装准确无误, 如有损伤应及时更换相应配件; 4) 清洁进气口: 从进气口取下切割器后, 打开机箱舱门, 切断仪器电源, 取下进气口和导气管分别用无绒布和棉球进行清洗。注意切割器及进气部分的灰尘积累可能造成气路堵塞, 影响流量数据的准确性, 积尘落在纸带上则会造成测量数据突然偏大。因此, 需定期清理气路中积累的灰尘。清洁完毕后, 重新安装并确保安装到位及准确无误。

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 基本要求

质量保证和质量控制的主要内容与频次要求如下, 各站点可根据仪器实际运行情况进行调整。

5.8.1.1 采样流量检查

开展流量核查，保证采样流量的准确性，满足仪器的质控需求。开展流量核查实验，于2019年1月~2020年1月期间，选取共计7个自动监测站点，开展仪器的流量核查实验，每月使用经过计量检定合格的1级标准流量计对仪器的流量进行检查，记录流量数值，测量结果见表5.44~表5.50：

表 5.44 站点 1 AMMS-100 仪器流量检查表（每月）

检查日期	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.01.13	Defender 510	16.67	16.53	-0.84
2019.02.13	Defender 510	16.67	16.64	-0.18
2019.03.21	Defender 510	16.67	16.54	-0.78
2019.04.20	Defender 510	16.67	16.58	-0.54
2019.05.21	Defender 510	16.67	16.56	-0.66
2019.06.13	Defender 510	16.67	16.35	-1.9
2019.07.22	Defender 510	16.67	16.86	1.1
2019.08.21	Defender 510	16.67	16.74	0.42
2019.09.23	Defender 510	16.67	16.52	-0.90
2019.10.15	Defender 510	16.67	16.83	0.96
2019.11.27	Defender 510	16.67	16.68	0.060
2019.12.26	Defender 510	16.67	16.75	0.48
2020.01.14	Defender 510	16.67	16.52	-0.90
流量误差范围 (%)		-1.9~1.1		

表 5.45 站点 2 AMMS-100 仪器流量检查表（每月）

检查日期	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.05.14	Defender 510	16.67	16.66	-0.060
2019.06.03	Defender 510	16.67	16.25	-2.6
2019.07.05	Defender 510	16.67	16.06	-3.8
2019.08.01	Defender 510	16.67	16.65	-0.12
2019.09.27	62AW-1-00-1-20	16.67	16.57	-0.60
2019.10.03	62AW-1-00-1-20	16.67	16.69	0.12
2019.11.01	Defender 510	16.67	16.55	-0.73
2019.12.17	Defender 510	16.67	17.20	3.1
2020.01.12	Defender 510	16.67	16.65	-0.12
流量误差范围 (%)		-3.8~3.1		

表 5.46 站点 3 AMMS-100 仪器流量检查表（每月）

检查日期	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.02.28	Defender 510	16.67	16.70	0.18
2019.03.25	Defender 510	16.67	16.90	1.4
2019.04.26	62AW-1-00-1-20	16.67	16.93	1.5
2019.05.15	62AW-1-00-1-20	16.67	16.71	0.24
2019.06.20	Defender 510	16.67	16.42	-1.5
2019.07.15	Defender 510	16.67	16.73	0.36
2019.08.25	62AW-1-00-1-20	16.67	16.72	0.30
2019.09.06	Defender 510	16.67	16.51	-0.97
2019.10.17	Defender 510	16.67	16.49	-1.1
2019.11.08	Defender 510	16.67	16.72	0.30
2019.12.13	Defender 510	16.67	16.68	0.060
2020.01.15	Defender 510	16.67	16.73	0.36
流量误差范围 (%)		-1.5~1.5		

表 5.47 站点 4 AMMS-100 仪器流量检查表（每月）

检查日期	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.02.01	62AW-1-00-1-20	16.67	16.66	-0.060
2019.03.31	62AW-1-00-1-20	16.67	16.67	0.0
2019.04.12	62AW-1-00-1-20	16.67	17.34	4.0
2019.05.15	62AW-1-00-1-20	16.67	16.41	-1.6
2019.06.15	62AW-1-00-1-20	16.67	16.72	0.30
2019.07.24	62AW-1-00-1-20	16.67	16.38	-1.7
2019.08.22	62AW-1-00-1-20	16.67	16.17	-3.0
2019.09.16	62AW-1-00-1-20	16.67	16.01	-4.0
2019.10.16	62AW-1-00-1-20	16.67	16.47	-1.2
2019.11.12	62AW-1-00-1-20	16.67	16.76	0.54
2019.12.15	62AW-1-00-1-20	16.67	16.29	-2.3
2020.01.31	62AW-1-00-1-20	16.67	16.80	0.78
流量误差范围 (%)		-4.0~4.0		

表 5.48 站点 5 AMMS-100 仪器流量检查表（每月）

检查日期	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.01.19	62AW-1-00-1-20	16.67	16.58	-0.54
2019.02.15	62AW-1-00-1-20	16.67	16.46	-1.3
2019.03.03	62AW-1-00-1-20	16.67	16.56	-0.66
2019.04.01	62AW-1-00-1-20	16.67	16.45	-1.3
2019.05.03	62AW-1-00-1-20	16.67	16.41	-1.6
2019.06.04	62AW-1-00-1-20	16.67	16.72	0.30
2019.07.01	62AW-1-00-1-20	16.67	16.74	0.42
2019.08.19	62AW-1-00-1-20	16.67	16.55	-0.72
2019.09.26	62AW-1-00-1-20	16.67	16.52	-0.90
2019.10.20	62AW-1-00-1-20	16.67	16.58	-0.54
2019.11.16	62AW-1-00-1-20	16.67	16.68	0.060
2019.12.16	62AW-1-00-1-20	16.67	16.78	0.66
2020.01.26	62AW-1-00-1-20	16.67	16.51	-0.96
流量误差范围 (%)		-1.6~0.66		

表 5.49 站点 6 AMMS-100 仪器流量检查表（每月）

检查日期	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.01.31	Defender530-H	16.67	16.58	-0.54
2019.02.28	Defender530-H	16.67	16.60	-0.42
2019.03.31	Defender530-H	16.67	16.57	-0.60
2019.04.30	Defender530-H	16.67	16.84	1.0
2019.05.29	Defender530-H	16.67	16.65	-0.12
2019.06.30	Defender530-H	16.67	16.67	0.0
2019.07.31	Defender530-H	16.67	16.66	-0.060
2019.08.31	Defender530-H	16.67	16.68	0.060
2019.09.29	Defender530-H	16.67	16.39	-1.7
2019.10.31	Defender530-H	16.67	16.67	0.0
2019.11.30	Defender530-H	16.67	16.69	0.12
2019.12.31	Defender530-H	16.67	16.70	0.18
2020.01.30	Defender530-H	16.67	16.72	0.30
流量误差范围 (%)		-1.7~1.0		

表 5.50 站点 7 XHAM-2000A 仪器流量检查表（每月）

检查日期	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.01.22	Defender 510	16.67	16.68	0.060
2019.02.25	Defender 510	16.67	17.15	2.9
2019.03.29	Defender 510	16.67	16.68	0.060
2019.04.28	Defender 510	16.67	16.62	-0.30
2019.05.29	Defender 510	16.67	16.67	0.0
2019.06.24	Defender 510	16.67	16.56	-0.66
2019.07.22	Defender 510	16.67	16.76	0.54
2019.08.28	Defender 510	16.67	17.00	2.0
2019.09.24	Defender 510	16.67	16.90	1.4
2019.10.14	Defender 510	16.67	16.61	-0.36
2019.11.18	Defender 510	16.67	16.61	-0.36
2019.12.07	Defender 510	16.67	16.75	0.48
2020.01.14	Defender 510	16.67	16.61	-0.36
流量误差范围 (%)		-0.66~2.9		

表 5.51 无机元素流量检查汇总表（每月）

序号	站点	日期	仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
1	站点 1	2019.01~2020.01	AMMS-100	Defender 510	16.67	16.35-16.86	-1.9~1.1
2	站点 2	2019.05~2020.01	AMMS-100	Defender 510	16.67	16.06-17.20	-3.8~3.1
3	站点 3	2019.02~2020.01	AMMS-100	Defender 510	16.67	16.42-16.93	-1.5~1.5
4	站点 4	2019.02~2020.01	AMMS-100	62AW-1-00-1-20	16.67	16.01-17.34	-4.0~4.0
5	站点 5	2019.01~2020.01	AMMS100	62AW-1-00-1-20	16.67	16.41-16.78	-1.6~0.66
6	站点 6	2019.01~2020.01	AMMS100	Defender530-H	16.67	16.39-16.84	-1.7~1.0
7	站点 7	2019.01~2020.01	XHAM-2000A	Defender 510	16.67	16.56-17.15	-0.66~2.9
流量误差范围 (%)		-3.97~4.02					

由实验结果可知（表 5.51），对于 2 种型号无机元素连续自动监测仪，连续半年以上的逐月流量检查实验表明，实测流量与设定流量误差在 $\pm 5\%$ 范围内。

本标准规定每月至少对仪器进行 1 次采样流量检查，使用经过计量检定合格的 1 级标准流量计对仪器采样流量进行测量，实测流量与仪器设定流量的相对误差应在 $\pm 5\%$ 范围内，且示值流量与实测流量的相对误差应在 $\pm 2\%$ 范围内，否则应及时对仪器采样流量进行校准。

5.8.1.2 温度测量示值检查

为了保证仪器监测数据在工况和实况之间转换的准确性，需定期开展温度测量示值检查。于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 7 个自动监测站点开展仪器的环境温度检查实验，每月使用经过计量检定合格的 1 级标准温度计对仪器环境温度测量示值进行测定，记录实测值，结果见表 5.52~表 5.58：

表 5.52 站点 1 AMMS-100 仪器环境温度检查表

日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	误差 (°C)
2019.01.13	1.30	1.72	-0.42
2019.02.13	2.50	2.82	-0.32
2019.03.21	8.60	9.01	-0.41
2019.04.20	18.20	19.11	-0.91
2019.05.21	27.56	27.92	-0.36
2019.06.22	35.00	34.67	0.33
2019.07.22	31.34	30.45	0.89
2019.08.15	36.74	36.66	0.08
2019.09.23	33.10	34.03	-0.93
2019.10.25	10.94	10.81	0.13
2019.11.27	4.42	5.64	-1.22
2019.12.26	2.81	3.32	-0.51
2020.01.14	1.24	2.35	-1.11
温度误差范围 (°C)	-1.22~0.89		

