

附件 7

《环境空气质量手工监测技术规范》

(征求意见稿)

编制说明

《环境空气质量手工监测技术规范》标准修订编制组

二〇一七年三月

项目名称：环境空气质量手工监测技术规范

项目统一编号：2013-36

承担单位：中国环境监测总站、宁波市环境监测中心、湖北省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、湖南省环境监测中心站

编制组主要成员：杜丽 王晓彦 解淑艳 孟晓艳 钱飞中 陈楠 杜毅明
金红红 程钟 潘本锋

标准所技术管理负责人：任 宁 周羽化

环境监测司项目负责人：张 朔 张宗祥

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准修订的必要性分析.....	3
2.1	手工监测的重要意义.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	现行技术规范的实施情况和存在问题.....	6
3	国内外相关标准研究.....	7
3.1	国内相关标准研究.....	7
3.2	国外相关标准研究.....	12
3.3	本标准与国内外相关标准的关系.....	19
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	20
4.1	指导思想.....	20
4.2	基本原则.....	21
4.3	技术路线.....	22
5	标准研究报告.....	26
5.1	适用范围.....	26
5.2	规范性引用文件.....	26
5.3	术语和定义.....	27
5.4	点位布设.....	28
5.5	采样时间和频次.....	28
5.6	采样、样品运输及保存.....	29
5.7	监测分析方法.....	49
5.8	数据处理.....	49
5.9	质量保证和质量控制.....	49
5.10	附录.....	53
6	与开题报告的差异说明.....	55
7	标准实施建议.....	56
8	参考文献.....	57

《环境空气质量手工监测技术规范》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据环境保护部《国家环境保护标准“十二五”发展规划》和《关于开展2013年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2013〕154号）的相关要求^[1]，《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）修订项目列入2013年标准制修订项目，项目统一编号为2013-36。中国环境监测总站（以下简称总站）承担本标准的修订任务，合作单位为：宁波市环境监测中心、湖北省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、湖南省环境监测中心站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和启动标准编制

2013年3月，总站根据《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）修订项目任务要求，组织宁波市、湖北省、沈阳市和湖南省环境监测中心（站）作为标准编制协作单位，完成项目计划书、项目预算等申报材料的填报。

2013年6月，总站组织标准编制协作单位于北京召开《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）修订项目讨论和启动会，成立标准编制组，讨论了本标准的修订目标和主要修订内容，布置了工作任务，明确工作进度要求，正式启动标准修订工作。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

为深入了解国内外环境空气质量手工监测技术发展和手工监测开展现状及需求，总站组织协作单位广泛查阅国内外环境空气质量手工监测相关标准和技术规范以及监测指南等文献资料，同时结合我国环境空气质量手工监测应用现状和业务需求，确定了本次技术规范修订的重点方向和编制思路。

1.2.3 开题论证，确定标准制订的技术路线

2013年10月，各协作单位按照分工要求向总站提交相关编写内容初稿，总站编制组对其进行汇总并系统整理，形成《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）修订项目的开题论证报告。

2014年2月25日，环境保护部科技标准司在北京组织召开了本标准的开题论证会，与会

专家通过质询、讨论，认为标准编制单位提供的材料齐全、内容详实完整；标准修订的定位准确，适用范围合理，依据国内外相关标准和文献资料的充分调研而设定的主要修订内容和标准编制的技术路线合理、可行。同时提出具体修改意见。论证意见主要有：注重技术规范的推陈出新，紧跟手工监测技术发展和开展需求；标准所涉及的技术规范最低应满足《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）所列大气污染物的监测需求，可适当扩展污染物项目；标准的框架及内容进行合理调整和补充等。编制组随后根据专家意见对技术规范草案和编制说明进行了修改完善。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2014年8月，总站组织协作单位和相关专家于北京召开规范修订技术研讨会，以本标准修订的开题论证报告为基础，初步确定了本次规范修订的大纲内容和基本框架，并对现有修订文本初稿和编制说明进行修改和完善。

2014年12月，总站组织协作单位和相关专家于北京召开规范修订技术研讨会，在前期编制的基础上，提出两种文本大纲框架的修订模式，随后编制组分别根据两种框架对修订文本初稿和编制说明进行调整，形成两套技术规范修订文本初稿和编制说明。

2015年6月，总站组织协作单位和相关专家于北京召开规范修订技术研讨会，就前期编制的两套修订文本初稿和编制说明进行技术研讨，通过全面的比较分析，选择确定了一套文本初稿和编制说明，并进一步明确本次规范修订的重点方向和修订思路，编制组按照研讨意见修改完善相关内容，形成修订文本草案和编制说明。

2016年4月，总站组织协作单位和相关专家于宁波召开规范修订技术研讨会，就技术规范修订文本草案和编制说明的总体框架以及细节内容进行深入研讨，在文本大纲中增加必要的章节内容，并重点对采样部分的具体技术规范进行集中修改完善，形成《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）修订（征求意见稿）和编制说明。

2016年11月，总站组织协作单位和相关专家于北京召开规范修订技术研讨会，会议纪要中形成“完善‘适用范围’中监测项目的表述；调整‘规范性引用文件’的引用文件；补充和完善标准附录内容”等讨论意见。根据专家对文本正文、附录和编制说明提出的具体意见和建议以及项目管理部门与会人员的总体把关建议，进一步完善技术规范征求意见稿和编制说明，重点加强了编制说明中“标准研究报告”部分的技术修订说明内容。

2016年12月，总站组织相关专家于北京召开规范修订技术研讨会，会议纪要中形成“本标准《环境空气质量手工监测技术规范》的框架调整为点位布设，采样、样品运输及保存，监测分析方法，监测数据处理，质量控制和质量保证等；充实完善编制说明中国内外相关标准中采样方法的综述内容；针对文本确定的框架，调整编制说明的相关内容”等讨论意见。

根据专家对文本大纲框架的调整意见，删减了部分章节，增补了必要章节，形成新版框架的文本征求意见稿，并对编制说明相应的技术内容进行了补充完善。

2017年2月10日，环境保护部环境保护标准研究所在北京组织召开了本标准征求意见稿的技术审查会，与会专家通过质询、讨论，一致通过本标准的征求意见稿和编制说明，建议修改完善后，可按标准制修订管理办法相关要求公开征求意见。

2 标准修订的必要性分析

2.1 手工监测的重要意义

环境空气质量监测以手工监测方法为起点，采用最原始的手工监测技术开展常规大气污染物的浓度监测。随着自动监测技术的发展和监测数据有效性要求的提高，自动监测方法开始占主导地位。现今由于对手工监测技术的必要性和不可替代性的认识不断加深，逐渐发展成自动监测和手工监测相结合的环境空气质量监测技术体系。

手工监测方法是最原始、最经典的环境空气质量监测方法，其伴随着空气质量监测的发展而不断完善。在监测手段多样化的今天，手工监测方法依然是空气质量监测的重要手段之一，许多大气污染物均有对应的手工监测标准方法，并且是污染物浓度监测的基准方法。以手工监测标准方法的实际操作经验为基础，形成了《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）并沿用至今。

在自动监测方法广泛应用的形势下，手工监测技术仍然具备不可替代性的作用。例如大气颗粒物中重金属、苯并[a]芘等污染物浓度监测，必须以大气颗粒物的手工监测（重量法）为基础，获得颗粒物样品后才可进行分析测定；对大气颗粒物污染防治决策至关重要的颗粒物来源解析也必须以手工滤膜采样为基础进行成分分析；大气颗粒物（PM_{2.5}和PM₁₀）自动监测设备性能比对测试的基准方法即为颗粒物的手工监测方法。此外，对于非常规的挥发性有机物、微量有毒有害有机物和大气颗粒物中重金属等污染监测项目，由于在线自动监测技术尚不成熟，仍主要依赖于手工监测方法开展浓度监测。因此，尽管手工监测技术存在操作繁琐、时效性较差、工作量大等问题，但其在环境空气质量监测中仍具有重要的作用和意义。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 相关环保标准的需要

《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）是环境空气质量手工监测的指导性文件，规定了环境空气质量手工监测的采样频率、监测项目、采样系统与相应的监测分析方法、监测过程的质量保证和质量控制等技术要求，其与《环境空气质量自动监测技术规范》

(HJ/T 193-2005) 共同构成环境空气质量手工和自动监测技术规范体系。

《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 的颁布, 在监测项目和数据有效性规定等方面都对环境空气质量监测提出了更高的技术要求^[2]。无论是手工监测技术能力的提高, 还是手工监测技术体系的建立, 都需要以系统性的、成熟的、与时俱进的手工监测技术规范作支撑。我国现行的《环境空气质量手工监测技术规范》颁布于 2005 年, 十余年未经修订, 而这十余年也正是环境空气质量监测技术和能力建设飞速发展时期, 30 多项大气污染物的手工监测方法进行了集中新增、修订和代替, 但相应的手工监测技术规范并未及时进行更新和完善, 导致手工监测技术规范远远滞后于手工监测方法和技术的发展, 存在部分技术内容与其他标准技术要求相冲突、引用标准未更新、无法在引用标准中查找到引用内容、语言表达和书写格式欠规范等突出问题。鉴于与现今手工监测发展需求脱节严重, 手工监测技术规范急需紧跟监测技术发展趋势, 推陈出新, 与时俱进, 尽快进行修订完善, 以切实体现对全国环境空气质量手工监测工作的技术指导意义, 充分满足环境空气质量监测的发展需求。

同时, 随着对大气污染认识的加深, 环保部门对特殊污染物浓度监测的重视程度也不断提高。在常规污染物监测之外, 挥发性有机物、苯系物、多环芳烃和重金属监测技术不断发展, 并新增了多项污染物的手工监测标准方法, 例如《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)^[3]和《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)^[4]等。为满足更大范围环境空气质量监测项目的需要, 急需在手工监测技术规范中补充挥发性有机物等目前广受关注的新型大气污染物的手工监测内容, 适当填补《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194-2005) 的空白, 扩大其监测项目的覆盖范围。

2.2.2 相关环保工作的需要

2.2.2.1 服务国家环保总体规划的需要

2013 年国务院印发的《大气污染防治行动计划》中明确要求“建立监测预警应急体系, 妥善应对重污染天气”^[5], 重污染应急预案的制定依赖于污染物来源解析的结果, 而颗粒物来源解析的基础是手工滤膜采样。2016 年底国务院印发的《“十三五”生态环境保护规划》的“十三五”生态环境保护主要指标中对空气质量改善目标提出了明确的要求^[6], 而空气质量改善程度依赖于完善的空气质量监测体系获取的准确监测数据, 其中手工监测也将发挥重要作用。

2.2.2.2 提高手工监测能力的需要

我国已经形成较为完善的国家环境空气质量自动监测网络, 《环境空气质量标准》(GB

3095-2012)中规定的6项常规污染物均可通过成熟的、高时效性的自动监测方法获得浓度监测结果,空气质量评价、考核和实时发布也均以自动监测数据为准。在自动监测设备广泛应用现状下,各地对手工监测方法的重视程度逐渐下降^[7]。

由于环境空气质量手工监测方法应用逐渐减少,重视程度不足,在相关的环境空气质量标准规范对手工监测方法的强制性减弱,导致各地对手工监测技术重视程度不够,手工监测技术能力降低。以大气颗粒物为例,鉴于手工监测方法操作复杂、工作量大、时效性差的特点,各地在实际监测中优先选用自动监测方法。然而手工监测技术在新型气态污染物监测、大气颗粒物组分分析和源解析、颗粒物自动监测设备性能比对等方面仍具备不可或缺的作用。同时,手工监测技术可以在自动监测设备出现故障时,及时弥补监测数据缺失,提高监测数据有效性。因此,有必要切实提高手工监测技术能力,保证上述监测工作的顺利开展。

2.2.2.3 建立全国手工监测体系的需要

目前,我国环境空气质量监测网针对6项基本污染物的监测和评价均采用自动监测数据,部分城市会根据本地大气污染防治需要,适时开展大气颗粒物、挥发性有机物、重金属和苯并[a]芘等污染物的手工监测。随着环保部门对大气颗粒物成分分析、颗粒物源解析、挥发性有机物污染以及重金属等有毒有害污染物监测重视程度的提高,以及对大气污染物自动监测设备性能测试和认证需求的不断提升,有必要建立一套覆盖全面的环境空气质量手工监测体系,包括手工监测项目、监测时段、监测频次以及监测点位等系统性要求,涵盖挥发性有机物手工监测要求、重金属及重点有机污染物的手工监测要求等,从而形成自动监测和手工监测无缝衔接、互为补充的国家环境空气质量监测体系。

2.2.2.4 加强手工监测质控的需要

《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)的颁布,对空气质量监测项目、浓度限值和监测数据有效性提出更高要求。作为环境空气质量手工监测的指导性文件,及时依据最新版《环境空气质量标准》,进一步规范手工监测技术方法,是加强手工监测质量保证和质量控制的必要技术支撑,从而更好地指导各地开展高水平、高质量的手工监测。

2.2.2.5 体现手工监测基准性的需要

手工监测方法是自动监测方法的基准性参考,这是国内外环境空气质量监测领域的共识。随着空气质量监测数据实时发布和污染实时监控需求的加强,环境空气质量监测对自动监测的依赖程度不断增加。但是不可忽视对各污染物自动监测设备性能表现的评估,只有保障自动监测设备的数据质量,才能真实反映环境空气质量水平。而作为大气污染物经典和基准方法的手工监测技术,手工监测是自动监测设备性能比对测试的基准参考。尤其是大气颗

颗粒物自动监测设备的性能比对测试,对选取适合各地实际情况的大气颗粒物自动监测设备至关重要。只有以完善的手工监测技术规范作为保障,才能更好地发挥手工监测技术的基准性。

2.2.2.6 重视特殊污染物监测的需要

由于《环境空气质量标准》对铅、镉、汞等重金属、苯并[a]芘和氟化物等污染物的浓度限值也进行了相应的规定,以上污染物同样与公众健康息息相关。除此之外,挥发性有机物、氨、多环芳烃、苯系物和硝基苯等污染物也对人体健康有显著影响。而现阶段此类污染物的监测技术仍以手工监测方法为主,是获得该类污染物浓度的关键手段,必须引起重视。

2.2.2.7 支撑大气污染防治决策的需要

大气污染防治最基础的是掌握大气污染物的来源。针对我国目前形势严峻的灰霾污染和光化学烟雾污染,重点需掌握大气颗粒物(尤其是细颗粒物 $PM_{2.5}$)的污染源,以及导致臭氧污染的氮氧化物和挥发性有机物的污染源。而获取大气颗粒物和挥发性有机物来源解析数据的主要手段是手工监测方法,即通过重量法膜采样获取大气颗粒物样品以及通过罐采样获取挥发性有机物样品后再进行相应的成分分析。因此,环境空气质量手工监测技术能够为以大气颗粒物和臭氧为重点的大气污染防治提供关键的技术支撑,切实服务于我国环境管理决策需求。

2.3 现行技术规范的实施情况和存在问题

在环境空气质量监测技术规范方面,我国目前有《环境空气质量监测规范》(原国家环保总局2007年第4号公告)、《环境空气质量自动监测技术规范》(HJ/T193-2005)和《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T194-2005)等。上述监测技术规范在规范我国环境空气质量监测方面发挥了重要作用。其中,作为唯一一部大气污染物手工监测技术的总体指导性文件,《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T194-2005)自2005年首次颁布起一直沿用至今。但是随着《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)的颁布,包括手工监测技术规范在内的上述规范已经不能适应新时期空气质量监测工作的需要,主要表现在以下几个方面。

(1) 《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)新增了 $PM_{2.5}$ 和臭氧8小时浓度限值,现行《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194-2005)中缺乏相关的技术要求。

(2) 《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)调整了数据的有效性规定,而现行《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194-2005)中相关的技术要求与新标准的要求不相一致。

(3) 我国自2009年开始集中制定和修订主要大气污染物的手工监测标准方法,原《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194-2005)(以下简称原标准)中涉及到的多项污染物的手工监测技术已不再适用于当前监测需求,原标准中污染物手工监测各环节的技术要求

需要修订更新。

(4) 原标准对气态污染物采用不同方法进行手工监测的技术要求描述较为笼统,且方法不甚全面,需对原标准“采样”部分中气态污染物的不同手工监测方法的分类、系统组成、采样前准备、采样、保存与运输以及质量保证和质量控制等技术要求进一步修改和完善。

(5) 《环境空气质量手工监测技术规范》除服务于《环境空气质量标准》之外,也需对环境空气质量标准中未纳入的但目前广泛关注且技术较为成熟的大气污染物的手工监测进行技术规范,例如挥发性有机物。因此,需在原标准修订增补上述污染物的手工监测技术要求。

随着环境空气质量监测技术的进步,环境空气质量手工监测技术也在不断发展。为满足我国当前环境空气质量手工监测需求,在环境空气质量新标准实施的同时,需要及时对现行的《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194-2005)进行修订,使其与时俱进,切实指导全国环境空气质量手工监测的开展。