表 5.53 站点 2 AMMS-100 仪器环境温度检查表

日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	误差 (°C)
2019.06.03	38.31	38.91	-0.60
2019.07.05	39.42	40.32	-0.90
2019.08.01	33.87	31.93	1.94
2019.09.02	34.02	34.72	-0.70
2019.10.03	34.72	34.16	0.56
2019.11.01	23.89	22.65	1.24
2019.12.17	5.34	5.44	-0.10
2020.01.12	5.52	5.90	-0.38
温度误差范围 (°C)	-0.9~1.94		

表 5.54 站点 3 AMMS-100 仪器环境温度检查表

日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	误差 (°C)
2019.06.20	24.95	25.03	-0.08
2019.07.18	38.42	39.35	-0.93
2019.08.20	31.86	31.83	0.03
2019.09.05	32.02	31.61	0.41
2019.10.11	13.53	12.30	1.23
2019.11.13	10.36	10.31	0.05
2019.12.13	8.01	8.20	-0.19
2020.01.12	5.23	5.41	-0.18
温度误差范围 (°C)	-0.19~1.23		

表 5.55 站点 4 AMMS-100 仪器环境温度检查表

日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	误差 (°C)
2019.02.01	3.14	3.01	0.13
2019.03.31	23.42	24.12	-0.70
2019.06.04	23.71	23.31	0.40
2019.06.15	14.34	14.89	-0.55
2019.07.24	37.26	37.91	-0.65
2019.08.22	30.84	29.41	1.43
2019.09.16	24.72	24.23	0.49
2019.10.16	12.52	12.31	0.21
2019.11.12	11.76	9.75	2.01

2019.12.15	0.57	0.54	0.03
2020.01.31	5.31	5.53	-0.22
温度误差范围 (°C)	-0.70~2.01		

表 5.56 站点 5 AMMS-100 仪器环境温度检查表

日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	误差 (°C)
2019.01.19	0.41	0.63	-0.22
2019.02.15	3.03	2.89	0.14
2019.03.03	6.92	6.65	0.27
2019.04.01	25.10	24.61	0.49
2020.05.03	20.22	19.61	0.61
2019.06.04	20.86	20.54	0.32
2019.07.01	28.54	28.19	0.35
2019.08.19	32.13	31.67	0.46
2019.09.26	20.65	20.28	0.37
2019.10.20	18.98	19.94	-0.96
2019.11.16	8.75	8.22	0.53
2019.12.16	2.20	2.59	-0.39
2020.01.26	1.71	1.60	0.11
温度误差范围 (°C)	-0.96~0.61		

表 5.57 站点 6 AMMS-100 仪器环境温度检查表

日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	误差 (°C)
2019.05.29	30.60	31.0	-0.40
2019.06.30	35.98	35.8	0.18
2019.07.31	33.60	33.2	0.40
2019.08.31	33.33	32.0	1.33
2019.09.29	30.62	31.0	-0.38
2019.10.31	17.46	17.3	0.16
2019.11.30	0.58	0.6	-0.02
2019.12.31	-0.20	-0.2	0.00
2020.01.30	5.91	5.9	0.01
温度误差范围 (°C)	-0.40~1.33		

表 5.58 站点 7 XHAM-2000A 仪器环境温度检查表

日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	误差 (°C)
2019.01.28	2.00	1.50	0.50
2019.02.25	1.20	1.36	-0.16
2019.03.16	6.50	6.10	0.40
2019.04.28	17.30	16.92	0.38
2019.05.21	27.52	26.43	1.09
2019.06.26	35.23	35.75	-0.52
2019.07.22	36.57	37.38	-0.81
2019.08.21	32.85	32.46	0.39
2019.09.24	24.54	24.25	0.29
2019.10.23	16.26	17.21	-0.95
2019.11.28	4.51	4.43	0.08
2019.12.28	2.72	2.73	-0.01
2020.01.14	0.53	0.00	0.53
温度误差范围 (°C)	-0.95~1.09		

5.59 无机元素仪器环境温度检查汇总表

序号	站点	日期	仪器型号	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	误差 (°C)
1	站点 1	2019.01~ 2020.01	AMMS-100	1.24~36.74	1.72~36.66	-1.22~0.89
2	站点 2	2019.06~ 2020.01	AMMS-100	5.34~39.42	5.44~40.32	-0.90~1.94
3	站点 3	2019.06~ 2020.01	AMMS-100	5.23~38.42	5.41~9.35	-0.93~1.23
4	站点 4	2019.02~ 2020.01	AMMS-100	0.57~37.26	0.54~37.91	-0.70~2.01
5	站点 5	2019.01~ 2020.01	AMMS-100	0.41~32.13	0.63~31.67	-0.96~0.61
6	站点 6	2019.05~ 2020.01	AMMS-100	-0.2~35.98	-0.2~35.8	-0.40~1.33
7	站点 7	2019.01~ 2020.01	XHAM- 2000A	0.53~36.57	0~37.38	-0.95~1.09
温度误差范围 (°C)				-1.22~2.01		

由实验结果可知（表 5.59），对于 7 个站点 2 种型号无机元素连续自动监测仪，连续半年以上的环境温度检查实验表明，实测温度与仪器显示温度误差基本在 ± 2 °C 范围内，其中站点 4 11 个月份测量结果仅 1 次超过 2 °C，为 2.01 °C。

本标准规定每月至少对仪器进行 1 次温度测量示值检查，使用经过计量检定合格的 1 级标准温度计对仪器环境温度进行测量，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 °C 范围内，否则应及时对仪器环境温度示值进行校准。

5.8.1.3 大气压测量示值检查

为了保证仪器分析数据在工况和实况之间转换的准确性，需定期开展大气压测量示值检查。开展环境大气压测量结果检查实验，于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 5 个自动监测站点，开展仪器的环境大气压检查实验，每月使用经过计量检定合格的 0.5 级标准气压计对仪器的环境大气压进行检查，结果见表 5.60~表 5.64：

表 5.60 站点 1 AMMS-100 仪器环境大气压检查表（每月）

日期	气压计型号	仪器显示大气压 (kPa)	实测大气压 (kPa)	误差 (kPa)
2019.01.13	LTP-03	101.20	101.50	-0.30
2019.02.13	LTP-03	100.56	100.71	-0.15
2019.03.21	LTP-03	101.60	101.30	0.30
2019.04.20	LTP-03	101.90	101.20	0.70
2019.05.21	LTP-03	100.49	99.60	0.89
2019.06.22	LTP-03	100.43	99.65	0.78
2019.07.22	LTP-03	100.03	99.23	0.80
2019.08.15	LTP-03	99.69	98.96	0.73
2019.09.23	LTP-03	100.70	100.80	-0.10
2019.10.25	LTP-03	102.09	101.90	0.19
2019.11.27	LTP-03	101.63	101.47	0.16
2019.12.26	LTP-03	101.50	101.30	0.20
2020.01.14	LTP-03	101.80	101.70	0.10
大气压误差范围 (kPa)		-0.30~0.89		

表 5.61 站点 2 AMMS-100 仪器环境大气压检查表（每月）

日期	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	误差 (kPa)
2019.06.03	SPORTSTAR	99.15	99.25	-0.10
2019.07.05	SPORTSTAR	98.44	98.43	0.01
2019.08.01	SPORTSTAR	99.74	99.69	0.05
2019.09.02	Kestrel	100.75	100.87	-0.12
2019.10.03	Kestrel	100.40	100.43	-0.03
2019.11.01	Kestrel	101.30	101.48	-0.18
2019.12.17	Kestrel	101.83	101.80	0.03
2020.01.12	Kestrel	101.46	101.45	0.01
大气压误差范围 (kPa)		-0.18~0.05		

表 5.62 站点 3 AMMS-100 仪器环境大气压检查表（每月）

日期	气压计型号	仪器显示大气压 (kPa)	实测大气压 (kPa)	误差 (kPa)
2019.01.19	沪制 01040067	92.7	92.9	-0.2
2019.02.15	沪制 01040067	92.6	92.9	-0.3
2019.03.03	沪制 01040067	92.7	92.8	-0.1
2019.04.01	沪制 01040067	92.5	92.8	-0.3
2020.05.03	沪制 01040067	92.2	92.4	-0.2
2019.06.04	沪制 01040067	92.0	92.1	-0.1
2019.07.01	沪制 01040067	91.9	91.7	0.2
2019.08.19	沪制 01040067	91.7	91.6	0.1
2019.09.26	沪制 01040067	93.6	93.3	0.3
2019.10.20	沪制 01040067	93.4	93.2	0.2
2019.11.16	沪制 01040067	93.7	93.4	0.3
2019.12.16	沪制 01040067	93.6	93.5	0.1
2020.01.26	沪制 01040067	93.9	93.8	0.1
大气压误差范围 (kPa)		-0.3~0.3		

表 5.63 站点 4 AMMS-100 仪器环境大气压检查表（每月）

日期	气压计型号	仪器显示大气压 (kPa)	实测大气压 (kPa)	误差 (kPa)
2019.05.29	DYM3	100.78	100.6	0.18
2019.06.30	DYM3	100.22	100.2	0.02
2019.07.31	DYM3	99.80	100.0	-0.20
2019.08.31	DYM3	101.39	101.0	0.39
2019.09.29	DYM3	101.68	101.8	-0.12
2019.10.31	DYM3	102.22	102.0	0.22
2019.11.30	DYM3	103.05	103.0	0.05
2019.12.31	DYM3	103.58	103.2	0.38
2020.01.30	DYM3	102.36	102.3	0.06
大气压误差范围 (kPa)		-0.20~0.39		

表 5.64 站点 5 XHAM-2000A 仪器环境大气压检查表（每月）

日期	气压计型号	仪器显示大气压 (kPa)	实测大气压 (kPa)	误差 (kPa)
2019.01.28	LTP-03	103.00	102.59	0.41
2019.02.25	LTP-03	102.00	101.76	0.24
2019.03.29	LTP-03	101.59	101.44	0.15
2019.04.28	LTP-03	101.52	101.08	0.44
2019.05.29	LTP-03	101.20	100.31	0.89
2019.06.26	LTP-03	100.84	100.23	0.61

日期	气压计型号	仪器显示大气压 (kPa)	实测大气压 (kPa)	误差 (kPa)
2019.07.22	LTP-03	100.40	100.06	0.34
2019.08.21	LTP-03	100.90	100.19	0.71
2019.09.24	LTP-03	102.10	101.90	0.20
2019.10.23	LTP-03	101.90	101.65	0.25
2019.11.28	LTP-03	103.91	103.47	0.44
2019.12.28	LTP-03	101.76	101.76	0.00
2020.01.14	LTP-03	103.24	102.81	0.43
大气压误差范围 (kPa)		0.00~0.89		

表 5.65 无机元素仪器环境大气压检查汇总表 (每月)

序号	站点	日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示大气压 (kPa)	实测大气压 (kPa)	误差 (kPa)
1	站点 1	2019.01~2020.01	AMMS-100	LTP-03	99.69~102.09	98.96~101.90	-0.30~0.89
2	站点 2	2019.06~2020.01	AMMS-100	Kestrel	98.44~101.83	98.43~101.80	-0.18~0.05
3	站点 3	2019.01~2020.01	AMMS-100	沪制 01040067	91.70~93.90	91.60~93.80	-0.30~0.30
4	站点 4	2019.05~2020.01	AMMS-100	DYM3	99.80~103.58	100.00~103.20	-0.20~0.39
5	站点 5	2019.01~2020.01	XHAM-2000A	LTP-03	100.40~103.91	100.06~103.47	0.00~0.89
大气压误差范围 (kPa)				-0.30~0.89			

由实验结果可知 (表 5.65), 对于 2 种型号无机元素连续自动监测仪, 连续半年以上的逐月大气压检查实验表明, 实测大气压与仪器显示大气压误差均在 ± 1 kPa 范围内。

本标准规定每月至少对仪器进行 1 次大气压测量示值检查, 使用经过计量检定合格的 0.5 级标准气压计对仪器环境大气压进行测量, 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, 否则应及时对仪器环境大气压示值进行校准。

5.8.1.4 正确度检查 (每季度)

仪器在长时间使用过程中会出现实测值漂移现象, 为判断检测部分是否随着时间发生衰减, 可使用标准膜进行正确度检查及时发现并进行校准, 以保证样品分析的正确性。每季度选取 Pb 元素的三至四种不同浓度标准膜开展正确度检查实验, 于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间, 选取共计 5 个自动监测站点, 开展正确度检查实验, 每季度测试标准膜记录测定数值, 结果见表 5.66~表 5.70:

表 5.66 站点 1 AMMS-100 仪器正确度检查表 (每季度)

校准日期	2019.5.11	开始时间	11:40	结束时间	20:16	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	5.50	5.84	5.81	5.73	5.79	5.3
2	18.50	19.30	19.40	19.43	19.38	4.8
3	49.68	49.56	49.54	49.51	49.54	-0.28
相关系数	0.9998		指标	≥ 0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	420,464,204,933,920		

校准日期	2019.8.6	开始时间	14:00	结束时间	22:10	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	5.50	5.95	5.98	5.98	5.97	8.5
2	18.50	20.17	20.25	20.15	20.19	9.1
3	49.68	49.58	49.64	49.63	49.62	-0.12
相关系数	0.9993		指标	≥ 0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	420,464,204,933,920		
校准日期	2019.12.27	开始时间	13:00	结束时间	19:50	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	19.00	20.39	20.45	20.55	20.46	7.7
2	43.70	43.97	43.87	43.82	43.89	0.43
3	50.60	49.56	49.44	49.70	49.57	-2.0
相关系数	0.9997		指标	≥ 0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	47540,47630,47542		

表 5.67 站点 2 AMMS-100 仪器正确度检查表（每季度）

校准日期	2019.03.25	开始时间	13:00	结束时间	18:00	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	1.56	1.66	1.70	1.67	1.68	7.7
2	5.50	5.58	5.56	5.60	5.58	1.5
3	18.50	19.42	19.44	19.44	19.43	5.0
4	49.65	49.81	49.72	49.86	49.80	0.30
相关系数	0.9998		指标	≥ 0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	42045;42046;42049;33920		
校准日期	2019.07.10	开始时间	12:00	结束时间	16:00	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	1.56	1.67	1.66	1.67	1.67	7.1
2	5.50	5.65	5.67	5.63	5.65	2.7
3	18.50	19.95	19.79	19.76	19.83	7.2
4	49.65	49.80	49.88	49.72	49.80	0.30
相关系数	0.9996		指标	≥ 0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	42045;42046;42049;33920		

表 5.68 站点 3 AMMS-100 仪器正确度检查表（每季度）

校准日期	2019.06.25	开始时间	13:00	结束时间	18:00	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	5.90	6.31	6.33	6.35	6.33	7.3
2	19.50	20.22	20.17	20.09	20.16	3.4
3	52.00	52.34	52.66	52.15	52.38	0.73

相关系数	1.0000		指标	≥0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	46930;46931;46932		
校准日期	2019.09.16	开始时间	13:00	结束时间	18:00	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	5.90	6.40	6.20	6.10	6.20	5.1
2	19.50	20.60	20.30	20.20	20.30	4.1
3	52.00	52.01	52.31	52.23	52.18	0.35
相关系数	0.9999		指标	≥0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	46930;46931;46932		
校准日期	2019.12.15	开始时间	13:00	结束时间	18:00	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	5.90	6.40	6.48	6.50	6.46	9.5
2	19.50	20.30	20.10	20.00	20.13	3.2
3	52.00	52.00	52.40	52.20	52.20	0.38
相关系数	1.0000		指标	≥0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	46930;46931;46932		

表 5.69 站点 4 AMMS-100 仪器正确度检查表（每季度）

校准日期	2019.9.13	开始时间	15:16	结束时间	15:42	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	5.90	5.85	5.86	5.83	5.85	-0.85
2	19.50	19.52	19.53	19.49	19.51	0.051
3	52.00	52.20	52.26	52.17	52.21	0.40
相关系数	1.0000		指标	≥0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	46930;46931;46932		
校准日期	2019.12.19	开始时间	16:32	结束时间	16:51	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	5.90	5.95	6.08	6.15	6.06	2.7
2	19.50	19.22	19.33	19.29	19.28	-1.1
3	52.00	49.80	48.56	48.86	49.07	-5.6
相关系数	0.9999		指标	≥0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	46930;46931;46932		

表 5.70 站点 5 AMMS-100 仪器正确度检查表（每季度）

校准日期	2019.06.25	开始时间	15:00	结束时间	16:00	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	5.90	5.76	5.24	5.82	5.61	-4.9
2	19.50	21.07	20.78	21.13	20.99	7.6
3	52.00	51.30	52.99	52.78	52.36	0.69

相关系数	0.9993		指标	≥0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	46930;46931;46932		
校准日期	2019.09.17	开始时间	16:30	结束时间	17:00	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	5.90	5.88	5.80	5.86	5.85	-0.85
2	19.50	21.20	21.29	21.20	21.23	8.9
3	52.00	52.55	52.61	52.42	52.53	1.0
相关系数	0.9993		指标	≥0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	46930;46931;46932		
校准日期	2019.12.12	开始时间	16:30	结束时间	17:00	
检查点序号	Pb 理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb 实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	5.90	6.79	5.84	5.81	6.16	4.4
2	19.50	21.21	21.15	21.03	20.80	6.7
3	52.00	52.23	52.22	52.07	52.17	0.33
相关系数	0.9997		指标	≥0.99		
标准膜厂家	MICROMATTER		标准膜编号	46930;46931;46932		

表 5.71 无机元素正确度检查汇总表

站点	仪器型号	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测平均值范围 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
站点 1	AMMS-100	5.50~50.60	5.79~49.62	-2.0~9.1
站点 2	AMMS-100	1.56~49.65	1.67~49.80	0.30~7.7
站点 3	AMMS-100	5.90~52.00	6.20~52.38	0.30~9.5
站点 4	AMMS-100	5.90~52.00	5.85~52.21	-5.6~2.7
站点 5	AMMS-100	5.90~52.00	5.61~52.53	-4.9~8.9

由上述结果可知（表 5.71），标准膜实测值与理论值相对误差均在±10%以内。本标准规定每季度至少使用标准膜进行 1 次正确度检查，不同能级或档位中至少选取 1 种元素进行正确度的检查，实测值与理论值的相对误差应在±10%范围内，否则应重新校准仪器。

5.8.1.5 正确度检查（每半年）

开展正确度检查主要是每半年进行所有目标元素的检查，通过实测值与理论值的偏差是否超出偏差范围，决定是否需要重新进行校准。于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 5 个自动监测站点开展正确度检查实验，每半年使用标准膜对仪器进行 1 次正确度检查，检查结果见表 5.72~表 5.81：

表 5.72 站点 1 AMMS-100 仪器 3 月正确度检查表（每半年）

站点名称	站点 1		仪器型号	AMMS-100			运维日期	2019.03.04
序号	目标元素	标准膜成分	标准膜编号	档位	运行时间 (s)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	Co	Co	33820	主	200	63.800	63.860	0.094
2	Ni	Ni	33821	主	200	55.900	54.900	-1.8
3	Cu	Cu	33822	主	200	43.800	43.700	-0.23
4	Zn	ZnTe	33823	主	200	17.310	17.520	1.2
5	As	GaAs	33824	主	200	24.811	24.813	0.0081
6	Pb	Pb	33837	主	200	40.550	40.540	-0.025
7	Fe	Fe	520383	主	200	44.600	44.700	0.22
8	K	KCl	33812	低	200	24.387	25.197	3.3
9	Ca	CaF ₂	33813	低	200	23.819	24.158	1.4
10	V	V	520376	低	200	50.400	50.400	0.0
11	Cr	Cr	520379	低	200	54.700	54.160	-0.99
12	Mn	Mn	33919	低	200	51.700	51.600	-0.19
13	Ba	BaF ₂	520405	低	200	45.595	45.333	-0.57
14	Si	SiO	42035	低	200	34.700	33.590	-3.2
15	Ti	Ti	33815	低	200	60.700	60.500	-0.33
16	Cd	CdSe	520400	高	200	28.176	27.600	-2.0
17	Sn	Sn	33831	高	200	50.100	50.080	-0.040
18	Sb	Sb	33832	高	200	52.200	52.430	0.44