3 国内外相关标准研究

3.1 国内相关标准研究

我国自 2005 年颁布《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194-2005)以来,十余年来未对其进行修订,沿用至今。但原标准中涉及到的众多大气污染物的手工监测技术不断发展,其中大部分污染物的手工监测标准方法也在逐步更新修订。为保证手工监测技术规范先进性和适用性,使其能够满足现今环境空气质量手工监测开展需求,亟需对原标准进行修订。

表 3-1 列出了《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中涉及到的大气污染物以及部分其他重点大气污染物自 2005 年后首次发布或修订更新的手工监测标准方法,这些标准监测方法也成为本次手工监测技术规范修订的主要依据。

表 3-1 2005 年后首次发布和修订的主要大气污染物现行手工监测方法标准

序号	污染物	标准编号	标准名称	发布说明
1	二氧化硫	HJ 482-2009	环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法 ^[8]	代替 GB/T 15262-94
		HJ 483-2009	环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法 ^[9]	代替 GB 8970-88

序号	污染物	标准编号	标准名称	发布说明
2	氮氧化物 (NO 和 NO ₂)	HJ 479-2009	环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法 ^[10]	代替 GB/T 15436-1995 和 GB 8969-88
3	臭氧	HJ 504-2009	环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法 ^[11]	代替 GB/T 15437-1995
4	PM ₁₀	HJ 618-2011	环境空气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 的测定 重量法 ^[12]	代替 GB 6921-86
5	PM _{2.5}	HJ 656-2013	环境空气 颗粒物(PM _{2.5}) 手工监测方法(重量法)技术规范 ^[13]	首次发布
6	铅	HJ 539-2015	环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 ^[14]	代替 HJ 539-2009
7	汞	HJ 542-2009	环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光光度法(暂行) ^[15]	首次发布
8	砷	HJ 540-2009	环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行) ^[16]	首次发布
9	颗粒物中金属元素	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 ^[17]	首次发布
10	氟化物	HJ 480-2009	环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法 ^[18]	代替 GB/T 15434-1995
		HJ 481-2009	环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法 ^[19]	代替 GB/T 15433-1995
11	氨	HJ 533-2009	环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法 ^[20]	代替 GB/T 14668-93
		HJ 534-2009	环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法 ^[21]	代替 GB/T 14679-93
12	总烃	HJ 604-2011	环境空气 总烃的测定 气相色谱法 ^[22]	代替 GB/T 15263-94
13	苯系物	HJ 583-2010	环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法 ^[23]	代替 GB/T 14677-93
		HJ 584-2010	环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法 ^[24]	代替 GB/T 14670-93
14	挥发性有机物	HJ 644-2013	环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法 ^[25]	首次发布
		HJ 759-2015	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法 ^[3]	首次发布
15	半挥发性有机物	HJ 691-2014	环境空气 半挥发性有机物采样技术导则 ^[26]	首次发布
16	醛、酮类化合物	HJ 683-2014	环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法 ^[27]	首次发布

序号	污染物	标准编号	标准名称	发布说明
17	酚类化合物	HJ 638-2012	环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法 ^[28]	首次发布
18	多环芳烃	HJ 646-2013	环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法 ^[29]	首次发布
		HJ 647-2013	环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法 ^[30]	首次发布
19	硝基苯（类）	HJ 738-2015	环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法 ^[31]	首次发布
		HJ 739-2015	环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法 ^[32]	首次发布
20	挥发性卤代烃	HJ 645-2013	环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法 ^[33]	首次发布
21	氯化氢	HJ 549-2016	环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法 ^[34]	代替 HJ 549-2009
22	酰胺类	HJ 801-2016	环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法 ^[35]	首次发布

目前我国环境空气质量监测体系以自动监测技术为主，手工监测技术为辅，两者有机结合，相辅相成。手工监测方法在我国广泛应用于气态污染物、大气颗粒物、氟化物、苯并[a]芘、颗粒物中重金属和挥发性有机物等污染项目监测。在国家监测方案层面上，也对各地开展环境空气质量手工监测有所要求。以《2013年国家环境监测方案》（环办〔2013〕23号）为例，其在“常规环境空气监测”中要求“每月中旬使用滤膜对PM₁₀和PM_{2.5}采样一次，并实验室分析颗粒物成分”；在“特殊项目调查性监测”中要求环保重点城市的国家环境空气监测点位上半年和下半年各监测一次TSP、Pb、苯并[a]芘，选择性监测Cd、Hg、As、六价铬和氟化物^[36]。类似地，在《2015年国家环境监测方案》（环办〔2015〕4号）为例，其在“背景空气质量监测”部分规定“每季度使用滤膜对PM₁₀和PM_{2.5}手工采样一次，并实验室分析颗粒物成分”；在“沙尘天气影响环境空气质量监测”部分也指出应按照《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）的质量保证要求开展相应的PM₁₀和TSP手工监测^[37]。

与手工监测技术相比，环境空气质量自动监测一般设置在固定点位，自动监测设备对运行环境要求较为苛刻，且技术成熟的监测项目较少，对于特定区域及特征污染物的监测手段仍需要依赖手工监测技术。虽然根据监测数据实时发布要求，目前全国地级以上城市均采用自动监测设备监测二氧化硫、二氧化氮、臭氧、一氧化碳等《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）基本监测项目和其他监测项目中规定的气态污染物浓度，但上述气态污染物各

自独立的手工监测标准方法,仍然可作为经典监测方法适用于不具备自动监测条件的地区开展环境空气质量监测等。

目前,大气颗粒物手工监测对象为降尘、总悬浮颗粒物 TSP、可吸入颗粒物 PM₁₀和细颗粒物 PM_{2.5}。其中,除降尘仅采用手工监测方法外,TSP、PM₁₀和 PM_{2.5}主要采用自动监测方法开展监测。但鉴于大气颗粒物自动监测设备原理多样、种类繁多及监测效果参差不齐,不同仪器监测结果存在较大差异,国内外广泛采用 PM_{2.5}和 PM₁₀的手工监测方法(重量法)作为基准方法,对各类自动监测设备的监测性能开展比对测试。《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)将 PM_{2.5}纳入常规监测项目后,为寻找适合我国空气质量现状的 PM_{2.5}自动监测设备,2012年,总站组织北京、上海、广东、重庆、沈阳和广州等地方监测站共同开展了为期一年的 PM_{2.5}自动监测设备比对测试,为 PM_{2.5}手工监测和自动监测积累了宝贵经验,同时在全国范围内大大推动了地方监测站 PM₁₀和 PM_{2.5}手工监测技术的发展应用。此外,大气颗粒物手工监测获取的采样滤膜,是大气颗粒物组分分析、颗粒物污染源解析以及氟化物、苯并[a]芘、铅和其他重金属手工监测的重要前提和基础。

众多研究表明环境空气中的铅污染威胁人体健康,尤其对儿童健康影响显著。《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)将铅列为特殊监测项目并规定其浓度限值。环境空气中的铅难以实现在线自动监测,仍广泛应用手工监测方法开展监测活动,且铅的手工监测方法标准也在不断修订,相应的手工监测方法标准也较为成熟。我国环境空气质量中对铅的定义是总悬浮颗粒物中的铅及其化合物,目前环境空气质量中铅的标准监测方法是以大气颗粒物手工滤膜采样为前提,再通过石墨炉原子吸收分光光度法或电感耦合等离子体发射光谱法测定颗粒物样品中的铅含量。

苯并[a]芘属于持久性有毒污染物多环芳烃类污染物中的一种,其持久性、“三致”作用和生物蓄积性使其具有明显的环境和健康危害。环境空气中的苯并[a]芘主要存在于颗粒物中,尤其是细颗粒物。国内现有的环境空气中苯并[a]芘监测方法主要采用手工滤膜采集。在前期阶段主要监测飘尘和可吸入颗粒物中的苯并[a]芘含量,但不能准确衡量环境空气中苯并[a]芘的总体含量,2013年颁布的《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013)和《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 647-2013)中将苯并[a]芘的监测范围扩展到气相和颗粒相的总体含量,从而更准确反映环境空气中苯并[a]芘的真实水平。目前,《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中对苯并[a]芘的定义仅指颗粒物(粒径小于等于 10 μm)中存在苯并[a]芘,并对其每月和每年的监测数据有效性有明确要求。

氟是自然界中广泛分布的元素之一,多以氟化物(金属氟化物、非金属氟化物、氟化氢、

氟化铵、有机化合物)形式存在。空气中氟化物主要来源与金属冶炼等行业,土壤中的氟化物也会随着飘尘等进入空气中。我国对于空气中氟化物的测定一直采用滤膜法和石灰滤纸法,二者区别为采样时间要求不同。近年来,由于离子选择电极的迅速发展,其在氟化物的分析中获得了广泛地应用,该方法测定氟化物具有快速、灵敏、适用范围宽、方法简便、准确、特异性好等优点。2009年环保部颁布了两项氟化物监测的标准方法,分别是《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》(HJ 480-2009)和《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》(HJ 481-2009),两者在样品采集后均选用离子选择电极法对氟化物进行浓度测定,HJ 480适用于环境空气中氟化物的小时浓度和日均浓度的测定,HJ 481适用于氟化物的长期平均污染水平的监测。《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)附录A中规定了氟化物的参考浓度限值,各地根据环境管理要求适时开展氟化物监测。

《国家环境保护“十二五”规划》指出“提升区域特征污染物监测能力,开展重金属、挥发性有机物等典型环境问题特征污染因子排放源的监测,鼓励将特征污染物监测纳入地方日常监测范围”^[38]。除环境空气中铅的监测以外,《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)附录A中规定了镉、汞、砷和六价铬等重金属的参考浓度限值,而《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)和《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》(HJ 777-2015)均适用于镉、铝、砷、铅等24种金属元素的手工监测方法,其前提为TSP、PM₁₀或PM_{2.5}的重量法手工滤膜采集。目前,我国对环境空气中重金属的自动监测还处于起步阶段,尚未形成对重金属自动监测设备的技术认证体系,因此对环境空气中的重金属监测仍较多使用手工监测方法。

挥发性有机物普遍指沸点等于或低于250℃的化学物质,主要为挥发性脂肪烃、芳香烃、卤代烃、脂类、醛类和酮类等化合物,来源于燃料燃烧、工业生产、汽车尾气、光化学污染和日常生活等。VOCs健康危害显著,同时也是光化学烟雾污染的重要前体物。虽未列入《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)的监测项目,但近年来我国对VOCs监测的重视程度明显提升。国内VOCs监测最早开始于科研院所的相关研究活动,至今也是以科研院所监测为主,同时鼓励地方环境监测部门开展VOCs监测。但由于VOCs种类繁多,性质差异大,组分和浓度的时空分布变化多端,自动连续在线监测技术难以满足研究需求,目前多采用活性炭吸附、固体吸附或真空罐采集等手工采样,并结合气相色谱法、气相色谱-质谱法或高效液相色谱法进行浓度测定。近年来随着监测技术发展,环保部制定了苯系物、总烃、多环芳烃、挥发性卤代烃、挥发性有机物、酚类化合物和醛酮类化合物等多个有机物手工监测标准方法,不断完善了VOCs手工监测技术规范体系。此外,关注程度较高但未在《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)明确提出的大气污染物监测也逐渐受到重视,除上述提到的挥发

性有机物外，2014年针对半挥发性有机物也颁布了采样技术规范《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014），以指导各地开展半挥发性有机物监测。

纵观环境空气质量中主要污染物的手工监测方法标准，其主要采用溶液吸收采样法、吸附管法、滤膜法、滤膜及吸附剂联用法和直接法等动力采样进行监测。除动力采样之外，无动力采样也是环境空气质量手工监测的重要方法之一。无动力采样也称为被动采样，是利用气体分子扩散的原理进行样品收集的方式，其具有简单方便、成本低、无需动力、无噪声、体积小、准确可靠等特点。原标准在“无动力采样”部分规定了硫酸盐化速率和氟化物的无动力采样技术规范，除上述两种污染物外，降尘也依赖于无动力采样。鉴于无动力采样可长时间采集样品，很多地方也采用无动力采样来监测SO₂、NO_x、持久性污染物等大气污染物的长期变化趋势，具有良好的相关性，多用于个体暴露和环境暴露评价，在区域层面的空气质量评价中能够发挥重要作用。

综上所述，国内针对不同大气污染物开展手工监测时，方法有所不同，区别重点在于大气污染物的采样方式，所选用的采样方式关键取决于大气污染物本身的特性。根据各大气污染物的手工监测方法标准，可以归纳出大气污染物手工监测的采样方式主要为溶液吸收法、吸附管法、滤膜法、滤膜及吸附剂联用法、直接法等动力采样法，以及无动力采样法。上述采样方法适用的主要污染物如表3-2所示。

表 3-2 国内主要手工采样方法及适用污染物

序号	采样方法	适用污染物
1	溶液吸收法	SO ₂ 、NO _x （NO 和 NO ₂ ）、O ₃ 、NH ₃ 等
2	吸附管法	汞、VOCs、苯系物、挥发性卤代烃、酚类化合物、硝基苯、醛、酮类化合物等
3	滤膜法	TSP、PM ₁₀ 、PM _{2.5} 、颗粒物中重金属、苯并[a]芘等
4	滤膜及吸附剂联用法	半挥发性有机物（二噁英类、多环芳烃类、有机农药类、氯代苯类、多氯联苯类、硝基苯类等）
5	直接法	CO、VOCs、总烃、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、恶臭等
6	无动力采样法	硫酸盐化速率、氟化物、降尘等

3.2 国外相关标准研究

在国际上，手工监测在大气污染物监测中占有重要地位。以美国《环境空气污染物监测指南》（Guidelines for the Measurement of Ambient Air Pollutants）为例，其第一卷《手工采样

和分析指南》(Guidelines for Manual Sampling and Analyses) 针对全国环境空气质量监测项目, 明确了空气质量基本监测项目, 以及监测项目所对应的手工监测方法和自动监测方法。其中, 手工监测项目包括 SO₂、NO₂、PM₁₀、PM_{2.5}、O₃、NH₃、苯、苯并[a]芘、镍、砷和铅, 采用重量法 (PM₁₀ 和 PM_{2.5})、湿化学法 (SO₂、NO₂、O₃、NH₃ 和苯) 以及采样过程和化学分析联用法 (苯、苯并[a]芘、镍、砷和铅) 等方法进行采样和分析^[39]。美国环境保护署 (EPA) 并未印发关于全国手工监测技术规范的总体性指导文件, 仅有一些针对具体某方面技术要求的指导性文件, 例如数据质量要求文件。

美国 EPA 规定监测大气污染物可同时使用参比方法 (标准方法) 和等效方法, 其中 TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、PM_{10-2.5}、SO₂、NO₂、CO、O₃ 和 Pb 等大多数污染物均有相应的手工监测方法 (见表 3-3)。在 EPA 发布的《清洁空气法案》(Clean Air Act) 40 CFR Part 50《国家一级和二级环境空气质量标准》(National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards) 附录中对 SO₂、PM₁₀、PM_{2.5}、PM_{10-2.5} 和 Pb 的手工参比方法及其技术规范进行了详细说明^[40]。以 PM_{2.5} 为例, 介绍 PM_{2.5} 参比方法 (手工重量法) 的附录 L《大气中 PM_{2.5} 等细颗粒物的参考监测方法》(Reference Method for the Determination of Fine Particulate Matter as PM_{2.5} in the Atmosphere) 中包括方法适用性、方法原理、测量范围、准确度、精确度、采样滤膜的要求、PM_{2.5} 采样头设计、滤膜称重、流量校准、PM_{2.5} 样品保存和测定以及 PM_{2.5} 浓度计算等全过程各环节的相关要求和技术规范。此外, 在 EPA 发布的质量保证指导文件《质量保证指导文件》(Quality Assurance Guidance Document) 中也有针对 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 等污染物手工监测的具体质量保证技术要求, 同样涵盖了方法适用性、监测条件、仪器安装、流量校准、滤膜准备和分析、外场操作、样品保存、结果计算和评价等众多方面^[41]。

美国主要在大气颗粒物监测中使用手工监测技术, 手工监测结果是颗粒物监测考核的基准方法。颗粒物手工监测的要求适用于美国全境, 但考虑到手工监测成本较高, 在人口稀少的边远地区可向 EPA 申请只采用自动监测。颗粒物手工监测站点的数量和采样频率各地区要求不尽一致, 主要由人口、当前浓度与质量标准限值的接近程度这两个因素决定, 多数情况下是每 3 天采集一个 24 小时样品。美国在气态污染物监测上采用自动监测方法, 但必须是认证部门论证批准的仪器。针对挥发性有机物的监测, 以真空罐手工采样为主, 全年每 6 天采集 1 个 24 小时样品, 夏季每 3 天采集 8 个 3 小时样品, 同时有些站点也采用自动监测设备在线连续监测挥发性有机物浓度。

除上述的罐采样方法, 美国 EPA 于 2014 年发布了《空气质量被动采样监测的方法说明、应用和与替代采样方法的比较》(Passive Samplers for Investigations of Air Quality: Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods ,