5.73 站点 1 AMMS-100 仪器 8 月正确度检查表（每半年）

序号	站点 1		仪器型号	AMMS-100			运维日期	2019.08.12
序数	元素名称	标准膜成分	标准膜编号	档位	运行时间 (s)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	Co	Co	33820	主	200	46.300	46.305	0.011
2	Ni	Ni	33821	主	200	52.600	52.585	-0.029
3	Cu	Cu	33822	主	200	43.500	43.460	-0.092
4	Zn	ZnTe	33823	主	200	17.289	17.270	-0.11
5	As	GaAs	33824	主	200	22.076	23.716	7.4
6	Pb	Pb	33837	主	200	49.648	49.658	0.020
7	Fe	Fe	520383	主	200	55.500	55.490	-0.018
8	K	KCl	33812	低	200	19.731	19.690	-0.21
9	Ca	CaF ₂	33813	低	200	22.777	22.782	0.022
10	V	V	520376	低	200	33.972	33.971	-0.0029
11	Cr	Cr	520379	低	200	55.400	55.400	0.0
12	Mn	Mn	33919	低	200	55.400	55.405	0.0090
13	Ba	BaF ₂	520405	低	200	43.222	43.246	0.056
14	Si	SiO	42035	低	200	14.788	14.758	-0.20
15	Ti	Ti	33815	低	200	51.400	51.421	0.041
16	Cd	CdSe	520400	高	200	27.823	27.818	-0.018
17	Sn	Sn	33831	高	200	48.700	48.692	-0.016
18	Sb	Sb	33832	高	200	50.900	51.003	0.20

表 5.74 站点 2 AMMS-100 仪器 3 月正确度检查表（每半年）

站点名称	站点 2		仪器型号	AMMS-100			运维日期	2019.3.25
序号	元素名称	标准膜成分	标准膜编号	档位	运行时间 (s)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	Co	Co	31748	主	200	46.300	46.284	-0.035
2	Ni	Ni	31749	主	200	52.600	52.591	-0.017
3	Cu	Cu	31750	主	200	43.500	43.469	-0.071
4	Zn	ZnTe	31751	主	200	17.289	17.417	0.74
5	As	GaAs	31752	主	200	23.724	23.722	-0.0084
6	Pb	Pb	33920	主	200	49.648	49.653	0.010
7	Fe	Fe	31747	主	200	55.500	55.438	-0.11
8	K	KCl	31740	低	200	19.731	19.617	-0.58
9	Ca	CaF ₂	31741	低	200	22.777	22.770	-0.031
10	V	V	31744	低	200	33.972	33.983	0.032
11	Cr	Cr	520378	低	200	55.400	55.379	-0.038
12	Mn	Mn	520381	低	200	55.400	55.356	-0.079
13	Ba	BaF ₂	31762	低	200	43.221	43.468	0.57
14	Si	SiO	42033	低	200	14.780	14.650	-0.88
15	Ti	Ti	31743	低	200	51.400	51.567	0.32
16	Cd	CdSe	520399	高	200	27.823	27.794	-0.10
17	Sn	Sn	31759	高	200	48.700	49.343	1.3
18	Sb	Sb	31760	高	200	50.900	50.697	-0.40

表 5.75 站点 2 AMMS-100 仪器 8 月正确度检查表（每半年）

站点名称	站点 2		仪器型号	AMMS-100			运维日期	2019.8.21
序号	元素名称	标准膜成分	标准膜编号	档位	运行时间 (s)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	Co	Co	33820	主	200	63.800	63.799	-0.0016
2	Ni	Ni	33821	主	200	55.900	55.899	-0.0018
3	Cu	Cu	33822	主	200	43.800	43.800	0.0
4	Zn	ZnTe	33823	主	200	17.310	17.309	-0.0058
5	As	GaAs	33824	主	200	24.811	24.810	-0.0040
6	Pb	Pb	33837	主	200	43.700	43.699	-0.0023
7	Fe	Fe	520384	主	200	44.600	44.600	0.0
8	K	KCl	33812	低	200	24.387	24.387	0.0
9	Ca	CaF ₂	33813	低	200	23.819	23.819	0.0
10	V	V	520376	低	200	50.400	50.399	-0.0020
11	Cr	Cr	203079	低	200	54.700	54.699	-0.0018
12	Mn	Mn	33919	低	200	51.700	51.699	-0.0019
13	Ba	BaF ₂	520405	低	200	45.595	45.595	0.0
14	Si	SiO	42035	低	200	33.470	33.389	-0.24
15	Ti	Ti	33815	低	200	60.700	60.699	-0.0016
16	Cd	CdSe	520400	高	200	28.176	28.176	0.0
17	Sn	Sn	33831	高	200	50.100	50.099	-0.0020
18	Sb	Sb	33832	高	200	52.200	52.199	-0.0019

表 5.76 站点 3 AMMS-100 仪器 6 月正确度检查表（每半年）

站点名称	站点 3		仪器型号	AMMS-100			运维日期	2019.6.25
序号	元素名称	标准膜成分	标准膜编号	档位	运行时间 (s)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	Co	Co	46921	主	200	45.50	45.49	-0.022
2	Ni	Ni	46922	主	200	48.00	48.55	1.1
3	Cu	Cu	46923	主	200	51.50	51.59	0.17
4	Zn	Zn	46924	主	200	18.20	18.25	0.27
5	As	As	46925	主	200	12.10	12.11	0.083
6	Pb	Pb	46932	主	200	52.30	52.38	0.15
7	Fe	Fe	46920	主	200	53.30	53.28	-0.038
8	K	K	46914	低	200	21.00	20.99	-0.048
9	Ca	Ca	46915	低	200	21.70	21.79	0.41
10	V	V	46917	低	200	48.10	48.11	0.021
11	Cr	Cr	46918	低	200	49.50	49.58	0.16
12	Mn	Mn	46919	低	200	54.60	54.59	-0.018
13	Ba	Ba	46929	低	200	48.90	49.09	0.39
14	Si	Si	46913	低	200	49.50	49.49	-0.020
15	Ti	Ti	46916	低	200	47.50	47.59	0.19
16	Cd	Cd	46927	高	200	20.20	20.14	-0.30
17	Sb	Sb	46928	高	200	49.90	49.95	0.10

表 5.77 站点 3 AMMS-100 仪器 12 月正确度检查表（每半年）

站点名称	站点 3		仪器型号	AMMS-100			运维日期	2019.12.15
序号	元素名称	标准膜成分	标准膜编号	档位	运行时间 (s)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	Co	Co	46921	主	200	45.50	45.49	-0.022
2	Ni	Ni	46922	主	200	48.00	48.22	0.46
3	Cu	Cu	46923	主	200	51.50	51.57	0.14
4	Zn	Zn	46924	主	200	18.20	18.00	-1.1
5	As	As	46925	主	200	12.10	12.30	1.7
6	Pb	Pb	46932	主	200	52.30	53.10	1.5
7	Fe	Fe	46920	主	200	53.30	53.38	0.15
8	K	K	46914	低	200	21.00	20.90	-0.48
9	Ca	Ca	46915	低	200	21.70	21.76	0.28
10	V	V	46917	低	200	48.10	48.10	0.0
11	Cr	Cr	46918	低	200	49.50	49.21	-0.59
12	Mn	Mn	46919	低	200	54.60	54.05	-1.0
13	Ba	Ba	46929	低	200	48.90	48.86	-0.082
14	Si	Si	46913	低	200	49.50	49.58	0.16
15	Ti	Ti	46916	低	200	47.50	47.48	-0.042
16	Cd	Cd	46927	高	200	20.20	20.23	0.15
17	Sb	Sb	46928	高	200	49.90	49.91	0.020

表 5.78 站点 4 AMMS-100 仪器 6 月正确度检查表（每半年）

站点名称	站点 4		仪器型号	AMMS-100			运维日期	2019.6.14
序号	元素名称	标准膜成分	标准膜编号	档位	运行时间 (s)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	Co	Co	46921	主	200	45.5	42.8	-5.9
2	Ni	Ni	46922	主	200	48.0	47.5	-1.0
3	Cu	Cu	46923	主	200	51.5	50.2	-2.5
4	Zn	ZnTe	46924	主	200	18.2	16.7	-8.2
5	As	GaAs	46925	主	200	12.1	10.8	-11
6	Pb	Pb	46932	主	200	52.0	50.1	-3.7
7	Fe	Fe	46920	主	200	53.3	51.6	-3.2
8	K	KI	46914	低	200	21.0	19.5	-7.1
9	Ca	CaF ₂	46915	低	200	21.7	19.3	-11
10	V	V	46917	低	200	48.1	48.9	1.7
11	Cr	Cr	46918	低	200	49.5	49.1	-0.81
12	Mn	Mn	46919	低	200	54.6	52.8	-3.3
13	Ba	BaF ₂	46929	低	200	48.9	48.1	-1.6
14	Al	Al	46912	低	200	56.8	57.3	0.88
15	Si	Si	46913	低	200	49.5	48.6	-1.8
16	Ti	Ti	46916	低	200	47.5	46.8	-1.5
17	Cd	Cd	46927	高	200	20.2	19.1	-5.4
18	Sb	Sb	46928	高	200	49.9	46.7	-6.4

表 5.79 站点 4 AMMS-100 仪器 12 月正确度检查表（每半年）

站点名称	站点 4		仪器型号	AMMS-100			运维日期	2019.11.20
序号	元素名称	标准膜成分	标准膜编号	档位	运行时间 (s)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	Co	Co	46921	主	200	45.5	44.8	-1.5
2	Ni	Ni	46922	主	200	48.0	47.8	-0.42
3	Cu	Cu	46923	主	200	51.5	50.6	-1.7
4	Zn	ZnTe	46924	主	200	18.2	15.8	-13
5	As	GaAs	46925	主	200	12.1	10.3	-15
6	Pb	Pb	46932	主	200	19.2	18.4	-4.2
7	Fe	Fe	46920	主	200	53.3	52.5	-1.5
8	K	KI	46914	低	200	21.0	18.2	-13
9	Ca	CaF ₂	46915	低	200	21.7	20.5	-5.5
10	V	V	46917	低	200	48.1	46.8	-2.7
11	Cr	Cr	46918	低	200	49.5	47.5	-4.0
12	Mn	Mn	46919	低	200	54.6	51.5	-5.7
13	Ba	BaF ₂	46929	低	200	48.9	47.7	-2.5
14	Al	Al	46912	低	200	56.8	55.1	-3.0
15	Si	Si	46913	低	200	49.5	46.8	-5.5
16	Ti	Ti	46916	低	200	47.5	46.7	-1.7
17	Cd	Cd	46927	高	200	20.2	18.5	-8.4
18	Sb	Sb	46928	高	200	49.9	44.7	-10

表 5.80 站点 5 AMMS-100 仪器 6 月正确度检查表（每半年）

站点名称	站点 5		仪器型号	AMMS-100			运维日期	2019.6.25
序号	元素名称	标准膜成分	标准膜编号	档位	运行时间 (s)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	Co	Co	46921	主	200	45.50	45.50	0.0
2	Ni	Ni	46922	主	200	48.00	48.00	0.0
3	Cu	Cu	46923	主	200	51.50	51.09	-0.80
4	Zn	ZnTe	46924	主	200	18.20	18.16	-0.22
5	As	GaAs	46925	主	200	12.10	12.19	0.74
6	Pb	Pb	46932	主	200	52.00	52.28	0.54
7	Fe	Fe	46920	主	200	53.30	53.30	0.0
8	K	KI	46914	低	200	21.00	21.03	0.14
9	Ca	CaF ₂	46915	低	200	21.70	21.27	-2.0
10	V	V	46917	低	200	48.10	48.09	-0.021
11	Cr	Cr	46918	低	200	49.50	49.74	0.48
12	Mn	Mn	46919	低	200	54.60	54.59	-0.018
13	Ba	BaF ₂	46929	低	200	48.90	48.61	-0.59
14	Al	Al	46912	低	200	56.80	56.33	-0.83
15	Si	Si	46913	低	200	49.50	48.25	-2.5
15	Ti	Ti	46916	低	200	47.50	47.54	0.084
17	Cd	Cd	46927	高	200	20.20	20.44	1.2
18	Sb	Sb	46928	高	200	49.90	48.74	-2.3

表 5.81 站点 5 AMMS-100 仪器 12 月正确度检查表（每半年）

站点名称	站点 5		仪器型号	AMMS-100			运维日期	2019.12.12
序号	元素名称	标准膜成分	标准膜编号	档位	运行时间 (s)	理论值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	相对误差 (%)
1	Co	Co	46921	主	200	45.50	45.39	-0.24
2	Ni	Ni	46922	主	200	48.00	47.76	-0.50
3	Cu	Cu	46923	主	200	51.50	51.29	-0.41
4	Zn	ZnTe	46924	主	200	18.20	18.04	-0.88
5	As	GaAs	46925	主	200	12.10	12.23	1.1
6	Pb	Pb	46932	主	200	52.00	52.40	0.77
7	Fe	Fe	46920	主	200	53.30	52.36	-1.8
8	K	KI	46914	低	200	21.00	20.96	-0.19
9	Ca	CaF ₂	46915	低	200	21.70	21.54	-0.74
10	V	V	46917	低	200	48.10	47.90	-0.42
11	Cr	Cr	46918	低	200	49.50	49.43	-0.14
12	Mn	Mn	46919	低	200	54.60	54.22	-0.70
13	Ba	BaF ₂	46929	低	200	48.90	48.55	-0.72
14	Al	Al	46912	低	200	56.80	52.68	-7.3
15	Si	Si	46913	低	200	49.50	48.37	-2.3
16	Ti	Ti	46916	低	200	47.50	46.62	-1.9
17	Cd	Cd	46927	高	200	20.20	19.98	-1.1
18	Sb	Sb	46928	高	200	49.90	48.91	-2.0

表 5.82 无机元素正确度检查汇总表

序号	目标元素	相对误差范围 (%)
1	K	-13~3.3
2	Ca	-11~1.4
3	V	-2.7~1.7
4	Cr	-4.0~0.48
5	Mn	-5.7~0.0090
6	Co	-5.9~0.094
7	Ni	-1.8~1.1
8	Cu	-2.5~0.17
9	Zn	-13.2~1.2
10	As	-15~7.4
11	Cd	-8.4~1.2
12	Sn	-0.040~1.3
13	Sb	-10~0.44
14	Ba	-2.5~0.57
15	Pb	-4.2~1.5
16	Al	-7.3~0.88
17	Si	-5.5~0.16
18	Ti	-1.9~0.32
19	Fe	-3.2~0.22

注：因前期未做规定，因此未测定 Cl 标准膜正确度。

由上述结果可知，汇总统计得到各元素在不同站点的相对误差范围（如表 5.82），其中 K、Ca、Zn、As、Sb 元素的相对误差在-15%~10%范围内，其余元素相对误差均在±10%范围内。本标准规定每半年进行 1 次 XRF 正确度（全部目标元素）的检查，XRF 正确度检查可选在更换纸带时进行。

本标准规定每年至少使用标准膜对全部目标元素进行 1 次正确度检查，至少 70%的目标元素实测值与理论值的相对误差应在±10%范围内，否则应及时重新制作光谱测量文件。

5.8.1.6 湿度传感器检查

通过动态加热器使环境湿度保持在一定的范围内，保证湿度传感器监测的准确性，开展湿度传感器检查实验，于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 6 个自动监测站点，开展（AMMS-100 和 XHAM-2000A）仪器的湿度检查实验，每半年使用经过计量检定合格的 1 级标准湿度计对仪器的湿度传感器性能进行检查，测量结果见表 5.83~表 5.87：

表 5.83 站点 1 AMMS-100 仪器湿度检查表（每半年）

日期	湿度计型号	仪器显示湿度 (%)	实测湿度 (%)	误差 (%)
2019.01.13	LTP-03	29.1	30.1	-1.1
2019.06.21	LTP-03	17.6	18.9	-1.3
2019.12.26	LTP-03	44.6	45.8	-1.2
误差范围 (%)		-1.3~-1.1		

表 5.84 站点 2 AMMS-100 仪器湿度检查表（每半年）

日期	湿度计型号	仪器显示湿度 (%)	实测湿度 (%)	误差 (%)
2019.6.3	SPORTSTAR	35.8	32.0	3.8
2019.10.3	Kestrel-5500	21.7	22.2	-0.5
误差范围 (%)		-0.5~3.8		

表 5.85 站点 3 AMMS-100 仪器湿度检查表（每半年）

日期	湿度计型号	仪器显示湿度 (%)	实测湿度 (%)	误差 (%)
2019.06.20	SPORTSTAR	48.20	48.00	0.20
2019.12.13	Kestrel-5500	23.25	23.10	0.15
湿度误差范围 (%)		0.15~0.20		

表 5.86 站点 4 AMMS-100 仪器湿度检查表（每半年）

日期	湿度计型号	仪器显示湿度 (%)	实测湿度 (%)	误差 (%)
2019.06.30	VICTOR231	19.88	19.90	-0.02
2019.12.31	VICTOR231	2.80	3.20	-0.40
误差范围 (%)		-0.02~0.40		

表 5.87 站点 5 XHAM-2000A 仪器湿度检查表（每半年）

日期	湿度计型号	仪器显示湿度 (%)	实测湿度 (%)	误差 (%)
2019.01.28	LTP-03	31.0	32.4	-1.4
2019.06.26	LTP-03	40.3	42.6	-2.3
2019.12.28	LTP-03	14.6	15.1	-0.5
误差范围 (%)		-2.3~-0.5		

表 5.88 无机元素仪器湿度检查汇总表（每半年）

序号	站点	日期	监测仪器型号	湿度计型号	误差 (%)
1	站点 1	2019.01~ 2019.12	AMMS-100	LTP-03	-1.3~-1.1
2	站点 2	2019.06~ 2019.10	AMMS-100	SPORTSTAR/Kestrel- 5500	-0.5~3.8
3	站点 3	2019.06~ 2019.12	AMMS-100	SPORTSTAR/Kestrel- 5500	0.15~0.20
4	站点 4	2019.06~ 2020.12	AMMS-100	VICTOR231	-0.02~0.40
5	站点 5	2019.01~ 2019.12	XHAM-2000A	LTP-03	-2.3~-0.5

由实验结果可知（表 5.88），对于 2 种型号 5 个站点无机元素连续自动监测仪，连续半年以上的逐月湿度检查实验表明，实测湿度与仪器显示湿度误差均能保持在±4%范围内。

本标准规定每半年至少对仪器进行 1 次湿度传感器检查，使用经过计量检定合格的 1 级标准湿度计对仪器环境湿度进行测量，仪器显示的环境湿度值与实测的环境湿度的误差

应在±4%范围内，否则应及时对仪器的环境湿度示值进行校准。

5.8.1.7 纸带空白检查

纸带的本底浓度对监测结果有影响，更换纸带后需开展纸带空白检查。开展空白检查实验，于2019年1月~2020年1月期间，选取共计4个自动监测站点，开展（AMMS-100仪器和XHAM-2000A仪器）纸带的空白检查实验，测量结果见表5.89~表5.92：

表 5.89 站点 1 AMMS-100 仪器纸带空白检查结果

检查日期		2019.1.21	2019.4.29	2019.6.30	2019.9.19	2019.11.28
档位	测量元素	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
主	Co	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Ni	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Cu	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Zn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	As	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Pb	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Fe	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
低	K	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Ca	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Mn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Ba	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Si	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
高	Ti	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Cd	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Sn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Sb	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
低于仪器检出限的元素比例 (%)		100	100	100	100	100
低于仪器测定下限的元素比例 (%)		100	100	100	100	100