EPA/600/R-14/434), 重点规定了采用被动采样方法监测挥发性有机物和半挥发性有机物的相关技术要求。美国从上世纪 70 年代就开始采用被动采样监测 VOCs 和 SVOCs, 早期用于工业卫生监测, 随后发展到与人体健康风险相关的低浓度区环境类监测项目。该文件中详细介绍了被动采样法的原理、采样器类型、吸附剂类型、监测结果计算、质量控制和质量保证等技术内容, 对美国各地开展 VOCs 和 SVOCs 被动采样手工监测具有重要的指导意义^[42]。

美国各监测单位会根据本地区的实际情况编写手工监测的操作方案, 上报 EPA 批准后执行, 该方案每 3~5 年更新一次。例如加州南海岸空气质量管理局 2012 年发布的《标准污染物监测计划的质量保证方案》(Quality Assurance Project Plan for Criteria Pollutant Monitoring Program) 中就规定了关于 PM₁₀、PM_{2.5} 和铅的手工监测的相关要求, 包括滤膜性能指标、滤膜前处理、手工监测仪器要求、采样流量校准频率、运输空白与现场空白要求、采样频次要求(3 天 1 次或 6 天 1 次)、实验室分析条件和样品称重技术要求等, 对各项定量技术指标都有详细的要求, 是加州南海岸空气质量管理局开展大气污染物手工监测的关键指导性文件^[43]。

表 3-3 美国主要大气污染物手工监测方法标准^[40]

序号	污染物	标准编号	方法名称
1	二氧化硫	CFR 40 Part 50 附录 A-1	紫外荧光法
		CFR 40 Part 50 附录 A-2	副玫瑰苯胺法
2	悬浮颗粒物	CFR 40 Part 50 附录 B	大流量重量法
3	一氧化碳	CFR 40 Part 50 附录 C	非色散红外法
4	臭氧	CFR 40 Part 50 附录 D	化学发光法
5	二氧化氮	CFR 40 Part 50 附录 F	气相化学发光法
6	铅	CFR 40 Part 50 附录 G	总悬浮颗粒物膜采样
7	PM ₁₀	CFR 40 Part 50 附录 J	膜采样重量法
8	PM _{2.5}	CFR 40 Part 50 附录 L	膜采样重量法

同美国类似, 欧盟也仅对单项大气污染物或同类污染物(例如 PM) 制定具体的监测方法和相应的技术规范。在欧盟发布的环境空气质量及清洁空气指令(Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe) 附录中规定了 PM_{2.5}、PM₁₀、Pb 和苯等大气污染物的手工参比方法, 在等效方法测试技术文件中也提到苯并[a]芘、砷、镉和镍等污染物与 PM₁₀ 相关的手工监测方法(见表 3-4)^[44]。以 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 为例, 欧盟《环境空气 标准重量法监测 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度》(Ambient air. Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM₁₀ or

PM_{2.5} mass concentration of suspended particulate matter, BS EN 12341:201) 方法标准对 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 重量法监测的原理、质量控制和质量保证措施、采样系统构成、称重设备、滤膜条件、采样和称重过程、天平室要求、空白膜称重、采样时间、样品保存和输送、采样膜称重等做出了一系列方法和技术规范说明。此外，欧盟将大气污染物手工监测方法和相应技术规范主要应用在其等效方法与参比方法的性能测试中^[45]。

表 3-4 欧盟主要大气污染物手工监测方法标准^[44]

序号	污染物	标准编号	方法名称
1	二氧化硫	EN 14212:2005	紫外荧光法
2	二氧化氮和氮氧化物	EN 14211:2005	化学发光法
3	PM ₁₀ 和 PM _{2.5}	EN 12341:2012	膜采样重量法
4	臭氧	EN 14625:2005	紫外分光光度法
5	一氧化碳	EN 14626:2005	非色散红外光谱法
6	铅/镉/砷/镍	EN 14902:2005	PM ₁₀ 膜采样
7	苯	EN 14662:2005	溶剂吸收气相色谱法

手工监测技术在日本空气质量监测中也有广泛应用，在东亚酸沉降网（Acid Deposition Monitoring Network in East Asia, EANET）发布《东亚大气浓度监测技术手册》（Technical Manual for Air Concentration Monitoring in East Asia）中，除自动监测要求外，也明确规定了手工监测要求。手工监测方式分为膜采样、环形扩散管和被动采样等三种方式，膜采样适用于大气颗粒物及其化学成分监测，包括采样系统构成、采样膜的性能指标、采样流量设置、采样流程和实验室分析等方面的技术要求；环形扩散管适用于气态硝酸和氨的监测，包括采样系统构成和采样流程等方面的技术要求；被动采样广泛应用于 SO₂、NO₂、NH₃ 和 O₃ 等气态污染物的浓度监测。EANET 的监测手册是基于其之前发布的膜采样方法技术指南、湿沉降监测技术指南等一系列技术规范文件而制定的，是 EANET 开展空气质量监测的总体指导性文件^[46]。

空气中氟化物的测定目前普遍采用滤膜法和石灰滤纸法，国外有些国家如美国、日本使用离子选择电极法比较普遍。在样品采集上，不同国家选取的方式不同，在用滤膜和滤纸等滤料采样时，浸渍液往往不同，有 10% 的磷酸氢二钾溶液、亚硅酸钠溶液、甘油和氢氧化钠溶液，比如澳大利亚标准学会推荐的方法是使用 0.1M 柠檬酸-乙醇溶液浸渍的 Whatman 5 或 42 号滤纸和使用 0.5M 氢氧化钠-5% 甘油乙醇溶液浸渍的 Whatman 4 滤纸，分别收集空气中的颗粒态氟化物和酸性氟化物蒸气。除了滤料法，有些国家还采用溶液吸收

法和固体吸附法采集氟化物，例如直接使用总离子强度调节缓冲液为吸收剂，固体吸附剂采用活性炭吸附。对于采集后的样品，一般选择离子选择电极法、分光光度法和色谱法进行浓度测定。

在环境空气中苯并[a]芘的测定方面，国际标准化组织依据 ISO 12884-2000《环境空气 吸附剂-滤膜采集气相和颗粒物中的多环芳烃 气相色谱-质谱法》(英文版)将环境样品以 100~250L/min 流速采集于玻璃纤维滤膜(或石英纤维滤膜)与 XAD-2 型树脂采样筒串联的采样装置^[47]；而美国 EPA 主要依据《空气中有毒有机化合物测定方法汇编》第二版中的汇编方法 TO-13a《气相色谱-质谱联机法测定环境空气中的多环芳烃》对苯并[a]芘进行监测，采样方法与 ISO 12884-2000 基本相同^[48]。

与颗粒物中金属元素分析方法有关的国外标准有 EPA Method IO3.2-3.7、ISO/DIS 30011、ISO 15202-3 等，预处理方法的相关标准有 EPA Method IO-3.1 和 ISO 15202-2 等。这些方法主要涉及原子吸收法、等离子体发射光谱法和等离子体质谱法等。此外，与环境空气中六价铬相关的监测方法有美国材料与试验协会的 ASTM D7614-2012，即采用离子色谱法和分光光度法分析环境空气中总悬浮颗粒中的六价铬含量。

除《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中涉及的大气污染物之外，国内对挥发性有机物的监测也有一定的技术基础和发展应用。国外挥发性有机物监测技术开展较早，国际标准化组织 ISO 早在 2000 年和 2003 年分别发布了《采用扩散管法监测室内、环境空气和工作场所的挥发性有机物》(Indoor, ambient and workplace air-Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography, ISO 160171)第一部分和第二部分技术文件，涵盖了方法原理、试剂和材料、采样装置、采样、结果计算、质量保证和质量控制等方面的技术内容，其中第一部分适用于环境空气等 VOCs 浓度较低的地方，采用固体吸附剂泵采样/热脱附方法，根据目标化合物的不同选择不同吸附剂进行采样和测定；第二部分适用于车间空气等 VOCs 浓度较高的地方，采用固体吸附剂被动吸附/热脱附方法^[49-50]。世界卫生组织 WHO 和美国 EPA 等均有 VOCs 监测方法(见前文)，如美国 EPA 发布的《环境空气中有毒有机化合物测定方法纲要》(Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, EPA/625/R-96/010b)中有 TO-1、TO-2、TO-14、TO-15 和 TO-17，其中 TO-1 方法为 Tenax 吸附管/热脱附/GC-MS 法，其目标化合物为沸点在 80~200℃的非极性有机物，经过验证的有苯等 19 种 VOCs；TO-2 方法为碳分子筛/热脱附/GC-MS 法，其目标化合物为沸点在-15~120℃的非极性、非活性有机物，经过验证的有氯乙烯等 11 种 VOCs；TO-14 方法为 SUMMA 罐/冷冻预浓缩/GC 法，该方法不限检测器，目标化合物为二氟二氯甲烷等 42 种 VOCs；TO-15

方法也为 SUMMA 罐/冷冻预浓缩/GC 法，目标化合物在 TO-14 的基础上增加了多种极性 VOCs；TO-17 方法为固体吸附/热脱附/GC-MS 法，该方法由使用者根据需要测定的化合物选择合适的吸附剂进行测定，对吸附剂的选择及其使用作出了相应的指导，方法重点推荐了 3 种常用的组合型吸附剂^[50]。此外，欧盟 2005 年发布的《环境空气 苯浓度监测方法标准 第五部分 扩散管采样联用溶液吸收和气相色谱法》（Ambient Air Quality-Standard Method for Measurement of Benzene Concentrations-Part 5:Diffusive Sampling Followed by Solvent Desorption and Gas Chromatography, NS EN 14662: 2005）中也详细规定了采用扩散采样法（无动力采样法）监测苯的技术内容^[52]。

表 3-5 国外主要手工采样方法及适用污染物

国家/组织	采样方法	适用污染物
美国	膜采样法	悬浮颗粒物、PM ₁₀ 、PM _{2.5} 、铅等
	湿化学法	SO ₂ 、NO ₂ 、O ₃ 、NH ₃ 和苯等
	采样及化学分析联用法	苯、苯并[a]芘、镍、砷和铅等
	被动采样法	挥发性有机物
欧盟	膜采样法	PM ₁₀ 、PM _{2.5} 、颗粒物中重金属等
	溶液吸收法	SO ₂ 、NO ₂ 、NO _x 、O ₃ 等
	被动扩散法	苯
日本	膜采样法	大气颗粒物及其化学成分监测等
	环形扩散管法	气态硝酸和氨等
	被动采样法	SO ₂ 、NO ₂ 、NO _x 、NH ₃ 和 O ₃ 等气态污染物

除重点关注采样技术规范外，国际上关于大气污染物手工监测的方法标准和技术指导文件一般也涵盖监测方案制定、采样时间和频次、质量保证和质量控制、数据处理上报等方面的技术要求，覆盖到污染物手工监测的各个环节。以美国加州南海岸空气质量管理局 2012 年发布的《标准污染物监测计划的质量保证方案》（Quality Assurance Project Plan for Criteria Pollutant Monitoring Program）中关于 PM_{2.5} 手工监测的技术要求为例，除采样环节的技术规范外，对 PM_{2.5} 手工监测的监测方案制定、采样滤膜选取、滤膜前处理、滤膜平衡称重、实验室分析、监测数据处理和上报等方面也进行相关的技术要求，具体如图 3-1 和表 3-6 所示。

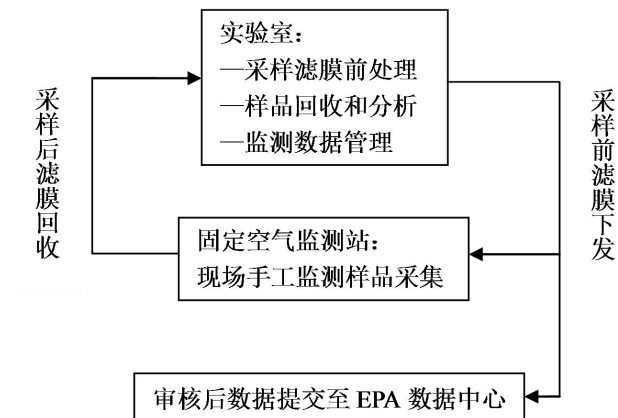


图 3-1 加州南海岸空气质量管理局 PM_{2.5} 手工监测方案

表 3-6 PM_{2.5} 质量浓度手工监测全过程主要技术要求

采样频次		
不同点位采样频次不尽相同，1 天/3 天/6 天 1 次，部分点位不进行 PM _{2.5} 手工监测。		
监测方法要求		
采样介质	滤膜，46.2mm，Teflon（EPA 统一下发）	
滤膜前处理	对光检查，平衡，称重	
滤膜保存	滤膜盒	
采样类型	空气样品通过 PM _{2.5} 旋风切割器，在采样滤膜上富集至少 24 h	
样品采集	抽气泵和流量控制器，旋风切割头	
采样流量	16.67 L/min	
样品平衡	恒温恒湿条件 24 h	
样品分析	分析天平	
采样质量控制		
采样时段	每个样品 24±1 h	
平均流量	16.67 L/min （误差 5%以内）	
流量波动	变异系数 CV<2%	
漏气测试	每个样品<0.080 L/min	
长时间采样质量控制		
质控项目	频率	接受范围
采样流量校准	月度	传递标准的±4%和设定流量的±5%
切割器	月度	不受脏尘、碎片和油的干扰

多点校准	年度	传递标准的±2%或设定流量的±2%
漏气检查	年度	<0.08 L/min
温度校准	年度	±2℃
压力校准	年度	±10 mmHg
运输空白	月度	称重差值<30 µg
现场空白	月度	称重差值<30 µg
样品平衡质量控制		
室内温度	每次称量前和称量过程中	20~23℃
室内温度控制	每个样品	24 h 以上的标准差在 2℃ 以内
室内湿度	每次称量前和称量过程中	30~40%
监测数据验证		
检查数据完整性；采样流量信息（变异系数 CV 和实况流量）；比较 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 质量浓度数据；核实异常事件和采取纠正措施后的结果等。		

3.3 本标准与国内外相关标准的关系

本标准是对原国家环保总局 2005 年颁布的《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）的修订，原标准主要规定了环境空气质量手工监测的采样频率、监测项目、采样系统构成、采样及相应的监测分析方法等。2013 年启动该规范的修订工作，本次修订中规定了环境质量手工监测的点位布设、采样、样品运输及保存、监测分析方法、数据处理、监测过程中的质量保证和质量控制等技术要求。

本次修订重点依据国内 2005 年后针对主要大气污染物颁布或修订的污染物手工监测标准方法，分类汇总、梳理归纳各污染物手工监测标准方法中规定的相关技术要求。同时，根据《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）对污染物的采样时间、采样频次以及数据有效性等最新规定，对原标准的相关内容进行更新完善。本次修订的目标是形成一部相对成熟、覆盖全面、指向明确、适用性强、具有总体指导性的手工监测技术规范。

在本次修订中，编制组充分调研了国外的相关方法标准和技术文件，但鉴于目前国内现行的众多污染物方法标准已经基本可以支持本标准的修订，并且各方法标准在其本身制修订过程中已经充分参考了国外相关标准文件，例如《环境空气 颗粒物（PM_{2.5}）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656-2013）中关于恒温恒湿设备的温度和湿度控制条件要求，充分参照了美国 EPA 标准、欧洲 EN 标准和日本 JIS 标准中关于 PM_{2.5} 手工监测样品恒温恒

湿条件平衡和称重的相关要求，并与其保持一致。因此本次修订重点参照和引用了国内的相关方法标准，将其作为最基础和最主要的修订依据，对原标准进行更新和完善。同时，充分考虑我国环境空气质量手工监测的实际开展情况和业务发展需求，最终以污染物手工监测采样环节为主体和核心，确定了新标准的修订大纲和主要内容，力求确保切实规范手工监测过程每一步骤的操作要点，以达到方便监测人员快速查找相关内容、有针对性地开展手工监测的目的。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 指导思想

为了推进以环境优化促进经济发展的转变，加快建设资源节约型、环境友好型社会，促进人与自然和谐发展，根据我国的实际国情，以科学发展观为指导，以提高生态文明水平为目标，配合新环境空气质量标准的实施，提高环境空气质量手工监测的客观性、科学性、准确性，以便为环境管理提供服务和技術支撑，适应环境管理和污染控制的需要，最大限度地保护人民群众健康。

总体上，本次规范修订以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据，以最新的空气质量基准研究结果为科学基础，以保护公众健康、生态环境和社会物质财富为宗旨，充分考虑我国复合型、压缩型环境空气污染特征，客观反映我国环境空气质量状况；结合《中国宏观环境战略研究》等研究成果，考虑国家环境空气质量阶段性管理目标，与相关法律、法规、规划、政策和标准相衔接；充分借鉴发达国家和地区环境空气质量管理的经验，参照采用其相关标准和技术法规等；以科学研究成果和实践经验为依据，内容科学、合理、可行，具有科学性和可实施性；制定过程和技术内容尽可能做到公开、公平、公正。