表 5.90 站点 2 AMMS-100 仪器纸带空白检查结果

检查日期		2019.2.12	2019.5.12	2019.8.19	2019.11.7	2020.1.2
档位	测量元素	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
主	Co	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Ni	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Cu	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Zn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	As	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Pb	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Fe	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

检查日期		2019.2.12	2019.5.12	2019.8.19	2019.11.7	2020.1.2
档位	测量元素	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
低	K	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Ca	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Mn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Ba	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Si	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
高	Ti	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Cd	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Sn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
高	Sb	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	低于仪器检出限的元素比例 (%)	100	100	100	100	100
低于仪器测定下限的元素比例 (%)		100	100	100	100	100

表 5.91 站点 3 AMMS-100 仪器纸带空白检查结果

检查日期		2019.1.25	2019.3.6	2019.5.4	2019.7.8	2019.9.11
档位	测量元素	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
主	Co	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Ni	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Cu	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Zn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	As	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Pb	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Fe	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
低	K	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Ca	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Mn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Ba	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Si	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
高	Ti	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Cd	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Sn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
高	Sb	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	低于仪器检出限的元素比例 (%)	100	100	100	100	100
低于仪器测定下限的元素比例 (%)		100	100	100	100	100

表 5.92 站点 4 XHAM-2000A 仪器纸带空白检查结果

检查日期		2019.6.28	2019.7.30	2019.8.27	2019.9.22	2019.10.18	2019.11.18
档位	测量元素	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
主	Co	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	Ni	0.00042	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	Cu	0.00043	0.00007	0.00000	0.00000	0.00000	0.00004
	Zn	0.00039	0.00007	0.00007	0.00000	0.00000	0.00000
	As	0.00000	0.00025	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	Pb	0.00014	0.00040	0.00014	0.00000	0.00000	0.00000
	Fe	0.00016	0.00002	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
低	K	0.00004	0.00003	0.00027	0.00019	0.00005	0.00003
	Ca	0.00005	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	V	0.00064	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	Cr	0.00003	0.00005	0.00013	0.00031	0.00000	0.00002
	Mn	0.00029	0.00008	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	Ba	0.00000	0.00000	0.00000	0.00026	0.00011	0.00000
	Si	0.00000	0.00007	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
高	Ti	0.00048	0.00000	0.00022	0.00000	0.00014	0.00000
	Cd	0.00006	0.00005	0.00008	0.00050	0.00019	0.00000
	Sn	0.00000	0.00000	0.00016	0.00000	0.00027	0.00000
	Sb	0.00012	0.00000	0.00018	0.00089	0.00030	0.00006
低于仪器检出限的元素比例 (%)		100	100	100	100	100	100
低于仪器测定下限的元素比例 (%)		100	100	100	100	100	100

表 5.93 无机元素纸带空白检查汇总结果

序号	站点	日期	监测仪器型号	低于仪器检出限的元素比例 (%)	低于仪器测定下限的元素比例 (%)
1	站点 1	2019.01~ 2019.11	AMMS-100	100	100
2	站点 2	2019.02~ 2020.01	AMMS-100	100	100
3	站点 3	2019.01~ 2019.09	AMMS-100	100	100
4	站点 4	2019.06~ 2019.11	XHAM-2000A	100	100

由实验结果可知（表 5.93），对于 2 种型号 4 个站点无机元素连续自动监测仪，连续半年以上的纸带空白检查实验表明，除了本标准规定的 20 种元素中的 Al 和 Cl 元素未进行测定，其他 20 种同元素空白检查结果均低于本标准规定的仪器检出限和仪器测定下限。

本标准规定每次更换纸带后需进行空白检查，要求至少 70% 的目标元素空白检查结果应小于等于仪器检出限，所有目标元素的空白值应小于等于仪器测定下限，否则应及时更换纸带，至空白满足要求。

5.8.1.8 元素特征 X 射线能量检查

为确保测试的准确性，需定期进行元素特征 X 射线能量检查。测试时间为 3 个月，针对 6 台仪器每 5 天进行元素特征 X 射线能量测试，且不对仪器进行任何校正，查看 3 个月内特征能量的相对误差情况，综合仪器的拐点情况确定刻度校准的周期，结果见表 5.94~5.98。

表 5.94 1#型号仪器元素特征 X 射线能量质控周期结果汇总

元素	锰 (Mn)		
天数	能量实测值 (keV)	能量理论值 (keV)	相对误差 (%)
1	5.899	5.897	0.034
5	5.899	5.897	0.034
10	5.899	5.897	0.034
15	5.899	5.897	0.034
20	5.875	5.897	-0.37
25	5.889	5.897	-0.14
30	5.906	5.897	0.15
35	5.912	5.897	0.25
40	5.881	5.897	-0.27
45	5.899	5.897	0.034
50	5.909	5.897	0.20
55	5.899	5.897	0.034
60	5.908	5.897	0.19
65	5.922	5.897	0.42
70	5.912	5.897	0.25
75	5.875	5.897	-0.37
80	5.892	5.897	-0.085
85	5.869	5.897	-0.47
90	5.918	5.897	0.36

表 5.95 2#型号仪器元素特征 X 射线能量质控周期结果汇总

元素	锰 (Mn)		
天数	能量实测值 (keV)	能量理论值 (keV)	相对误差 (%)
1	5.884	5.897	-0.22
5	5.890	5.897	-0.12
10	5.908	5.897	0.19
15	5.873	5.897	-0.41
20	5.889	5.897	-0.14
25	5.904	5.897	0.12
30	5.873	5.897	-0.41
35	5.878	5.897	-0.32
40	5.870	5.897	-0.46
45	5.897	5.897	0.00
50	5.896	5.897	-0.017
55	5.892	5.897	-0.085
60	5.895	5.897	-0.034
65	5.871	5.897	-0.44
70	5.892	5.897	-0.085
75	5.901	5.897	0.068
80	5.886	5.897	-0.19
85	5.877	5.897	-0.34
90	5.896	5.897	-0.017

表 5.96 3#型号仪器元素特征 X 射线能量质控周期结果汇总

元素	铬 (Cr)		
天数	能量实测值 (eV)	能量理论值 (eV)	相对误差 (%)
1	5412.151	5412.000	0.0028
5	5412.005	5412.000	0.000092
10	5411.991	5412.000	-0.00017
15	5411.995	5412.000	-0.000092
20	5412.000	5412.000	0.00
25	5412.009	5412.000	0.00017
30	5412.010	5412.000	0.00018
35	5412.002	5412.000	0.000037
40	5412.003	5412.000	0.000055
45	5412.007	5412.000	0.00013
50	5411.996	5412.000	-0.000074
55	5411.994	5412.000	-0.00011
60	5411.993	5412.000	-0.00013
65	5411.999	5412.000	-0.000018
70	5412.008	5412.000	0.00015
75	5412.009	5412.000	0.00017
80	5411.991	5412.000	-0.00017
85	5412.010	5412.000	0.00018
90	5411.992	5412.000	-0.00015
元素	铌 (Nb)		
天数	能量实测值 (eV)	能量理论值 (eV)	相对误差 (%)
1	16583.568	16584	-0.0026
5	16583.704	16584	-0.0018
10	16583.797	16584	-0.0012
15	16583.754	16584	-0.0015
20	16583.810	16584	-0.0011
25	16584.141	16584	0.00085
30	16584.099	16584	0.00060
35	16583.874	16584	-0.00076
40	16583.896	16584	-0.00063
45	16584.890	16584	0.0054
50	16584.601	16584	0.0036
55	16584.874	16584	0.0053
60	16584.903	16584	0.0054
65	16584.852	16584	0.0051
70	16585.218	16584	0.0073
75	16585.293	16584	0.0078
80	16585.069	16584	0.0064
85	16585.536	16584	0.0093
90	16585.347	16584	0.0081

表 5.97 4#型号仪器元素特征 X 射线能量质控周期结果汇总

元素	铬 (Cr)		
天数	能量实测值 (eV)	能量理论值 (eV)	相对误差 (%)
1	5412.151	5412.000	0.0028
5	5411.995	5412.000	-0.000092
10	5412.002	5412.000	0.000037
15	5412.004	5412.000	0.000074
20	5411.999	5412.000	-0.000018
25	5411.998	5412.000	-0.000037
30	5412.008	5412.000	0.00015
35	5411.998	5412.000	-0.000037
40	5411.998	5412.000	-0.000037
45	5412.001	5412.000	0.000018
50	5412.008	5412.000	0.00015

55	5411.995	5412.000	-0.000092
60	5412.001	5412.000	0.000018
65	5412.010	5412.000	0.00018
70	5412.008	5412.000	0.00015
75	5412.005	5412.000	0.000092
80	5411.991	5412.000	-0.00017
85	5411.990	5412.000	-0.00018
90	5411.995	5412.000	-0.000092
元素	铌 (Nb)		
天数	能量实测值 (eV)	能量理论值 (eV)	相对误差 (%)
1	16585.007	16584	0.0061
5	16584.084	16584	0.00051
10	16584.093	16584	0.00056
15	16583.816	16584	-0.0011
20	16583.925	16584	-0.00045
25	16584.130	16584	0.00078
30	16583.846	16584	-0.00093
35	16584.039	16584	0.00024
40	16584.184	16584	0.0011
45	16583.973	16584	-0.00016
50	16584.103	16584	0.00062
55	16583.962	16584	-0.00023
60	16583.802	16584	-0.0012
65	16583.952	16584	-0.00029
70	16583.899	16584	-0.00061
75	16583.969	16584	-0.00019
80	16583.976	16584	-0.00014
85	16584.116	16584	0.00070
90	16583.976	16584	-0.00014

表 5.98 5#型号仪器元素特征 X 射线能量质控周期结果汇总

元素	铜 (Cu)		
天数	能量实测值 (eV)	能量理论值 (eV)	相对误差 (%)
1	8.0399	8.0400	-0.0012
5	8.0400	8.0400	0.0000
10	8.0401	8.0400	0.0012
15	8.0400	8.0400	0.0000
20	8.0406	8.0400	0.0075
25	8.0407	8.0400	0.0087
30	8.0401	8.0400	0.0012
35	8.0405	8.0400	0.0062
40	8.0408	8.0400	0.010
45	8.0407	8.0400	0.0087
50	8.0404	8.0400	0.0050
55	8.0407	8.0400	0.0087
60	8.0412	8.0400	0.015
65	8.0401	8.0400	0.0012
70	8.0401	8.0400	0.0012
75	8.0412	8.0400	0.015
80	8.0412	8.0400	0.015
85	8.0408	8.0400	0.010
90	8.0410	8.0400	0.012
元素	铝 (Al)		
天数	能量实测值 (eV)	能量理论值 (eV)	相对误差 (%)
1	1.4857	1.4800	0.39
5	1.4855	1.4800	0.37
10	1.4852	1.4800	0.35
15	1.4852	1.4800	0.35
20	1.4858	1.4800	0.39

25	1.4862	1.4800	0.42
30	1.4860	1.4800	0.41
35	1.4884	1.4800	0.57
40	1.4856	1.4800	0.38
45	1.4858	1.4800	0.39
50	1.4858	1.4800	0.39
55	1.4859	1.4800	0.40
60	1.4853	1.4800	0.36
65	1.4852	1.4800	0.35
70	1.4852	1.4800	0.35
75	1.4853	1.4800	0.36
80	1.4853	1.4800	0.36
85	1.4852	1.4800	0.35
90	1.4850	1.4800	0.34

表 5.99 6#型号仪器元素特征 X 射线能量质控周期结果汇总

元素 天数	铬 (Cr)		
	能量实测值 (keV)	能量理论值 (keV)	相对误差 (%)
1	5410.360	5412.000	-0.030
5	5410.583	5412.000	-0.026
10	5411.780	5412.000	-0.0041
15	5410.585	5412.000	-0.026
20	5411.643	5412.000	-0.0066
25	5411.345	5412.000	-0.012
30	5410.710	5412.000	-0.024
35	5411.105	5412.000	-0.017
40	5411.165	5412.000	-0.015
45	5412.931	5412.000	0.017
50	5412.835	5412.000	0.015
55	5412.434	5412.000	0.0080
60	5412.402	5412.000	0.0074
65	5413.040	5412.000	0.019
70	5411.308	5412.000	-0.013
75	5412.698	5412.000	0.013
80	5412.935	5412.000	0.017
85	5411.859	5412.000	-0.0026
90	5411.931	5412.000	-0.0013

结果表明，6 台仪器 90 天内的特征能量相对误差在 $\pm 0.5\%$ 范围内。本标准规定每季度至少对仪器进行 1 次（测试 1 天）元素特征 X 射线能量检查，元素种类自定，元素特征 X 射线能量相对误差应在 $\pm 0.5\%$ 范围内，否则应及时进行能量校准。若仪器具有自动能量校准功能，则检查仪器校准记录；若仪器不具有自动校准功能，则需手动测量检查。

5.8.1.9 数据一致性检查

为了保证数据采集仪记录数据和仪器显示或存储的监测结果一致。当存在明显偏差时，需要检查仪器和数据采集仪参数设置是否正常。于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 3 个自动监测站点开展仪器的数据一致性检查实验，每半年对平台数据与仪器数据进行检查，其中抽取了 Ca 元素的监测数据进行一致性检查，结果见表 5.100~表 5.102:

表 5.100 站点 1 AMMS-100 仪器数据一致性检查表（每半年）

日期	仪器显示结果（仪器示值） (ng/m ³)	实测结果（数采仪示值） (ng/m ³)	误差 (ng/m ³)
2019.1.10 13:00	179.05	179.05	0.00
2019.2.11 15:00	131.48	131.48	0.00
2019.3.15 15:00	324.46	324.46	0.00
2019.4.13 11:00	215.68	215.68	0.00
2019.5.23 10:00	1517.24	1517.24	0.00
2019.6.21 17:00	607.44	607.44	0.00
2019.7.19 13:00	11111.20	11111.20	0.00
2019.8.21 16:00	271.74	271.74	0.00
2019.9.27 15:00	190.90	190.90	0.00
2019.10.20 9:00	248.95	248.95	0.00
2019.11.20 12:00	911.29	911.29	0.00
2019.12.29 19:00	371.55	371.55	0.00
2020.1.17 18:00	144.00	144.00	0.00

表 5.101 站点 2 AMMS-100 仪器数据一致性检查表（每半年）

日期	仪器显示结果（仪器示值） (ng/m ³)	实测结果（数采仪示值） (ng/m ³)	误差 (ng/m ³)
2019.1.10 21:00	363.39	363.39	0.00
2019.2.12 1:00	399.47	399.47	0.00
2019.3.17 6:00	1914.02	1914.02	0.00
2019.4.7 2:00	1814.69	1814.69	0.00
2019.5.13 21:00	185.26	185.26	0.00
2019.6.9 6:00	417.72	417.72	0.00
2019.7.17 20:00	174.94	174.94	0.00
2019.8.15 5:00	569.86	569.86	0.00
2019.9.11 2:00	307.63	307.63	0.00
2019.10.21 22:00	1068.66	1068.66	0.00
2019.11.23 11:00	753.07	753.07	0.00
2019.12.26 21:00	453.84	453.84	0.00
2020.1.16 7:00	173.81	173.81	0.00

表 5.102 站点 3 AMMS-100 仪器数据一致性检查表（每半年）

日期	仪器显示结果（仪器示值） (ng/m ³)	实测结果（数采仪示值） (ng/m ³)	误差 (ng/m ³)
2019.1.15 5:00:00	1626.39	1626.39	0.00
2019.2.20 10:00:00	771.84	771.84	0.00
2019.3.18 20:00:00	2252.15	2252.15	0.00
2019.4.20 4:00:00	1416.92	1416.92	0.00
2019.5.7 8:00:00	1632.65	1632.65	0.00
2019.6.9 19:00:00	2698.47	2698.47	0.00
2019.7.16 15:00:00	432.47	432.47	0.00
2019.8.21 18:00:00	383.18	383.18	0.00
2019.9.11 13:00:00	110.87	110.87	0.00
2019.10.18 2:00:00	427.66	427.66	0.00
2019.11.13 15:00:00	1323.85	1323.85	0.00
2019.12.13 23:00:00	502.96	502.96	0.00
2020.1.11 23:00:00	304.05	304.05	0.00

表 5.103 无机元素数据一致性汇总表（每半年）

序号	站点	日期	仪器型号	仪器显示结果 (仪器示值) (ng/m ³)	实测结果 (数采仪示值) (ng/m ³)	误差 (ng/m ³)
1	站点 1	2019.1~ 2020.1	AMMS-100	131.48~11111.20	131.48~ 11111.20	0.00
2	站点 2	2019.1~ 2020.1	AMMS-100	173.81~1914.02	173.81~1914.02	0.00
3	站点 3	2019.1~ 2020.1	AMMS-100	110.87~2698.47	110.87~2698.47	0.00

由实验结果可知（表 5.103），对于 3 个站点无机元素连续自动监测仪，连续半年以上的逐月数据检查实验表明，实测结果（数采仪示值）与仪器显示结果（仪器示值）误差均为 0.00 ng/m³。

本标准规定每半年至少对仪器进行 1 次数据一致性检查。数据采集仪记录的数据与仪器显示和存储的数据应一致。当存在明显差别时，应检查仪器和数据采集仪的参数设置是否正常。每次更换仪器后均应进行数据一致性检查。

5.8.2 量值溯源和传递要求

用于量值传递的计量器具，如流量计、温度计、气压计、湿度计等，应按计量检定规程的要求进行周期性检定。用于量值传递的标准膜应可溯源至我国计量机构或国际权威计量机构（如 NIST 等）。

5.9 数据有效性判断

参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中第七部分“数据有效性判断”内容，本标准对数据有效性判断要求如下：

- a) 仪器正常运行时的所有监测数据均为有效数据，应全部参与统计；
- b) 对仪器进行检查、校准、维护保养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) 低浓度环境条件下仪器正常运行出现的零值或负值应标记为未检出，不参与统计；在仪器故障、运行不稳定或其他监测质量不受控的情况下出现的零值或负值为无效数据，不参与统计；低浓度环境条件下，如 1 h 采样多种无机元素监测结果均低于方法检出限，则采样时长可延长至 2 h；
- d) 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。

6 与开题报告的差异说明

根据征求意见技术审查会时专家意见标准名称修改为：环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测技术规范。

7 标准征求意见稿技术审查情况

2021年12月10日，由生态环境部生态环境监测司主持召开《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规范》等3项标准征求意见稿技术审查会，专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、标准名称建议修改为：环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中无机元素连续自动监测技术规范；

2、目标元素中建议删除汞和氯；

3、低浓度环境条件下，仪器正常运行时出现的零值或负值应标记为未检出，不参与结果统计；

4、注意与相关标准的衔接；

5、按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组已按标准征求意见稿技术审查时提出的修改意见和建议进行修改完善。

8 标准实施建议

通过手工及自动监测数据的相关性分析可知，两种监测手段获得的监测结果有较好的相关性，但因为两种手段在样品采集的体积、时长、前处理方式上存在差异，导致监测结果的绝对值有一定的偏差，低浓度时间段尤其明显，属于正常现象。建议相关数据运用中考虑该客观情况，灵活运用监测数据。