具体上，以我国现有的环境空气质量手工监测开展情况和手工监测方法标准体系为技术基础，参考借鉴国外发达国家和地区的环境空气质量手工监测方法和技术规范。在借鉴国外环境空气质量手工监测标准方法的同时，结合我国环境空气质量手工监测现状及管理要求，同时与新颁布的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）和《环境空气质量指数（AQI）技术规定（试行）》（HJ 633-2012）相衔接，在现有环境空气质量手工监测的基础上，着眼未来发展，兼顾各方需求，制定符合我国实际情况并具有科学性、先进性和可操作性的环境空气质量手工监测技术规范，以达到客观反映我国环境空气质量状况，为环境管理及环境空气质量改善服务的目标。

4.2 基本原则

4.2.1 调整框架，细化章节

本次修订时以原标准的大纲框架为基础，结合近年环境空气质量手工监测的工作需求，对大纲框架进行了适度调整，同时对具体章节内容进行了分类细化和补充完善。在总体框架方面，保留原标准中适用范围、规范性引用文件、术语和定义、采样、监测分析方法、质量保证和质量控制和附录等章节，增补了点位布设、采样时间和频次、数据处理等适合现今手工监测需求的章节。在章节细化方面，根据目前手工监测现状，重点对于原标准“采样”章节进行了细化和增补，将“采样”扩展至“采样、样品运输及保存”，并细分为溶液吸收采样法、吸附管采样法、滤膜采样法、滤膜吸附剂联用法、直接采样法和无动力采样法等六种采样方法进行具体的技术规范，每类方法分别规范其采样系统、采样前准备、采样、样品运输和保存等环节，并在质量保证和质量控制章节补充完善相应内容。

4.2.2 推陈出新，查漏补缺

环境空气质量手工监测规范的宗旨是为各地开展大气污染物手工监测提供全面的、科学的、与时俱进的技术指导。近几年针对大气颗粒物（尤其是细颗粒物 PM_{2.5}）、苯并[a]芘和有机物等的手工监测编制或修订了一系列标准方法和技术规范。在本次手工监测规范的修订中，全面收集整理了现有的、最新的常见大气污染物的手工监测方法，充分引用其相关技术要求；对于手工监测标准方法陈旧且未及时修订的大气污染物，根据现有技术发展，对其手工监测技术规范进行补充完善；除《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）中规定的基本项目、特殊项目和附录 A 参考项目外，对于重视程度较高的挥发性有机物、氨、苯系物、持久性有机物等污染物的手工监测技术规范也纳入了本次修订中；对于原标准中不再适用目前监测现状的气态污染物连续采样装置和间断采样系统装置等部分内容进行了删减。

4.2.3 注重普适性，兼顾新发展

为适应各地环境空气质量管理需要，本次规范修订中重点关注在《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）中规定的基本项目的手工监测技术规范，普遍适用于国家强制性监测项目的手工监测开展需求。以基本监测项目为基础，系统性地规范气态污染物和大气颗粒物两大类监测技术规范，详细阐述气态污染物和大气颗粒物不同采样方式、不同监测方法所涉及的具体性手工监测技术规范内容，对各类污染物的全过程和各环节规范了相应的技术要求。同时，规范修订中兼顾了现今环境空气质量监测的新发展和新要求，例如对未列入《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）但目前广受关注的挥发性有机物监测，对其手工监测的各环节

监测技术进行了相应规范。总之，本次修订重点以《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）要求的监测项目为主线，同时扩展到现今重点关注的特殊类大气污染物的手工监测技术，符合我国环境空气质量监测的实际工作需求，具有普遍适用性，易于推广使用，具备满足国家层面和地方特色监测需求的全面适用性。本次修订过程中，既考虑了与过去规范的衔接，又兼顾今后监测工作发展，保持了手工监测技术规范的可延续性。

4.2.4 规范操作，科学指导

手工监测作为最原始的环境空气质量监测方法，在空气质量监测发展的过程中不断完善，包括制定监测方案、点位布设、手工采样、储存运输、质量控制和质量保证等众多环节，逐渐形成了一套相对完整、系统性的监测技术规范体系。真实准确地获得大气污染物浓度是空气质量监测的最终目的，实现这一目的的根本途径是科学的监测方法，方法越科学、越严格，则越倾向于获得准确的监测结果。手工监测技术规范修订的最根本目的是为大气污染物的手工监测提供更加科学、严谨、细致和全面的操作要求。同时，在本次修订中，综合考虑了各地差异性的监测能力和技术条件，注重技术规范的严谨性和可操作性相结合，突出指导性和实用性，力求修订后的技术规范具备广泛的可适用性和切实可行的操作性，以使其能切实指导各地环境空气质量手工监测工作的开展。

4.3 技术路线

本标准编制组通过参考国内外环境空气质量手工监测相关规范、标准和指南等文献资料，充分调研国内外手工监测领域的环境管理、政策法规和技术发展需求和现状，同时结合当下环境空气质量手工监测开展情况和实践经验，形成《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）修订项目的开题报告，并完成专家论证。

根据开题报告专家论证意见，同时以国内外相关技术规范、操作指南和标准方法为基础，结合国内环境空气质量手工监测的开展现状和发展需求，初步确定技术规范修订的总体框架和技术要点。随后，经过多次的技术研讨会，逐步形成技术规范修订文本初稿、草案和征求意见稿及相应的编制说明。

之后，将按照标准管理部门下发的标准制修订程序要求，完成文本征求意见稿和编制说明的审议、公开征求意见，修改完善后提交技术规范送审稿，重新完善后提交报批稿，直至本技术规范正式发布。

在技术路线和修订思路方面，总体而言，本次技术规范修订以原标准的文本框架为基础，对不再适用于现今手工监测的章节内容进行了删减，并重点根据《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）中涉及到的监测项目已更新替代的手工监测方法，对原标准相应内容进行了更

新完善。同时，对原标准未涉及但目前广泛监测的前沿性大气污染物的手工监测技术进行了增补。此外，重点对将原“采样”章节扩展为“采样、运输及保存”，针对每一种采样方法完善其采样系统、采样前准备、采样、运输及保存等部分的具体技术规范，并在质量保证和质量控制章节补充完善相应内容。总之，对原标准中部分不甚明确的内容，尽可能明确相关技术规范的具体要求，切实规范手工监测过程中每一步的操作要点，以方便监测人员快速查找相关内容，并有针对性、有重点地参照执行。

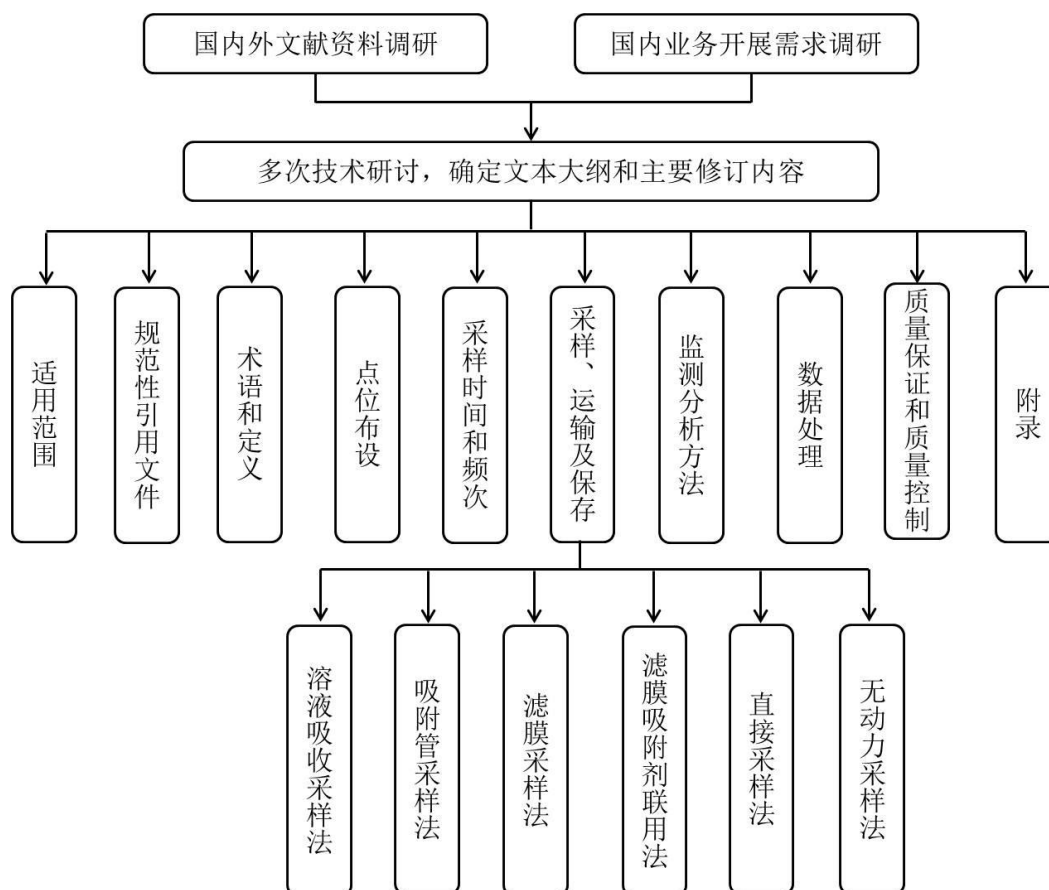


图 4-1 本次规范修订技术路线图

本次规范修订的具体的修订思路和重点修订方向主要体现在以下八个方面。

4.3.1 沿用基本框架

本次修订总体大纲保留原标准的适用范围、引用标准、术语、采样、监测分析方法、质量保证与质量控制以及附录等基本章节，并按照最新要求，将“引用标准”修改为“规范性引用文件”、“术语”修改为“术语和定义”，“采样”补充完善为“采样、运输及保存”。并依据手工监测技术进展和开展需求，针对各章节进行具体的技术内容修订。

4.3.2 增加必要章节

根据目前监测实际需求，以及技术规范整体性、全过程和系统化考虑，本次修订中增补了点位布设、采样时间和频次、数据处理等必要章节。其中，“点位布设”部分规范了手工监测点位布设的基本原则以及采样点周围环境和采样口设置的具体要求；根据监测数据有效性规定，在“采样时间和频次”部分对大气污染物的采样时间和采样频次要求做出了总体规定；“数据处理”部分规定了有效数字、数值修约、异常值判断和处理以及数据搅合和审核等技术要求。补充上述两个章节的目的在于使本次修订更切合标准的名称，即环境空气质量手工“监测”技术规范，而非“采样”技术规范，从而体现监测过程的完整性。

4.3.3 细化采样分类

本次修订中摒弃了原标准在“采样”中“24 h 连续采样、间断采样和无动力采样”的分类方法，同时舍弃了气态污染物和大气颗粒物的子分类。而是根据近年环境空气质量手工监测实际工作需求，按照污染物的采样方法进行分类和细化，即溶液吸收采样法、吸附管采样法、滤膜采样法、滤膜吸附剂联用法、直接采样法和无动力采样法等六大类采样方法，在此基础上，针对每一种采样方法展开具体的技术规范修订。

4.3.4 明确采样环节

本次修订中，重点对不同采样方法的手工监测具体环节进行了明确规范，即实现了手工监测全过程的技术规范。以原标准“24 h 连续采样”的气态污染物监测为例，原标准内容包括采样亭、采样系统、采样前准备和采样四个部分，而在本次修订中将“溶液吸收法”采样分为采样系统、采样前准备、采样和样品运输及保存等四大环节，同时在本标准最后一章“质量保证和质量控制”部分补充完善该采样方法的质控技术要求，从而对手工监测采样全过程从始至终的各个环节进行明确的技术规范，并且每种采样方式均按照以上五个监测环节进行具体规范。在“采样系统”环节，精简内容，明确指出了应参照的既有标准方法；在“采样前准备”环节，扩充了例如仪器检查等内容；在“采样”环节，规范了现场采样步骤，细化了影响采样质量代表性的关键环节，使其具有更强操作性和指导性，例如增加多点采样同步性和可比性要求，提出了采样后端处理的具体要求，强化样品标识，修编了原始采样记录表，增加了采样后整理和交接等过程；在新增的“样品保存和运输”环节，突出了样品保存和运输在整个监测过程中的重要性，规范了运输和保存步骤，保证了操作的规范性和程序性，提出保障样品完整性、安全性和有效性的相关技术要求；在“质量控制和质量保证”环节，除通用性质控技术要求外，针对每种采样方法分别规范了特殊的、具体的质控技术要求。

4.3.5 删减陈旧内容

根据十余年大气污染物手工监测技术发展和监测需求，考虑到环境空气质量监测技术人

员的认识水平不断增加,将原标准中不再适用于现今手工监测实际情况以及监测技术人员熟知的内容进行了大幅删减,例如删除了含有采样亭的连续采样系统装置图、大气颗粒物采样装置示意图、“间断采样”中气态污染物采样部分间断采样系统装置示意图和部分气样捕集装置结构示意图等内容。

4.3.6 紧跟技术发展

近几年我国针对大气颗粒物(尤其是PM_{2.5})、苯并[a]芘和有机物等污染物的手工监测编制或修订了一系列标准方法和技术规范。本次修订中,全面收集整理了现有的、最新的主要大气污染物的手工监测方法标准,并充分引用其相关技术要求,对原标准中过时的技术内容进行了替换和更新,尤其是根据最新方法标准补充完善了大量的技术规范内容,力求推陈出新,从而使整个技术规范与时俱进,切实指导各地手工监测工作的开展。

4.3.7 增补前沿项目

本次修订中重点关注《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中规定的基本项目、特殊项目和附录A参考项目的手工监测技术规范,尤其新标准中增加的细颗粒物PM_{2.5}等污染物的手工监测技术。在实现对新标准涉及的监测项目全覆盖的基础上,又根据目前国内大气污染防治形势和公众关注程度,将挥发性有机物、半挥发性有机物、氨、总烃、苯系物等污染物的监测也纳入到本次规范修订中。相比于原标准,本次修订在监测项目上进行了很大程度的扩展,同时及时跟进前沿监测项目,尽可能做到对重点大气污染物的全覆盖。

4.3.8 突出质控要求

《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)对大气污染物监测的数据质量和数据有效性提出了更高的要求,意味着必须加强环境空气质量监测的质量保证和质量控制。原标准“质量保证与质量控制”章节,对监测人员、监测仪器管理、分析方法适用性和采样质量保证进行了技术规范,其中的“采样质量保证”部分是对各类污染物不同采样方式的总体要求,较为笼统,对应性不强。为更加明确采样过程中的质控要求,本次修订中对该章节进行了大量的补充完善,一方面规定了采样系统气密性检查、现场空白、平行样采集、多点采样、流量偏差等通用性质控要求,另一方面针对不同采样方法具体规定了其特殊性的质控要求,例如吸附管采样法对空气相对湿度应小于90%的要求、采样安全体积要求等,从而突出各方法的质控要求,使其更具有针对性和可操作性,方便监测人员根据对应关系查找和使用。总之,在本次修订中规范明确了手工监测全过程详细的质量保证与质量控制操作要点,加强和突出了手工监测的质控技术要求。

5 标准研究报告

本次规范修订以原标准总体框架为基础，并适当增加必要章节。主要内容包括：适用范围，规范性引用文件，术语和定义，点位布设，采样时间和频次，采样、运输及保存，监测分析方法，数据处理，质量保证和质量控制以及附录。

5.1 适用范围

原标准中规定本技术规范适用于各级环境监测站及其他环境监测机构，由于目前进行环境空气质量监测的单位既有各级环境监测站，又有社会化第三方检测机构以及各类高校、科研单位等组织，因此本标准删除了适用单位的要求，而做出“适用于采用手工方法对环境空气质量进行监测的活动”的总体性要求。

本标准适用的大气污染物由主到次可分为四个层次，一是《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）中规定的基本项目、特殊项目和附录 A 参考项目；二是目前监测要求较少但是原标准涵盖的监测项目，如硫酸盐化速率；三是为保证大气颗粒物监测的完整性，增加了降尘项目；四是新增了大气污染防治需求和公众关注程度较高的挥发性有机物、半挥发性有机物、多环芳烃、氨、总烃等污染物。相对于原标准，本次修订在很大程度上扩展了可适用的污染物监测项目，基本涵盖了目前空气质量监测研究所关注的主要污染物（无机和有机的常规和特殊污染物），从而使本标准在重点服务《环境空气质量标准》监测需求之外，同样可应用于污染物来源解析、臭氧前体物研究、环境暴露影响评估等监测活动。

5.2 规范性引用文件

规定了在技术规范修订中被引用的各文件中的条款而成为本标准的条款，与本技术规范同效，其最新版本适用于本技术规范。

由于近十余年新增、修订或代替的手工监测相关的标准方法和规范众多，一系列先进手工监测技术和新要求被引用于本次修订。当被引用的标准文件修订或代替时，该标准也相应引用其最新版本。

本次规范修订时以引用《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）作为总体要求，其次引用《环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）》（HJ 664-2013）、《环境监测质量管理技术导则》（HJ 630-2011）、《数值修约规则与极限数值的表示和判定》（GB/T 8170-2008）和《环境空气采样器技术要求及检测方法》（HJ/T 375-2007）等标准文件对特定方面进行技术规范，最后重点引用规范修订中涉及到的各污染物具体的、最新的手工监测标准方法，分类归纳，明确引用内容和修订依据，对原标准中相应的技术内容进行了替换和更新。

5.3 术语和定义

原标准定义了环境空气质量手工监测、24 h 连续采样和环境空气质量自动监测等 3 个术语。结合本次修订要点，为使本标准指向明确且更加易于理解，本次修订中定义了 8 个关键性术语，即环境空气质量手工监测、溶液吸收采样法、吸附管采样法、滤膜采样法、滤膜吸附剂联用法、直接采样法、无动力采样法和标准状态。

原标准的“环境空气质量手工监测”术语及其具体定义内容保留，并在“实验室”的基础上增加了“或现场”进行分析的规定，以满足目前环境空气质量监测中确需现场分析的技术要求。

增加“溶液吸收采样法”术语。溶液吸收采样法是气态污染物手工监测的主要采样方式之一，可实现 SO₂、NO_x、O₃、NH₃ 等污染物的连续采样。本定义主要参照了《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）第三章“二 样品的采集”关于“溶液吸收采样法”的相关内容^[53]。

增加“吸附管采样法”术语。吸附管法是气态污染物手工监测的主要采样方式之一，可用于挥发性有机物（包括苯系物、挥发性卤代烃、硝基苯类化合物、醛酮类化合物等）、酚类化合物等污染物监测。本定义主要参照了《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）第三章“二 样品的采集”关于“填充柱采样法”的相关内容。

增加“滤膜采样法”术语。滤膜采样是大气颗粒物的基准监测方法，除监测大气颗粒物质量浓度之外，还是颗粒物成分分析、颗粒物重金属监测、苯并[a]芘、铅、氟化物（小时和日均浓度）等监测的前提。本定义主要参照了《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）第三章“二 样品的采集”关于“颗粒物的采样”的相关内容。

增加“滤膜吸附剂联用法”术语。滤膜吸附剂联用法主要应用于半挥发性有机物的监测，可采集同时存在于气态和颗粒物上污染物，获取两种状态污染物的总浓度。本定义主要参照了《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）第三章“二 样品的采集”关于“两种状态共存的污染物的采样方法”的相关内容。

增加“直接采样法”术语。直接采样法是指采用注射器、真空罐、真空瓶、气袋等捕集装置采集大气污染物的手工监测方法。尤其是采用真空罐采集挥发性有机物是目前挥发性有机物监测的主流方法，应用广泛。因此直接采样法也是环境空气质量手工监测的重要采样方法之一。本定义主要参照了《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）第三章“二 样品的采集”关于“直接采样法”的相关内容。

增加了“无动力采样法”术语。无动力采样是利用气体分子扩散的原理进行样品收集的方式，目前仍然是硫酸盐化速率、氟化物和降尘等污染物的主要采样方式。原标准中在“4.3

无动力采样”部分有关于无动力采样法原理解释说明，本次修订中，为保证各采样方法的平衡和对应，将原标准的解释说明部分作为术语转移至“术语和定义”中。

增加“标准状态”术语，其定义方式参考《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)的 3.14，凡文本正文和附录中涉及到污染物浓度的，均指标准状态下的浓度。

原标准的“环境空气质量自动监测”术语被删除，与本标准关联性小。

5.4 点位布设

本章属于新增章节，具体规范了手工监测点位布设的基本原则，并规定了监测点周围环境和采样口设置的具体要求。

关于手工监测监测点布设的基本原则，应根据监测任务的目的是和具体要求布设，必要时需经过现场勘查后再合理设定监测点位数量和位置。所选点位应具备代表性，能够客观反映监测范围内待测大气污染物的浓度水平，监测点位和数量需满足监测任务要求。

监测点的具体要求包括监测点周围环境要求和采样口具体设置要求。手工监测数据的准确性和有效性与监测点周围环境和采样口的设置密切相关。参照各地近年手工监测实践经验以及《环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）》(HJ 664-2013)的技术要求（包括采样口到建筑物顶部与地平线夹角小于 30°、采样口距地面高度在 1.5~15m 范围内、采样口周围水平面应保证 270° 以上的捕集空间等）^[54]，本标准对监测点周围环境和采样口设置提出了具体的技术规范。

除选择性引用 HJ 664 的相关技术要求外，同时增加了“遇到对监测影响较大的雨雪天气及风速大于 8m/s 等天气条件下，不宜进行手工监测”等要求，具体参照《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》(HJ 618-2011) 6.1.1 中“采样不宜在风速大于 8 m/s 等天气条件下进行”的规定，以保证监测数据的有效性。

明确手工监测点位布设要求，尤其是监测点监测仪器架设要求，可有效保证监测数据的代表性和可比性，包括多点位同时采样的可比性和单点位连续采样的可比性。

5.5 采样时间和频次

本章属于新增章节，将原标准中分散于各采样方法中的采样时间和频次要求归纳为一体，目的是对各种采样方法适用的污染物的采样时间和频次做出总体要求，并突出显示。本章规定《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)涵盖的污染物的采样时间和频次，应根据 GB 3095 的污染物监测数据有效性规定的要求来确定；其他污染物可参照执行，或根据监测目的、任务要求、污染物浓度水平、监测分析方法检出限等因素确定。

同时，针对通过连续采样和间断采样来获取小时浓度均值的采样时间和频次分别进行了

规定，连续采集至少 45min 的采样时间要求与 GB 3095 要求一致。使用间断采样采集瞬时样品的要求“应在 1 h 内等时间间隔地采集 2~4 个样品”，主要参照了《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996) 的 8.2.1 “在 1h 内，以等时间间隔采集 4 个样品”和《室内环境空气质量监测技术规范》(HJ/T 167-2004) 4.6.1 “采用瞬时采样法时，一般采样间隔时间为 10~15min，每个点位应至少采集 3 次样品”的相关内容，目的是获得相对均匀、有代表性的样品。

对于无动力采样法的采样时间和频次要求保留原标准中相关内容，并增加了“降尘采样时间为 30 ± 2 d”的要求，与《环境空气 降尘的测定 重量法》(GB/T 15265 -94) 要求一致。

5.6 采样、样品运输及保存

本章是对原标准“采样”章节的大幅调整、更新和完善。本次修订中，舍弃了原标准“24 h 连续采样、间断采样和无动力采样”的分类方法，以及气态污染物和大气颗粒物的子分类。综合考虑近年环境空气质量手工监测的实际工作需求以及空气质量监测技术人员的监测思路 and 习惯，本次修订中按照目前大气污染物手工监测的主要采样方法进行分类，即溶液吸收采样法、吸附管采样法、滤膜采样法、滤膜吸附剂联用法、直接采样法和无动力采样法等六大类采样方法，并针对每一种采样方法展开具体的技术规范修订。

原标准中气态污染物和大气颗粒物的采样技术规范基本包括采样系统、采样前准备和采样等 3 个部分。在本次修订中，为了更系统和有针对性地规范各类污染物的采样技术，对不同采样方法的具体技术规范，除保留采样系统、采样前准备和采样技术规范外，又分别增加了样品运输和保存环节，并在最后一章“质量控制和质量保证”中充实完善各类采样方法的通用和特殊质控技术要求，从而使每种采样方法的技术规范扩展到采样系统、采样前准备、采样、样品运输和保存、质量保证与质量控制等 5 个部分，覆盖到采样的全过程，对各环节分别列出更为具体的操作规范，很大程度地充实了手工采样重要环节的技术要求。

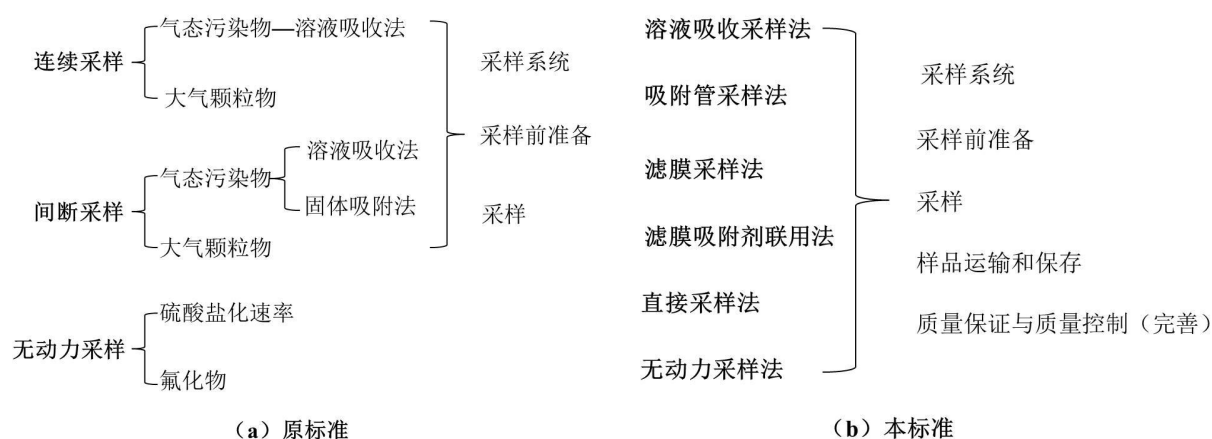


图 5-1 新旧标准采样部分大纲框架图对比

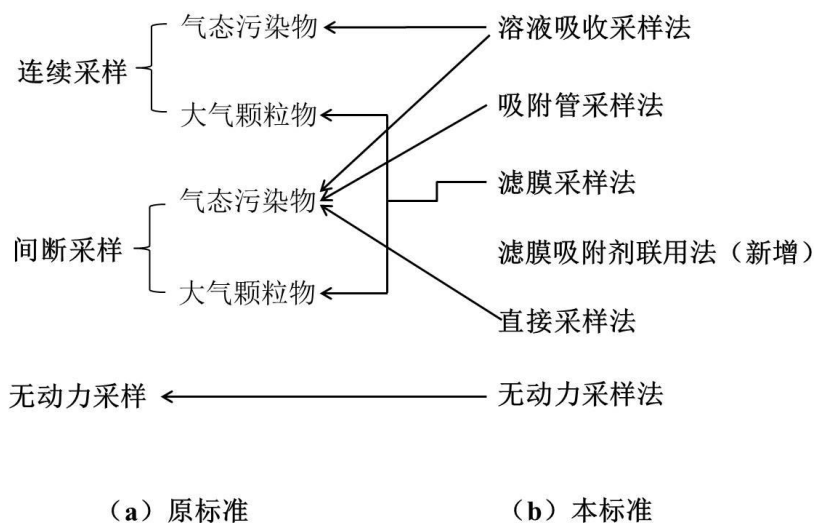


图 5-2 新旧标准采样大纲对应关系图

5.6.1 溶液吸收采样法

原标准“4.1.2 气态污染物监测”针对的是采用溶液吸收采样法对气态污染物进行 24 h 连续采样的技术规范。本标准直接将该部分修订为“6.1 溶液吸收采样法”的技术规范。

5.6.1.1 适用项目

根据各污染物的监测方法标准，明确“溶液吸收采样法适用于 SO₂、NO₂、NO_x、O₃ 等污染物的样品采集。”在此基础上，还可扩展到 NH₃、氯化氢、酰胺类等污染物的监测采样。

5.6.1.2 采样系统

原标准 4.1.2.2 规定“气态污染物采样系统由采样头、采样总管、采样支管、引风机、气体样品吸收装置及采样器等组成”，本标准修订为“采样系统主要由采样管路、采样器、吸收装置等部分组成”。主要修订如下：

将原标准“采样头、采样总管、采样支管”概括为“采样管路（包括采样管、防虫网、防尘罩、管路保温加热装置等）”；删除原标准“引风机”；将原标准“气体样品吸收装置”简化概括为“吸收装置”。

因《环境空气采样器技术要求及检测方法》（HJ/T 375-2007）和《24 小时恒温自动连续环境空气采样器技术要求及检测方法》（HJ/T 376-2007）颁布，气态污染物连续采样的采样器的具体技术技术指标要求可直接参见上述标准^{[55]-[56]}。

将原标准“图 4-2 多孔玻板吸收瓶（管）结构示意图”进行完善，将原标准中所示的第二种多孔玻板吸收瓶替换为《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）中所示的普通

型多孔玻板吸收瓶，修改图标题为“常见多孔玻板吸收瓶（管）结构示意图”；同时，将原标准中“气样吸收装置多为多孔玻璃筛板吸收瓶（管）”完善为“气样吸收装置主要多为多孔玻璃筛板吸收瓶（管）和冲击式吸收管”。

原标准 4.1.2.2 2) 中采样管路要求“材料可用不锈钢、玻璃或聚四氟乙烯等”，本标准完善为“采样管路一般可用不锈钢、玻璃、聚四氟乙烯等材质，采集氧化性和酸性气体采样应避免使用金属材质采样管。”例如《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）明确要求“采样管线须采用玻璃、聚四氟乙烯等不与臭氧起化学反应的惰性材料”。

删除原标准“图 4-1 连续采样系统装置示意图”，已不适用于当前监测需求。

5.6.1.3 采样前准备

溶液吸收采样法的采样前准备主要规范了气路清洁、气密性检查、流量校验、试剂与材料准备等通用要求，以及吸收瓶阻力和吸收效率测试等特定技术要求。

本标准 6.1.3.1 规定“检查进气管采样管路是否洁净，如不洁净应进行清洗或更换管路。”检查气路清洁属于环境空气质量监测技术规范的通用要求，是对原标准 4.1.2.3 1) 的完善。

本标准 6.1.3.2 要求采样前需对采样系统进行气密性检查，属于环境空气质量监测的通用技术规范。首先保证采样管路连接正确，封闭吸收瓶进气口，流量检查时吸收瓶中无气泡冒出，采样仪器流量计无流量显示，则气密性合格。同时可参照《环境空气采样器技术要求及检测方法》（HJ/T 375-2007）附录 A “当系统真空度达到 5 kPa 时，一分钟内下降不超过 0.15 kPa”为气密性检查依据。

本标准 6.1.3.3 要求针对不同大气污染物选择符合要求的吸收瓶（管），具体要求参见污染物的方法标准。《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009）的 6.1 和《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》（HJ 534-2009）的 6.1 均规定“应选择气密性好、阻力和吸收效率合格的吸收管清洗干净并烘干备用。在采样前装入吸收液并密封避光保存”。要求在采样前准备阶段进行吸收瓶阻力测定和吸收效率测试，阻力测定和吸收效率测试要求参照保留原标准附录 B 和附录 C 的技术要求执行，同时参考了《环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ 479-2009）的 5.4 中规定的“吸收瓶的玻板阻力、气泡分散的均匀性及采样效率按本标准附录 A 检查”的相关要求。

本标准 6.1.3.4 要求“采样前、后用经过检定合格的流量计校验采样系统的流量，流量误差应小于 5%”。原标准中仅规定了采样前需进行流量检查，在此修订为采样前后均进行流量检查。具体参照了《环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ 479-2009）的 7.3 规定的“采样前应检查采样系统的气密性，用皂膜流量

计进行流量校准。采样流量的相对误差应小于±5%。”以及《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》(HJ 504-2009)的 4.1 规定“用皂膜流量计校准采样系统在采样前和采样后的流量,相对误差应小于±5%”等要求。删除原标准“限流孔”的相关要求,恒流装置可概括,本标准增加了“观察恒流装置、仪器温控装置、采样器压力传感器、计时器是否正常”,代替原标准“温度控制系统及时间控制系统检查”技术要求。

5.6.1.4 采样

本标准 6.1.4.1 新增要求“到达采样现场后,观测并记录气象参数和天气状况”,属于环境空气质量监测的通用技术规范要求。其中,气象状况不仅限于温度、相对湿度、压力、风向和风速等气象五参数,还应包含当天的天气总体状况,例如晴、阴、云、雨、雪等,用于决定当天是否符合采样要求。

本标准 6.1.4.2 关于采样管路连接,要求“正确连接气体采样管路系统”。依据实际监测经验并参照《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533-2009)的 10.5 和《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》(HJ 534-2009)的 10.3 规定“开启采样泵前,确认采样系统的连接正确,采样泵的进气口端通过干燥管(或缓冲管)与采样管的出气口相连,如果接反会导致酸性吸收液倒吸,污染和损坏仪器。”同时,要求“做好样品标识”,使每个样品具备唯一性、对应性和可溯源性。

本标准 6.1.4.3 要求“设置适当的采样时间,调节流量至规定值,采集样品”,属于环境空气质量监测的通用技术要求。是对原标准 4.1.2.4 1)“启动采样器、进行采样。”的完善

本标准 6.1.4.4 新增要求“采样过程中,采样人员应观察采样流量的波动和吸收液的变化”。依据实际监测经验并参照《环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 479-2009)的 7.2 中也有“采样过程注意观察吸收液颜色变化,避免因氮氧化物质量浓度过高而穿透”的规定。