9 参考文献

- [1] 李书鼎, 李雪莲. 土壤植物系统重金属长期行为的研究[J]. 环境科学学报, 2000,20(1):76-80.
- [2] 庄树宏, 王克明. 城市大气重金属(Pb、Cd、Cu、Zn)污染及其在植物中的富集[J]. 烟台大学学报, 自然科学与工程版, 2000,13(1):31-37.
- [3] CHAPMAN R S, WATKINSON W P, DREHER K L, et al. Ambient particulate matter and respiratory and cardiovascular illness in adults: particle-borne transition metals and the heart-lung axis[J]. *Environmental toxicology and pharmacology*, 1997,4(3-4):331-338.
- [4] JOZEF M P, ELISABETH G P, WENCHE A. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium[J]. *Atmospheric environment*, 2009,43:117-127.
- [5] 高衍新, 隋少峰, 孔凡玲, 等. 济南市主城区大气 PM_{2.5} 中重金属污染特征及评价[J]. 环境与职业医学, 2019,36(11):1042-1048.
- [6] 李晓宝, 赵红, 曾波, 等. 高速公路 PM_{2.5} 中重金属季节变化特征及健康风险评估[J]. 生态环境学报, 2020,29(04):827-833.
- [7] 张启钧, 吴琳, 方小珍, 等. 天津典型道路环境 PM_{2.5} 中重金属的粒径分布及健康风险评价[J]. 环境污染与防治, 2019,41(10):1202-1206.
- [8] 王荀, 李斌, 徐新云, 等. 深圳某区 PM_{2.5} 金属元素污染特征及致癌和非致癌风险评价[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2019,1(06):436-439.
- [9] 罗燃燃, 戴海夏, 张蕴晖, 等. 上海郊区家庭妇女 PM_{2.5} 重金属组分暴露水平、来源与健康风险[J]. 环境科学, 2019,40(12):5224-5233.
- [10] VASCONCELOS M T S D, TAVARES H M F. Atmospheric metal pollution (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in Oporto city derived from results for low-volume aerosol samplers and for the moss sphagnum auriculatum bioindicator[J]. *Science of the total environment*, 1997,212(1):11-20.
- [11] HELBLE J J, MOJTAHEDI W, LYRÄNEN J, et al. Trace element partitioning during coal gasification[J]. *Fuel*, 1996,75(8):931-939.
- [12] SHOTYK W, WEISS D, KRAMERS J D, et al. Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 ¹⁴C yr BP[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2001,65(14): 2337-2360.
- [13] PIO C A, RAMOS M M, DUARTE A C. Atmospheric aerosol and soiling of external surfaces in an urban environment[J]. *Atmospheric environment*, 1998,32(11):1979-1989.
- [14] YATIN M, TUNCEL S, ARAS N K, et al. Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey: 1. factors affecting chemical composition of fine particles[J]. *Atmospheric environment*, 2000,34(8):1305-1318.
- [15] GAO Y, NELSON B E D, FIELDA M P, et al. Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary[J]. *Atmospheric*

- environment, 2002,36(6):1077-1086.
- [16] 刀谔, 李健军, 唐桂刚, 等. 国家大气颗粒物组分监测网的设计发展展望[J]. 中国环境监测, 2019,35(6):14-27.
- [17] 郑灿利. 贵阳市大气细颗粒物(PM_{2.5})中铂族及重金属元素含量特征与来源研究[D]. 贵州: 贵州师范大学, 2020.
- [18] 李斌, 董静. 日照 2016-2017 年 PM_{2.5} 时空分布特征[J]. 资源节约与环保, 2019(09):146-148.
- [19] 徐青. 上海市浦东新区大气细颗粒物中重金属污染特征及来源解析[J]. 环境监控与预警, 2020,12 (01):44-51.
- [20] 陈耿, 常运华, 曹芳, 等. 上海城乡细颗粒物中碳质、无机和重金属的全组分特征及来源分析[J]. 科学技术与工程, 2020,20(29):12218-12225.
- [21] 陆喜红, 任兰, 吴丽娟. 南京市大气 PM_{2.5} 中重金属分布特征及化学形态分析[J]. 环境监控与预警, 2019,11(01):40-44.
- [22] YUANYUAN N, FANG W, SONGMIN L, et al. Source analysis of heavy metal elements of PM_{2.5} in canteen in a university in winter[J/OL]. Atmospheric environment, 2021,244. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117879>
- [23] 张莹, 陈风格, 何燕, 等. 华北某市 PM_{2.5} 成分的季节变化特征[J]. 环境卫生学杂志, 2020,10(03):277-283.
- [24] 杨帆, 徐建平, 翁祖峰, 等. 区域大气细颗粒物化学组分及来源年变化趋势[J]. 环境监控与预警, 2020, 12(06):7-11.
- [25] 王瑜婷. 武汉市大气细颗粒物化学组成及源解析研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- [26] CHOW J C, WATSON J G, FUJITA E M, et al. Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California air quality study [J]. Atmospheric Environment, 1994,28(12):2061-2080.
- [27] ZHANG R, WANG G, GUO S, et al. Formation of urban fine particulate matter[J]. Chemical reviews, 2015,115(10):3803-3855.
- [28] CAO C, JIANG W, WANG B, et al. Inhalable microorganisms in Beijing's PM_{2.5} and PM₁₀ pollutants during a severe smog event[J]. Environmental science & technology, 2014,48(3):1499-1507.
- [29] SHAO L, HU Y, SHEN R, et al. Seasonal variation of particle-induced oxidative potential of airborne particulate matter in Beijing[J]. Science of the total environment, 2017,579:1152-1160.
- [30] KOUICHI T, KAZUHIKO N. X-ray spectrometry[J]. Analytical chemistry, 2010,82(12):4950-4987.
- [31] 叶华俊, 郭生良, 姜雪娇, 等. 基于 XRF 技术的大气重金属在线分析仪的研制[J]. 仪器仪表学报, 2012,33(5):1161-1166.
- [32] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气质量标准: GB 3095-2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [33] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气质量指数 (AQI) 技术规定 (试行): HJ 633-

- 2012[J]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [34] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统技术要求及检测方法: HJ 653-2013[J]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [35] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统技术要求及检测方法: HJ 654-2013[J]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [36] 国家环境保护部环境监测司和科技标准司. 环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 自动监测系统运行和质控技术规范: HJ 817-2018[J]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [37] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行和质控技术规范: HJ 818-2018[J]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [38] 国家环境保护局科技标准司. 环境空气质量标准: GB 3095-1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [39] 国家环境保护局科技标准司. 大气污染物综合排放标准: GB 16297-1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [40] 国家环境保护部科技标准司. 生活垃圾焚烧污染控制标准: GB 18485-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [41] 国家环境保护局科技标准司. 危险废物焚烧污染控制标准: GB 18484-2001[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.
- [42] 国家环境保护局科技标准司. 工业炉窑大气污染物排放标准: GB 9078-1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [43] 国家环境保护部科技标准司. 平板玻璃工业大气污染物排放标准: GB 26453-2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [44] 国家环境保护部环境监测司和科技标准司. 环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法: HJ 829-2017[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [45] 国家环境保护部科技标准司. 空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法: HJ 657-2013[J]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [46] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统安装和验收技术规范: HJ 655-2013[J]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [47] 胡少成, 王雷, 王超刚, 等. 大气重金属在线分析的研究进展. 第六届中国在线分析仪应用及发展国际论坛暨展览会[C]. 2013:52-59.
- [48] 尹婷, 胡世祥, 姜雪娇, 等. 基于 X 射线荧光分析原理的大气重金属在线分析仪的维护与质控[J]. 中国环境监测, 2017,33(05):75-80.
- [49] 岳玎利, 周炎, 钟流举, 等. 大气颗粒物理化特性在线监测技术[J]. 环境科学与技术, 2014,37(05):64-69.
- [50] 黄正旭, 李澎, 李磊, 等. 单颗粒气溶胶质谱仪研究进展[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2011,17(04):562-566.
- [51] 雷建容, 云龙, 苏翠平, 等. 深圳城市大气 PM_{2.5} 中金属元素的在线测量与来源特征[J]. 环境科学学报, 2019,39(01):80-85.
- [52] 余家燕, 刘芮伶, 翟崇治, 等. 重庆城区 PM_{2.5} 中金属浓度及其来源[J]. 中国环境监测,

- 2014,30(3):38-42.
- [53] 韩林洁, 黄俊, 韩新宇, 等. 昆明市典型干季大气 PM_{2.5} 中重金属污染特征与来源研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2019,44(02):99-110.
- [54] 栾旭东, 张苏伟, 苏琪, 等. 大气重金属在线分析仪的性能及应用[J]. 现代科学仪器, 2013(01):7-10.
- [55] 周敏. 上海大气 PM_{2.5} 来源解析对比: 基于在线数据运用 3 种受体模型[J]. 环境科学, 2020,41(5):1997-2005.
- [56] 张晓茹, 孔少飞, 银燕, 等. 亚青会期间南京大气 PM_{2.5} 中重金属来源及风险[J]. 中国环境科学, 2016,36(01):1-11.
- [57] 游芳, 甘定宇, 许云海, 等. 南方某铅锌锰冶炼区周边大气降尘重金属污染水平及风险评估[J]. 环境污染与防治, 2019,41(12):1444-1450.
- [58] 薛宁, 范晓丽, 闫永建. 钴及其化合物在职业暴露中的致敏作用[J]. 预防医学论坛, 2018,24(02):154-156.
- [59] 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 等. 北京冬季 PM_{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析[J]. 环境科学, 2017,38(3):876-883.
- [60] 刘军, 陆晓波, 陈新星, 等. 南京市城区 PM_{2.5} 中化学组分演变特征[J]. 环境监控与预警, 2020,12(04):40-44.
- [61] 杨旗. 民用煤燃烧排放细颗粒物的理化特征[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2020.
- [62] 沈建东, 周玉强, 王蕴赟, 等. 杭州市西湖景区 PM_{2.5} 中重金属来源及健康风险评估[J]. 环境污染与防治, 2020,42(02):199-203.
- [63] 李风华, 吴琳, 张静, 等. 典型道路路边空气颗粒物及无机元素特征分析[J]. 中国环境科学, 2017,37(07):2460-2469.
- [64] 王廷涛, 郭贝, 孙光, 等. 含钡废渣固化稳定化技术应用研究[J]. 中国环保产业, 2020(12):66-69.
- [65] 司留启, 应红, 杨彬. 中国先进电介质陶瓷材料技术发展及应用[J]. 内蒙古科技大学学报, 2016,35(04):377-383.
- [66] 杨圣杰, 陈莎, 袁波祥. 北京市 2.5 μm 小颗粒大气气溶胶特征及来源[J]. 北方交通大学学报, 2001(06):50-53.
- [67] 王文华, 刘俊华, 杨淑兰, 等. 汞在北京大气中细颗粒物上的分布[J]. 上海交通大学学报, 2002(01):134-137.
- [68] 刘保献, 杨懂艳, 张大伟, 等. 北京城区大气 PM_{2.5} 主要化学组分构成研究[J]. 环境科学, 2015,36(07):2346-2352.