本标准 6.1.4.5 要求样品采集后密封保存,同时“记录采样起止时间、流量,以及气温、气压等参数”,用于计算污染物监测浓度,属于环境空气质量监测的通用技术规范,是对原标准 4.1.2.4 1)“记录采样流量、采样时间、温度和压力等参数”的保留和完善。在本标准附录 D 中给出了参考性的采样记录内容和格式。

5.6.1.5 样品运输和保存

本标准 6.1.5.1 和 6.1.5.2 要求样品采集后应立即密封并尽快送至实验室分析,在运输过程中防止因撞击和剧烈振动而损害样品,从而保证样品的新鲜性和完整性,尽可能减少运输过程中外界对样品的干扰和损坏。例如《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》(HJ 504-2009)的 9.3 规定“装有吸收液的采样管,在运输、保存和取放过程中应防止倾斜

或倒置，避免吸收液损失”和《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009）的 10.6 和《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》（HJ 534-2009）的 10.4 均规定“为避免采样管中的吸收液被污染，运输和贮存过程中勿将采样管倾斜或倒置，并及时更换采样管的密封接头。”

本标准 6.1.5.3 要求对样品采取避光、保温或低温的保存措施，防止样品变质。在污染物监测的方法标准中，一般都有样品保存的相关规定。例如《环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》（HJ 483-2009）的 10.4 规定“在样品采集、运输及存放过程中应避免日光直接照射”；《环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ 479-2009）的 7.3 中规定“采样期间，样品运输和存放过程中应避免阳光照射。气温超过 25℃时，长时间（8 h 以上）运输和存放样品应采取降温措施”；《环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ 479-2009）的 7.5 中规定“样品采集、运输及存放过程中避光保存，样品采集后尽快分析”；《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》（HJ 504-2009）的 5.1 规定“样品在运输及存放过程中应严格避光”等。

本标准 6.1.5.4 要求“样品到达实验室交接后，应尽快分析，如不能及时测定，应按各项目的标准要求妥善保存，并在样品有效期内完成分析”。例如《环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》（HJ 483-2009）的 10.4 规定“如果样品不能当天分析，需在 4~5℃下保存，但存放时间不得超过 7 d”；《环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ 479-2009）的 7.3 中规定“气温超过 25℃时，长时间（8 h 以上）运输和存放样品应采取降温措施”；《环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ 479-2009）的 7.5 中规定“若不能及时测定，将样品于低温暗处存放，样品在 30℃暗处存放，可稳定 8 h；在 20℃暗处存放，可稳定 24 h；于 0~4℃冷藏，至少可稳定 3 d”；《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》（HJ 504-2009）的 5.1 规定“样品于室温暗处存放至少可稳定 3 d”等。

5.6.2 吸附管采样法

本章节对应的是原标准“4.2.2 气态污染物监测”中采样固体吸附法对气态污染物进行间断采样的技术规范。吸附管采样法是气态污染物（尤其是有机物、汞）手工监测间断采样的主要方法之一。本标准直接将该部分修订为“6.2 吸附管采样法”的技术规范，对相应技术要求进行了大量补充和完善。

5.6.2.1 适用项目

根据各污染物的监测方法标准，明确“吸附管采样法适用于汞、挥发性有机物等气态污染物的样品采集。”在此基础上，还可扩展到挥发性卤代烃、苯系物、硝基苯类化合物、醛、酮类化合物、酚类化合物等污染物的监测采样。

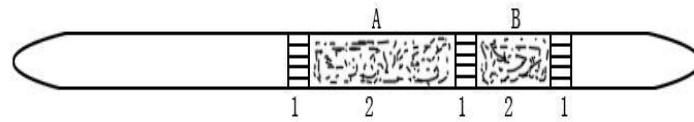
5.6.2.2 采样系统

本标准 6.2.2 关于采样系统，明确“吸收管为装有各类吸附剂的普通玻璃管、石英管或不锈钢管”，主要依据有《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 644-2013）的 4.5 要求“吸附管为不锈钢或玻璃材质”、《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》（HJ 583-2010）的 4.6 要求“采样管的材料为不锈钢或硬质玻璃”和《环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法》（HJ 542-2009）的 5.3 “巯基棉采样管：石英”等相关内容。

本标准在此也指出“常见的吸附剂为活性炭、硅胶和有机高分子等”，主要参考《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 644-2013）的 4.5 要求“吸附管内填充 Carboxen C、Carboxen B、Carboxen 1000”等石墨化碳黑或聚二甲基硅氧烷吸附剂；《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》（HJ 584-2010）和《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》（HJ 645-2013）则采用活性炭吸附剂吸附苯系物和挥发性卤代烃；《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 738-2015）中“以硅胶吸附管采集环境空气中硝基苯类化合物”；《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》（HJ 638-2012）以玻璃采样管中填充 XAD-7 树脂吸附酚类化合物和《环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法》（HJ 542-2009）以填充巯基棉的石英吸附管采集汞等。

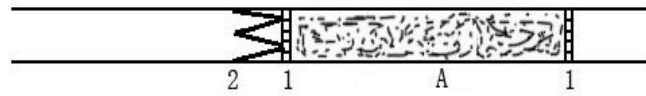
同时明确“吸附剂的类型、粒径、填装方式、填装量及吸附管规格需符合项目标准分析方法要求”。

本标准的“图 2 活性炭采样管”参照于《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》（HJ 584-2010）中 5.4 的“图 1 活性炭采样管”，是对原标准“图 4-5（3）活性炭采样管”的更新和改进。“图 3 高分子吸附剂采样管”参照于《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》（HJ 638-2012）的“图 1 玻璃采样管结构示意图”。两种吸附管是固体吸附法的常见吸附管。



1—玻璃棉 2—活性炭 A—100 mg 活性炭 B—50 mg 活性炭

图 5-3 活性炭采样管



1—不锈钢网/滤膜 2—弹簧片 A—固体吸附剂

图 5-4 高分子吸附剂采样管

5.6.2.3 采样前准备

本标准 6.2.3.1~6.2.3.3 关于采样前准备，对仪器检查、采样前后流量校准及误差范围、密封吸附管等通用技术要求进行了规定。

重点增加了 6.2.3.4 “6.2.3.3 固体吸附管在使用前应按比例抽取一定数量进行空白和吸附/解吸（脱附）效率测试，结果应符合各项目监测方法标准要求；新购和采集高浓度样品后的热脱附管在使用前需进行老化”的技术要求。具体参照了《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 644-2013）的 4.7 要求“新购的吸附管或采集高浓度样品后的吸附管需进行老化”，《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》（HJ 583-2010）的 5.1 要求“新填装的采样管应用老化装置或具有老化功能的热脱附仪老化”，以及《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 644-2013）的 10.1 要求“采集样品前，应抽取 20%的吸附管进行空白检验，当采样数量少于 10 个时，应至少抽取 2 根”等相关要求。各类吸附管老化操作的具体温度、流量和时间应参照相关污染物的方法标准。

5.6.2.4 采样

本标准 6.2.4.1、6.2.4.2、6.2.4.4 和 6.2.4.5 关于采样，对记录气象参数和天气状况、正确连接采样管路并标识、设置采样时间和流量、样品密封保存、记录采样信息等通用技术要求进行了规范。

本标准 6.2.4.2 中强调了“吸附管进气端朝向应符合方法标准的规定，垂直放置并进行固定”技术要求，目的是预防固体吸附剂填充不严。当采样管水平放置的情况下，如果存在振动，填充柱上层容易出现空隙，造成气流直接穿过填充柱上层空隙，从而影响吸附效

率。

本标准 6.2.4.3 关于采样系统气密性检查，“采用与采样相同规格的吸附管，连接到采样器上，打开采样泵，堵住吸附管进气端，流量计流量应归零，否则应进行漏气检查。”主要参考了《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 644-2013）的 6.2.1 要求“气密性检查：把一根吸附管（与采样所用吸附管同规格，此吸附管只用于气密性检查和预设流量用）连接到采样泵，打开采样泵，堵住吸附管进气端，若流量计流量归零，则采样装置气路连接密闭性良好，否则应检查气路气密性”的相关要求，突出了气密性检查的文字表达。

5.6.2.5 样品运输和保存

本标准 6.2.5 关于样品运输和保存要求参照溶液吸收采样法 6.1.5 执行，其他要求参见各项目方法标准。

5.6.3 滤膜采样法

5.6.3.1 适用项目

明确本标准中滤膜采样法主要适用于大气颗粒物（TSP、PM₁₀和 PM_{2.5}）、颗粒物中重金属、苯并[a]芘、氟化物（小时和日均浓度）等污染物的样品采集，在此技术上，还可扩展到颗粒物成分分析和污染源解析的颗粒物样品采集。

5.6.3.2 采样系统

本标准 6.3.2 规定滤膜采样法的“采样系统由颗粒物切割器、滤膜夹、流量测量及控制部件、采样泵、温湿度传感器、压力传感器和微处理器等组成”。根据实际监测经验，在原标准“采样系统有颗粒物切割器，滤膜、滤膜夹和颗粒物采样器组成”的基础上，增加了“流量测量及控制部件、采样泵、温湿度传感器、压力传感器和微处理器等组成”。《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656-2013）的 5.1 也有“PM_{2.5}采样器由切割器、滤膜夹、流量测量及控制部件、抽气泵等组成”的相关规定。

关于采样器的性能和技术指标，删除原标准关于切割器、滤膜、滤膜夹和采样器的性能指标技术要求，本标准中明确 TSP 采样系统技术指标应满足《总悬浮颗粒物采样器技术要求及监测方法》（HJ 374-2007）的要求^[57]，PM₁₀和 PM_{2.5}采样器性能和技术指标应符合《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）采样器技术要求及检测方法》（HJ 93-2013）^[58]的规定。

5.6.3.3 采样前准备

本标准 6.3.3.1 新增切割器清洗要求，即“采样期间如遇特殊天气，如扬沙、沙尘暴或

重污染及以上天气时应及时清洗”。长时间采样后的切割器内部会积累粗颗粒物，如不及时清洗，粗颗粒物可能会再次悬浮而进入采样管，从而产生测量误差。尤其是大风、扬沙、沙尘暴等恶劣天气过程之后应及时清洗切割器。“采样时长超过 7 天时，也需定期清洗”的规定是基于国内外各厂家采样器的调研结果而提出，并且参照了《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656-2013）的 6.1.1 中“一般情况下累计采样 168 h 应清洗一次切割器”和《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）采样器技术要求及检测方法》（HJ 93-2013）中切割器 7 天加载测试的要求。

本标准 6.3.3.2 要求“如果颗粒物切割器有涂抹粘附剂（如凡士林或硅油等）去除大颗粒物要求的，采样人员应严格按照仪器说明书执行”，在颗粒物采样器涂抹吸附物质，目的是增强其对大颗粒物的粘附性和采样系统的气密性。尤其是撞击式颗粒物切割器是利用不同粒径的颗粒物在同一高度下偏移的距离不同来筛选颗粒物，凡士林等粘附剂的作用是吸附较大粒径的颗粒物，如果涂层不均匀、不新鲜，吸附作用会减弱而影响监测结果，因此采样前必须检查和补充。

本标准 6.3.3.3 关于环境温度检查、6.3.3.4 压力传感器检查、6.3.3.5 采样流量检查和 6.3.3.6 气密性检查，分别引用自《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656-2013）的 6.1.2、6.1.3、6.1.5 和 6.1.4。

本标准 6.3.3.7 中明确“如果仪器使用说明书对环境温度、气压、采样流量等校准方法和顺序有特别要求的，可按照仪器说明进行校准。”该条是对本标准 6.3.3.3~6.3.3.5 的补充强调说明。

本标准 6.3.3.8 明确了采样膜的选用要求和采样前滤膜检查操作。其中，滤膜的本底、均匀性和稳定性直接影响着颗粒物样品后续分析结果的准确性。本条还参照了《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》（HJ 618-2011）的 5.3 规定“根据样品采集目的可选用玻璃纤维滤膜、石英滤膜等无机滤膜或聚氯乙烯、聚丙烯、混合纤维素等有机滤膜”；《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656-2013）的 6.1.6 规定滤膜检查应“滤膜应边缘平整、厚薄均匀、无毛刺、无污染，不得有针孔或任何破损”等要求。除上述参照的要求，又根据实际操作过程中发现的问题，增加了“无碎屑、无折痕”的要求。本条是对原标准 6.4.2.4）“在颗粒物采样时，采样前应确认采样滤膜无针孔和破损，滤膜的毛面应向上”的补充完善。

本标准 6.3.3.9 特别针对滤膜夹新增了检查要求，即“无污染、无损坏”。

5.6.3.4 采样

本标准 6.3.4.1 关于采样时气象状况的观测和记录，与气态污染物连续采样要求一致。

本标准 6.3.4.2 是对采样时滤膜放置过程的具体规范。结合《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》(HJ 618-2011) 的 6.1.3 “采样时, 将已称重的滤膜用镊子放入洁净采样夹内的滤网上, 滤网毛面应朝进气方向。将滤膜牢固压紧至不漏气” 和《环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 手工监测方法 (重量法) 技术规范》(HJ 656-2013) 的 6.2.3.1 “采样时, 将已编号、称重的滤膜用无锯齿状镊子放入洁净的滤膜夹内, 滤膜毛面应朝向进气方向。将滤膜牢固压紧” 等相关要求, 对原标准 4.1.3.3 2) 的相关描述进行更新完善。同时, 参照《环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 手工监测方法 (重量法) 技术规范》(HJ 656-2013) 的 6.2.3.2, 对采样参数设置进行了通用性的技术要求。

本标准 6.3.4.3 是对采样结束后取出并保存滤膜的操作要求。结合《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》(HJ 618-2011) 的 6.1.3 “采样结束后, 用镊子取出。将有尘面两次对折, 放入样品盒或纸袋, 并做好采样记录” 和《环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 手工监测方法 (重量法) 技术规范》(HJ 656-2013) 的 6.2.3.3 “采样结束后, 用镊子取出滤膜, 放入滤膜保存盒中, 记录采样体积的信息” 的相关要求, 对原标准 4.1.3.3 2) 的相关内容进行更新完善, 进一步明确了“检查滤膜是否有破裂或滤膜上尘的边缘轮廓是否清晰、完整”、整膜分析和非整膜分析时采样滤膜的对折要求、“如需同时采集气态污染物时, 采集完成后需取出捕集介质并密封” 等要求, 同时明确采样记录信息, 采样记录的内容和格式参加附录 D。

本标准 6.3.4.4 新增要求滤膜平衡及称重记录表、标准膜称重记录表参照《环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 手工监测方法 (重量法) 技术规范》(HJ 656-2013) 附录 D 的“D.2 滤膜平衡及称量记录表” 和“D.3 标准滤膜称量记录表”。

本标准 6.3.4.5 新增 “6.3.4.5 采样前、后用经检定合格的流量计校验采样系统的流量, 流量误差应小于 5%” 的要求, 参考自《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 采样器技术要求及检测方法》(HJ 93-2013) 的 6.1.1 和 6.2.1 “平均流量偏差: ±5% 设定流量”, 一是保证采样的精度要求, 二是为了防止流量偏差过大导致采样时不在采样器流量工作点。

5.6.3.5 样品运输和保存

本标准 6.3.5.1 要求采样后样品密封并尽快移交分析, 同时进行交接记录, 属于监测通用技术要求。

本标准 6.3.5.2 明确要求“滤膜样品运输过程中, 应保持滤膜平放且毛面向上, 避免运输过程中剧烈抖动。” 上述要求目的是避免颗粒物样品面与滤膜盒内壁接触而导致的样品损失。

本标准 6.3.5.3 要求样品低温保存, 在运输过程中采取相应的保护措施。采取低温措施, 目的是减少样品中硝酸铵等半挥发性的颗粒物的挥发而导致的重量损失。

本标准 6.3.5.4 要求不能及时分析的样品，“应在 4℃条件下冷藏保存，并在方法标准要求的时间内完成称量和分析；对分析有机成分的滤膜采集后应放入-20℃冷冻箱内保存至样品处理前，为防止有机物的损失，不宜进行称量”，保留并完善原标准 6.4.2 5)“滤膜采集后，如不能立即称重，应在 4℃条件下冷藏保存；对分析有机成分的滤膜采集后应放入-20℃冷冻箱内保存至样品处理前，为防止有机物的分解，不宜进行称重”的技术要求，并增加了完成称重的期限。主要参照了《环境空气 PM₁₀和 PM_{2.5}的测定 重量法》(HJ 618-2011)的 6.2 规定“滤膜采集后，如不能立即称重，应在 4℃条件下冷藏保存”；《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656-2013)的 6.2.4 规定“如不能及时平衡称重，应将滤膜放置在 4℃条件下密闭冷藏保存，最长不超过 30d”，与美国 EPA 标准中的规定一致。

5.6.4 滤膜吸附剂联用法

5.6.4.1 适用项目

根据各污染物的监测方法标准，明确“滤膜吸附剂联用的综合采样法适用于多环芳烃(苯并[a]芘除外)等半挥发性有机物的样品采集。”

一些大气污染物，如多环芳烃、有机氯农药、二噁英等，在环境空气中以气态和颗粒态两种形式存在，需同时测定两种形式时，须用滤膜加固体吸附剂联合采集才能有效采样。目前国内相关的标准方法有《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014)^[59]、《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.2-2008)^[60]、《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013)、《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 647-2013)，国际上有 EPA TO-4A、TO-13A 和 TO-9A、ASTM D6209-98 等，基本上采用中流量和大流量采样，主要适用于采集以气溶胶状态存在的物质，或者采集环境中浓度较低、需要大体积浓缩的半挥发性有机物。其采样设备和操作基本与滤膜采样相同，主要是在滤膜采样夹后面流路中增加一个吸附剂采样筒，用于放置采样用的吸附剂。

滤膜和吸附剂联用的采样方式主要用于环境空气中半挥发性有机物的监测，因此本章节重点参照《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014)进行相关内容的修订。

5.6.4.2 采样系统

本标准 6.4.2 要求“在 6.3.2 的基础上，增加气态污染物捕集装置，主要包括装填吸附剂的采样筒、采样筒架及密封圈等。采样系统性能和技术指标应满足 HJ691 的规定。”

监测项目有特殊要求时，如采集的污染物同时存在于气态和颗粒物中，采样系统中在颗

颗粒物滤膜法的基础上，需增加气态污染物捕集装置，主要用于采集含有气态和固态半挥发性有机物。采样头由滤膜夹和采样筒架组成，其他部分与颗粒物采样系统相同。目前有国内外都有此类仪器供应，在仪器性能和技术指标上和滤膜采样器几乎相同。

具体参照《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）中 4.1.1 “采样头主要由采样切割器、滤膜及滤膜支撑部分、装填吸附剂的采样筒、采样筒架及硅橡胶密封圈组成”。HJ 691 对采样器的性能和技术指标也有明确规定，可参照使用。

5.6.4.3 采样前准备

本标准 6.4.3.1 提出了采样吸附剂的选用要求和采样前的处理，即“吸附剂的材质、本底、均匀性、稳定性需符合所采项目方法标准要求，如有需要则根据方法标准要求进行相应的前处理。”因为吸附剂的材质、本底、均匀性和稳定性直接影响着样品的吸附效率和后续分析结果的准确性。吸附剂在生产、运输、保存过程中会带入一些干扰物，有些吸附剂在使用前需进行活化，所以需进行合适的前处理，以满足采样要求。《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》（HJ 77.2-2008）和《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 646-2013）等都有此类步骤。

本标准 6.4.3.2 规定“采样筒的准备见 HJ 692，采样筒架及密封圈应确保无污染、无损坏。”因为采样筒和吸附剂直接接触，必须保证清洁，采样筒架及密封圈与采样筒相连，有污染也会影响吸附剂。上述部件若有破损，或导致系统漏气，或样品气体不完全通过吸附剂而降低采样效率，因此要保证完好无损。本条参照了《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）的 8.1 “滤膜和采样筒的准备规定”章节的相关内容，以及《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》（HJ 77.2-2008）的 13.2.1.2 “采样器的安装和使用：安装工具和采样器部件应冲洗干净，以减少污染的可能性。”

本标准 6.4.3.3 规定“按监测方法标准要求将吸附剂放于采样筒内，用洁净的铝箔包裹备用。”吸附剂在现场放入采样筒内，吸附剂和采样筒容易受污染，如使用混合吸附剂，安装比较麻烦，现场不方便操作，一般都是在实验室内安装。《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 646-2013）的 7.2.2 “采样前、后将采样筒用铝箔纸包好，放于保存盒内，保证玻璃采样筒及其里面的吸附剂在采样前和采样后不受沾污。”

《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）的 8.1 “滤膜和采样筒的准备规定”章节的也有类似规定。

本标准 6.4.3.4 规定“滤膜使用前应根据监测方法的要求进行高温灼烧”，参照了《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）8.1.1 中“滤膜使用前应根据监测方法的要求进行高温灼烧，一般在 400℃灼烧 4 小时以上”的要求。其余的采样前准备同滤膜法，

具体参见本标准 6.3.3。

5.6.4.4 采样

样品的采集过程与滤膜法基本相同,只增加将采样筒放入采样筒架内及采样结束时取出保存。

本标准 6.4.4.1 是对采样时采样筒的安装要求:“根据仪器说明书把采样筒放入采样器的采样筒架内,确保密封圈安装正确。”采样前将内有吸附剂的采样筒放入仪器的采样筒架内,按要求安装,保证稳固密封。这是采样的基本要求,正确的安装才能保证得到良好的采集效果。在《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.2-2008)的 7.1.2 “使用实验室用无尘纸将采样装置内采集颗粒物和气溶胶部分的接口处擦干净。将装有 2 个 PUF 的吸附材料充填管安装到采样装置上,把滤膜放在滤膜架上,固定好。”《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014)的 8.2 样品的采集和保存:“按图 1 从下到上依次安装采样器和采样头,确保仪器稳固。”《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013)的 8.1.1 “现场采样前要对采样器的流量进行校正,依次安装好滤膜夹、吸附剂套筒,连接于采样器,调节采样流量,开始采样。”

本标准 6.4.4.2 “采样结束后,将采样筒从采样筒架内取出,用洁净的铝箔包裹好,放入样品保存筒中,密封,贴上标签。”这可保证采集好的样品不受污染、损坏,及时贴上标签以避免样品混淆。《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013)的 8.1.1 “采样结束后打开采样头上的滤膜夹,用镊子轻轻取下滤膜,采样面向里对折,从吸附剂套筒中取出采样筒,与对折的滤膜一同用铝箔纸包好,放入原来的盒中密封。”其滤膜部分的要求与 6.3.3 一致。《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014)的 8.2 “样品的采集和保存”的规定更为具体,其中“(1) 采样结束后,关闭电源,卸下采样头,将采样头带到干净、无污染和避光的地方,戴上白色棉手套或外科医用手套,将玻璃采样筒从采样头下端取出,用原来包裹采样筒的铝箔包裹好。”“(2) 小心地用镊子将滤膜取下,将样品向里对折后与玻璃采样筒放在一起。用铝箔包好,放入样品保存筒中,盖上盖,再贴上标签。”以上都是本条技术规范的主要参照依据。

《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014)对采样部分作了详细的规定,上述未包括的其余采样技术要求可参见本标准 6.3.4。

5.6.4.5 样品运输和保存

本标准要求此部分的技术要求参见 6.1.5 和 6.3.5。

对于采用滤膜吸附剂联用法采集的样品的运输和保存,不同项目的要求各有差异,具体

的规定有《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014)的 8.2 (3)“将采样筒保存在低于 4℃的环境内, 如果样品不能在 24 小时内分析, 则应将滤膜和吸附剂放置于专用的密封样品盒内, 并立即放入 4℃冷藏箱内保存至样品处理前, 以防止有机物的分解。”《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013)的 8.2 “样品采集后应避光于 4℃以下冷藏, 7 日内提取完毕; 或在-15℃以下保存, 30 日内完成提取。”《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.2-2008)的 7.1.6 “采样结束后尽量在阴暗处拆卸采样装置, 避免外界的污染。将吸附材料充填管密封, 装入密实袋中。滤膜采样面向里对折, 用铝箔包好后装入密实袋中密封保存。样品应低温保存并尽快送至实验室分析。”

以上均符合本标准 6.3.5 的要求, 因此不另做规定。

5.6.5 直接采样法

5.6.5.1 适用项目

根据各污染物的监测方法标准, 明确“直接采样法适用于 CO、挥发性有机物、总烃等污染物的样品采集。”

直接采样法适用于“当空气被测组分浓度较高, 或所用分析方法灵敏度较高”的情况, 环境空气中污染物种类繁多, 性质各异, 浓度差别大, 部分污染物因浓度较高、分析方法灵敏度高或富集法难以采集, 可以根据气态污染物的理化特性及分析方法, 选择相应的直接采集方式。

根据各地手工监测实际操作经验, 环境空气质量手工监测直接法采样主要使用真空罐(瓶)、气袋和注射器等容器捕集样品, 一般采用瞬时采样或恒定流量采样。

原标准没有气态污染物直接法采样的专门章节, 只在部分章节中涉及相关内容, 在原标准 4.2.2.1 采样系统组成中提及“根据环境空气中气态污染物的理化特性及其监测分析方法的检测限, 可采用相应气样捕集装置, 通常采用气样捕集装置包括装有吸收液的多孔玻璃筛板吸收瓶(管)、气泡式吸收瓶(管)、冲击式吸收瓶、装有吸附剂的采样支管、聚乙烯或铝箔袋、采气瓶、低温冷缩管及注射器等”。另在原标准 6.4.2 间断采样质量保证中提及“使用气袋或真空瓶采样时, 使用前气袋和真空瓶应用气样重复洗涤 3 次; 采样后, 旋塞应拧紧, 以防漏气”。上述关于直接法采样的要求与其他采样方法的要求混杂在一起, 针对性不强, 且相对简单, 不能覆盖采样的整个过程, 也没有提出明确的、可操作的要求。

本标准针对真空罐(瓶)、气袋和注射器等三种捕集装置, 分别从采样系统、采样前准备、采样、样品运输和保存以及质量控制等方面提出具体的技术要求。尤其是进一步明确了

目前高度关注的 VOCs 的罐采样方法和相应的技术要求，对其关键环节进行了详细的规定。

5.6.5.2 真空罐（瓶）

目前国内环境空气质量监测使用真空罐采样的标准方法有《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样气相色谱-质谱法》（HJ 759-2015），该标准参照美国 EPA TO-14、TO -15 和美国材料与测试协会 ASTM D5466 方法，对于真空罐采样方面的规定比较详细、周全，《室内环境空气质量监测技术规范》（HJ/T 167-2004）中对真空罐也有相关规定^[61]，以上是本部分修订的主要来源和依据。使用真空瓶采样的标准方法有《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》（GB/T 14678-93）和《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》（GBT 14675-93）^{[62]-[63]}，两者的相关规定基本一致，相对简单，本标准在此基础上进行了完善。

本标准 6.5.2.1 关于采样系统，明确“真空罐一般由内表面经过惰性处理的金属材料制作，真空瓶一般用硬质玻璃制作，通常配有进气阀门和真空压力表，能重复使用”。主要参照《室内环境空气质量监测技术规范》（HJ/T 167-2004）的 4.9.7 “不锈钢采样罐的内壁经过抛光或硅烷化处理。可根据采样要求，选用不同容积的采样罐”；《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2015）的 5.7 指明“内壁惰性化处理的不锈钢采样罐，容积 3.2 L、6 L 等规格。耐压值 >241 kPa”。真空罐由不锈钢材料制作，具有较好的耐压性能。内壁经过电子抛光或硅烷化处理后，可有效减少吸附，延长样品保存时间，市售不锈钢真空采样罐容积从 0.1 L~15 L 不等，可视样品浓度、采样方式和分析方法需要选用。真空瓶通常采用坚固、耐压的硬质玻璃，以保证真空状态下的使用安全。配上进气阀门，便于清洗和采样。真空压力表能实时反映罐（瓶）内压力，保证采样时真空罐（瓶）处于正常状态。真空罐（瓶）价格较贵，在充分清洗后可以多次使用。

本标准 6.5.2.2 关于采样前准备，本标准规定“采样前，真空罐（瓶）应先清洗或加热清洗 3~5 次，再抽真空，真空度应符合相关标准分析方法要求。每批次真空瓶（罐）应进行空白测定。采样所用的辅助物品应经过清洗，密封带到现场，或者事先在洁净的环境中安装好，封好进气口带到现场”。主要参照《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2015）的 6.1 “使用罐清洗装置对采样罐进行清洗，清洗过程可按罐清洗装置说明书进行操作。清洗过程中可对采样罐进行加湿，降低罐体活性吸附。必要时可对采样罐在 50℃~80℃进行加温清洗。清洗完毕后，将采样罐抽至真空（<10 Pa），待用”；《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》（GB/T 14678-93）的 4.2.1.2 “采样前，将瓶内气体排出，使真空度接近-1.0×10⁵Pa”；以及《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》（GB/T 14675-93）的 6.2.1 “在实验室内，用真空排气处理系统将采样瓶

排气至瓶内压力接近负 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ ”等技术操作。综上所述，采样前真空罐（瓶）要进行抽真空处理，并达到一定的真空度，并通过空白实验保证内部洁净。

本标准 6.5.2.3 关于采样，本标准要求“用真空罐（瓶）采集空气样品可分为瞬时采样和恒流采样两种方式。瞬时采样时在罐进气口处加过滤器，恒流采样时在罐进气口安装限流阀和过滤器”，主要参照《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2015）中 6.2 “样品采集可采用瞬时采样和恒定流量采样两种方式。若环境空气颗粒物较多，采样需加装过滤器，以去除空气中的颗粒物。瞬时采样：将清洗后并抽成真空的采样罐带至采样点，安装过滤器后，打开采样罐阀门，开始采样。待罐内压力与采样点大气压力一致后，关闭阀门，用密封帽密封。恒定流量采样：将清洗后并抽成真空的采样罐，带至采样点，安装流量控制器和过滤器后，打开采样罐阀门，开始恒流采样，在设定的恒定流量所对应的采样时间达到后，关闭阀门，用密封帽密封”以及《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》（GB/T 14675-93）中 6.2.2 “采样时打开采样瓶塞。使样品气体充入采样瓶内至常压后盖好瓶塞，避光运回实验室。24 小时内测定”的相关要求。真空罐和真空瓶两者在采样操作上有差异，具体的采样流程和方法在相应标准中有详细规定，因此本标准指出“真空罐采样详见 HJ 759，真空瓶采样详见 GB/T 14675 和 GB/T 14678”。

本标准 6.5.2.4 关于样品运输和保存，《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2015）规定比较详细，6.3 “样品在常温下保存，采样后尽快分析，20 天内分析完毕”；《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》（GB/T 14675-93）要求样品在 24 小时内测定，对运输和保存没有其他要求。由于针对不同的采样目标物质和采样容器，样品保存的期限差别较大，不宜统一要求，所以本标准规定“运输和保存参见 HJ 759、GB/T 14675 和 GB/T 14678。”

5.6.5.3 气袋

气袋常用的材质有聚四氟乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯和金属衬里（铝箔）等。相比真空瓶或注射器，气袋采样技术具有气密性好、易携带、运输和使用方便等优点。鉴于气袋的诸多优点和实际监测的需要，气袋采样方法在国外非常成熟、应用广泛，国内近年来气袋采样应用也越来越多。

目前环境空气质量监测对应的国标方法只有《空气质量 一氧化碳的测定 非分散红外法》（GB/T 9801-88）^[64]，该方法制定较久，对于气袋、采样系统和质控要求均无详细规定。

《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》（GB/T 14675-93）和《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》（GB/T 14678-93）、中聚酯气袋只用来采集废气样品，使用真空箱采样技术，对采样装置有简要描述；在《固定污染源废气 挥发性有

机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014) [65]中对适合非甲烷总烃和部分 VOCs 采样的气袋材质、检漏方法、采样系统和空白要求做了明确规定,其中 4.1.4 要求采样气袋“低吸附性和低气体渗透率,不释放干扰物质,经实验验证所监测的目标 VOCs 在气袋中能稳定保存的氟聚合物薄膜气袋”。国外挥发性有机物采样方法中使用的气袋材质基本都限定聚氟乙烯(PVF)一种材质,因为目前公认只有这种材质的薄膜的表面光滑不易吸附,且化学惰性好,接近清洁的光滑的玻璃表面,适合挥发性有机物气体样品的存储。

本标准 6.5.3.1 关于采样系统,结合相关方法规定和目前实际使用情况,本标准明确“气袋采样方式可分真空负压法和正压注入法。真空负压法采样系统由进气管、气袋、真空箱、阀门和抽气泵等部分组成,正压注入法用双联球、注射器、正压泵等器具通过连接管将样品气体直接注入气袋中”。气袋需有 1~2 个通气口,以便充气 and 抽气,并保证阀门或其他密封装置的性能符合方法要求。根据采样需求选用合适材质和容积的气袋及采样方式。样品进气管路选用惰性材料,不与样品气体发生反应或吸附。

本标准 6.5.3.2 关于采样前准备,要求“采样前必须保证气袋内无残余气体,密封良好,并检查是否有破裂损坏等漏气的情况。采样前气袋应清洗干净,保证无残留干扰。采样前应对采样系统进行气密性检查”。主要参照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014) 4.1.4 “采样前应观察气袋外观,检查是否有破裂损坏等可能漏气的情况,如发现则弃用”; 5.2.2 “泄漏检查中”规定了检查的详细步骤和判断标准。气袋使用方便简单,但因材质关系不够坚固,容易破损漏气和受到污染,重复使用时清洗效果难以保证,采样前必须检查气袋的密封性和空白本底情况。采样系统的气密性同其他采样方式一样,采样前需进行检查。

本标准 6.5.3.3 关于采样,要求“用现场空气清洗气袋 3~5 次后再正式采样,取样后迅速将进气口密封,做好标识,并记录采样时间、地点、气温、气压等”。主要参照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014)的 5.3.5~5.3.7 对采样有明确规定,包括采样前先用样品气体冲洗气袋 3 次,“使样品气体老化气袋内表面,降低气袋内表面吸附导致的样品损失干扰”,“采样体积为气袋最大容积的 80%左右”,“采样结束后,关闭抽气泵及气袋上的阀门,取下气袋,贴上注明样品编号的标签”等技术要求。

气袋内表面和进气管路虽为惰性,但对样品依然会有一定的吸附,采样前的冲洗可有效减少吸附影响。气袋不耐压,温度上升时会膨胀,采气过多易爆,过少不够分析,需控制在合理范围内。气袋上有自带的样品标签,通常使用的标签粘纸可能会对样品产生影响,建议采用水笔直接书写或用外挂标签等方式加以标注。

本标准 6.5.3.4 关于样品运输和保存,本标准规定“采样后气袋应迅速放入运输箱内,

防止太阳直射，并采取一定措施避免气袋破损；当环境温差较大时，应采取保温措施；样品存放时间不宜过长，应在最短的时间内送至实验室分析。”参照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）的 5.4 “采样结束后气袋样品立即放入避光保温的容器内保存，直至样品分析前取出。”气袋是全量采样，样品以原始状态存在，稳定性不仅受制于气袋的材质，还与保存环境密切相关，如低温下高沸点组分会发生冷凝等相变，光敏感组分在光照下会发生反应。气袋相对来说比较脆弱，容易受外力压破或膨胀爆裂。所以在运输和保存过程中需采取相应的保护措施。

5.6.5.4 注射器

本标准 6.5.4.1 关于采样系统，明确为“采用不与被测物质发生物理化学反应的材质，通常由玻璃、塑料或混合材质制成，采样前根据方法要求选择。一般用 50ml 或 100ml 带有惰性密封头的注射器”。主要考虑到《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》（HJ 604-2011）中 5.4 “注射器：1ml、5ml、20ml、50ml、100ml，全玻璃材质”以及《室内环境空气质量监测技术规范》（HJ/T 167-2004）中 4.9.1 “玻璃注射器使用 100 ml 注射器直接采集室内空气样品，注射器要选择气密性好的”等相关要求。上述两个标准明确要求采用玻璃注射器。目前实际监测中使用的也是以全玻璃材质为主，但如果其他材质的注射器不与样品发生物理化学反应，如聚四氟乙烯等，能满足样品采集分析的要求，均可以按需采用。结合常见的注射器规格，采样体积定为 50ml 到 100ml。样品采集后需密封保存，密封对于样品的稳定性非常重要，因此要求注射器需具有良好的密封性及惰性。

本标准 6.5.4.2 关于采样前准备，要求注射器应按照具体污染物的方法标准要求进行洗涤、干燥等处理，包括特定溶液洗涤、水清洗、干燥等，保证注射器的惰性和洁净度。主要参照《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》（HJ 604-2011）的 6.1 “注射器使用前应用磷酸溶液洗涤，然后用水洗净，干燥后备用”。

本标准要求“所有注射器要通过气密性和空白检查，并保证内部无残留气体”。《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》（HJ 604-2011）的 11.1 规定“采样针筒应在使用之前充分洗净。对注射器作严格的气密性检查。采样针筒应放在密闭采样箱中以避免污染”；《室内环境空气质量监测技术规范》（HJ/T 167-2004）的 4.9.1 要求“注射器要选择气密性好的”、“用注射器采样时，注射器内应保持干燥，以减少样品贮存过程中的损失”。

注射器一般经过清洗烘烤处理后重复使用，为避免交叉污染，使用前需进行空白测定。注射器中若有残留的气体，可能会使采集的样品组成发生变化，或引入污染，使用前应进行检查。空白样品在运输至采样地的过程中，需保证密封，不受外界污染。注射器清洗烘烤时需分离内芯与外筒，处理后重新组合是要检查是否匹配，以及气密性是否达到要求。

本标准 6.5.4.3 关于采样，要求“移去注射器的密封头，抽吸现场空气 3~5 次，然后抽取一定体积的气样，密封后将注射器进口朝下、垂直放置，使注射器的内压略大于大气压，做好样品标识。记录采样时间、地点、温度、大气压等参数”。《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》（HJ 604-2011）的 6.2 规定“在人的呼吸带高度，用 100ml 注射器抽取环境空气样品。在采样前用样品反复抽洗 3 次，然后采集 100ml 样品，用橡皮帽密封，避光保存，应当天分析完毕”；《室内环境空气质量监测技术规范》（HJ/T 167-2004）的 4.9.1 要求“采样时，用现场空气抽洗 3 次后，再抽取一定体积现场空气样品”。上述标准都要求采样时用现场空气抽洗 3 次后再采集样品，理论上抽洗次数越多，采集的样品越接近实际空气，但次数过多缺乏可操作性和必要性，所以本标准规定为 3~5 次。采样后应立即密封，因为样品在正压下不易受到周围空气的影响，注射器要进口朝下垂直放置。同时做好样品标识和采样记录。

本标准 6.5.4.4 关于样品运输和保存，要求“玻璃注射器应小心轻放，防止损坏，并保持垂直状态运送。样品保温避光保存，采样后尽快分析，在监测方法标准规定的时限内测定完毕。”《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》（HJ 604-2011）的 11.2 要求“样品采集后，应避光保存，采样针筒需垂直放置”；《室内环境空气质量监测技术规范》（HJ/T 167-2004）的 4.9.1 要求“样品运送和保存时要垂直放置，且应在 12h 内进行分析”。玻璃注射器易碎，在运输和保存过程中需小心轻放；在运输和保存过程中，将注射器进口朝下垂直放置，使样品保持正压以免受周围空气的影响，注射器中样品为原始气样，易受周围环境的影响，不可长时间保存，应尽快分析测定，不得迟于监测方法规定时限。

5.6.6 无动力采样法

本标准中该部分基本保留原标准的相应内容，并作以下更新完善：

(1) 根据各污染物的监测方法标准，增加“6.6.1 适用项目”说明，明确无动力采样法适用于硫酸盐化速率、氟化物、降尘等污染物的样品采集。

(2) 将原标准关于无动力采样的原理介绍部分移至本标准“3.7 无动力采样法”术语和“5 采样时间和频次”中。

(3) 将原标准无动力采样的“采样时间和采样频次”移至本标准“5 采样时间和频次”总体要求中。

(4) 将氟化物采样的引用方法由《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸·氟离子选择电极法》（GB/T 15433-1995）更新为《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》（HJ 481-2009）。

(5) 增加的降尘的无动力采样法技术规范要求，参见环境空气《降尘的测定 重量法》

(GB/T 15265-94) [66]。

5.6.7 采样系统气体状态参数观测

删除原标准中该部分内容。原标准规定的温度、压力观测基于原有 24 小时连续采样的需要，采样仪器放在相对封闭的环境中，采样器所处环境条件有可能与外部环境相差较大，需要进行校正计算。自动监测技术发展后，手工方法用于常规的 24 小时连续自动采样已基本不再使用。

5.6.8 采样点气象参数观测

基本保留原标准 4.5 “采样点气象参数观测”相关内容，包括环境温度、气压、相对湿度、风向和风速等气象参数的观测要求。

将原标准中气温观测所用温度计的温度测量范围由“-40~45℃”修订为“-40~55℃”，依据《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）采样器技术要求及检测方法》（HJ 93-2013）的 5.2 “环境温度：（-30~50）℃”，再综合考虑气态污染物和大气颗粒物的差异性，将温度范围上限修订为 55℃。

将原标准中风速观测的范围由“1~60 m/s”修订为“1~30 m/s”，按照气象部门的风级划分，30 m/s 的风速已经是陆地少有的，对于船舶是极其危险的风速，属于灾害性天气条件，不适于环境监测采样。

5.6.9 采样记录及要求

保留原标准中“采样人员应及时准确记录各项采样条件及参数，采样记录内容应完整，字迹清晰、书写工整、更正规范”的技术要求。原标准在此仅列出较为简单的“气态污染物现场采样记录表”的基本内容和格式，本次修订中对该表格进行完善，可囊括气态污染物和大气颗粒物的采样记录表，使其更具有针对性和适用性，并将记录表转移至附录 D，以精简规范正文内容。

5.6.10 采样体积计算

保留原标准“采样体积计算”中气态污染物采样体积计算公式内容作为污染物采样体积计算基本公式。考虑到所有流量计，除质量流量计外，大多为体积流量计。体积流量计受采样系统中各种装置所产生的气阻和测定环境条件的影响，校准流量计必须尽可能在使用状况下，按照实际采样方式进行。采样时，记录采样时的温度和大气压力，将实际采样体积换算成标准状况下的采样体积，更有利于实际应用。该条修改与《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）的相关内容保持一致。除将“Q_a”的释义简化为“实际采样流量”和“T”的

释义简化为“采样时气体的温度”外，采样体积计算的公式和其余符号释义不变。

5.7 监测分析方法

本标准 7 规定了监测分析方法选择的原则，分为三个层次，基本参照了《环境监测质量管理技术导则》（HJ 630-2011）中“4.13 监测方法”的相关内容^[67]。

原标准中“表 5-1 环境空气监测分析方法一览表”中列举了常见的环境空气监测分析方法，对监测人员查找相关监测方法标准起到便捷索引的作用。本标准中对该表格进行了补充和更新，为精简文本正文内容，将该表格作为资料性附录列入附录 E。但是要认识到，由于近年来大气污染物监测方法标准不断颁布、修订和代替，更新速度较快，可以预见随着空气质量监测技术的发展，必然还会有许多新的方法标准出现。本列表无法持续性囊括所有大气污染物的标准方法，仅能纳入现行的常见污染物方法标准，今后发布的最新污染物监测方法标准可在环境保护部官方网站中查询参考。

5.8 数据处理

本标准“8 数据处理”属于新增章节，目的是使本标准更贴合“监测”技术规范的题目，保证“监测”各环节的完整性。在此规定了监测数据的有效数字、数值修约、异常值判断和处理、数据校核及审核的相关技术要求。本章重点参照了《环境监测质量管理技术导则》（HJ 630-2011）中“5.6 数据处理”、《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）中 10.5.2 关于平行样的测定结果偏差计算、《数值修约规则与极限数值的表示和判定》（GB/T 8170-2008）以及《数据的统计处理和解释 正态样本离群值的判断和处理》（GB/T 4883-2008）的相关技术规定^{[68]-[70]}。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 监测人员要求

本标准要求“凡承担现场采样、实验室分析、校核的监测人员，必须持证上岗。”是对原标准“凡承担监测工作，报告监测数据者，必须参加合格证考核，并取得合格证”技术要求简化描述。

5.9.2 监测仪器管理

基本保留原标准中关于“监测仪器管理与定期检查”的技术要求，在本标准 9.2.3 中将原标准的“定期校验和维护”扩展为“定期校验、核查和维护”。

5.9.3 采样质量保证与质量控制

本标准 9.3.1 规定了采样质量保证和质量控制的通用技术要求，包括采样系统气密性检查、现场空白、平行样测定、多点采样要求、采样前后流量偏差要求等方面。

本标准 9.3.1.2 对采样时的空白样品数量提出了具体要求。关于现场空白，主要参照了以下方法标准：《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》（HJ 482-2009）的 10.3 和《环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》（HJ 483-2009）的 10.3 均规定“每批样品至少测定两个现场空白。即将装有吸收液的采样管带到采样现场，除了不采气之外，其他环境条件与样品相同。”《环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ 479-2009）的 7.4 中规定“装有吸收液的吸收瓶带到采样现场，与样品在相同的条件下保存，运输，直至送交实验室分析，运输过程中应注意防止沾污。要求每次采样至少做 2 个现场空白测试”；《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》（HJ 504-2009）的 5.2 规定“用同一批配制的 IDS 吸收液，装入多孔玻板吸收管中，带到采样现场。除了不采集空气样品外，其他环境条件保持与采集空气的采样管相同。每批样品至少带两个现场空白样品。”《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 644-2013）的 6.2.6、《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》（HJ 583-2010）的 5.4 和《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》（HJ 584-2010）的 6.2 均要求“每次采集样品，都应采集至少一个现场空白样品。”等相关规定；关于全程序空白，主要参照了《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》（HJ 549-2016）的 8.2.4 “每次采集样品应至少带两套全程序空白样品。”《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法》（HJ 801-2016）的 7.1.3 “每次采样时应至少带一个全程序空白样品。”等相关规定。

本标准 9.3.1.3 要求“平行样的采集数量和频次按各污染物监测方法标准要求执行。”主要参照了《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》（HJ 583-2010）的 9.4 要求“每批样品至少采集一组平行样品”、《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》（HJ 645-2013）的 11.6 要求“每分析一批样品至少做 10% 的平行样品测定，当样品量少于 10 个时，至少做一个平行样，平行样品相对偏差应在 30% 以内”，以及《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 738-2015）的 10.5 要求“每批样品应进行 5% 的平行双样采集，测定结果相对偏差在 ±15% 以内”的相关技术要求。平行样的要求在短时间采样时尤其重要，由于一般采用长时间的恒流采样，采样相对稳定，样品量少，单体样本波动幅度小；但短时间采样器国内目前不具备恒流装置，流量波动幅度大，造成样品间差异大，需要采用平行样监控。

本标准 9.3.1.4 新增关于多点采样要求具备同步性的要求，即“多点采样时，各采样点

采样须同步进行，采样时间和采样频率均应相同”，从而保证多点采样监测数据的平行性和可比性。

本标准 9.3.1.5 要求“采样前后的流量偏差应在规定范围内”。例如针对溶液吸收采样法，本标准要求“采样前、后用经过检定合格的流量计校验采样系统的采样流量，流量误差应小于 5%”，具体技术依据见前文；针对吸附管采样法，一般要求“采样时流量应稳定，采样前后的流量相对偏差应在允许范围之内，应小于 10%”，主要依据《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》（HJ 583-2010）的 9.3、《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》（HJ 584-2010）的 10.2 和《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》（HJ 645-2013）的 11.1 “采样前后的流量相对偏差应在 10%以内”的相关技术要求；针对颗粒物采样，一般要求采样前后平均流量偏差不超过设定值的 5%，例如《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）采样器技术要求及检测方法》（HJ 93-2013）的 6.1.1 和 6.2.1 均要求“平均流量偏差：±5%设定流量”。因此，不同采样方法对流量偏差的要求不尽一致，在此进行总体规定。

本标准 9.3.1.6 要求“优先推荐使用恒流且具有累计采样体积功能的采样仪器。”主要考虑的是恒流采样器因负载增加容易导致采样流量变化，有时会相差很大，采样人员难以及时发现并纠正，由此引起的体积误差直接影响到结果的准确性。而累计体积可以不受采样器流量波动的影响，更能反映总体采样体积，可有效降低监测误差。因此，推荐使用具有累计体积功能的气体采样器。

本标准 9.3.1.7 规定了仪器检查、干燥器更换、采样管路清洗、流量校准等操作的频率。其中，对采样系统检查要求的频率较高，每周至少一次，及时更换仪器防尘滤膜和干燥剂；采样气路清洗和流量校准频率规定为每月至少一次，尽可能保障采样气路能够稳定连续采样，“每月至少一次”的流量检查频率与原标准 4.1.2.3 的要求一致。本条是对原标准（6.4.1 1）和 6.4.1 6）的补充完善。

本标准 9.3.1.8 明确了采样结束后检查仪器完好性、通气清洗、填写仪器使用记录、清点样品数量、与监测方案核对、样品交接等通用技术要求，更好地规范了采样操作流程和仪器日常管理维护，是对原标准 4.1.2.4 2）“采样结束后，取下样品，并将吸收瓶进、出口密封”的补充完善。

本标准 9.3.2 针对不同采样方法，分别列出了其具体的、特殊的质量保证和质量控制要求。

本标准 9.3.2.1 关于溶液吸收采样法，规定吸收瓶的阻力、吸收效率、玻板发泡的均匀性要求应符合方法标准规定，阻力不符合要求和气泡分散不均匀的吸收瓶不宜使用。溶液吸

收采样法的捕集装置主要是多孔玻板吸收管，另外还有大泡和冲击式吸收瓶（管），不同污染物采集对吸收瓶（管）的阻力、吸收效率、发泡均匀性等要求不尽相同，难以统一规定，在此明确具体要求参见各方法标准。

本标准 9.3.2.2 提出了吸附管采样法的具体质控要求。

本标准 9.3.2.2 a) 要求“若现场空气中含有较多颗粒物，可在采样管前连接过滤头”，依据《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》(HJ 583-2010)的 5.2.2 和《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》(HJ 584-2010)的 6.1.2 均要求“若现场大气中含有较多颗粒物，可在采样管前连接过滤头”。

本标准 9.3.2.2 b) 要求“空气中水蒸汽或水雾太大会影响采样效率，采样时空气相对湿度应小于 90%”，参照《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》(HJ 584-2010)的 10.1 “当空气中水蒸气或水雾太大，以致在活性炭管中凝结时，影响活性炭管的穿透体积及采样效率，空气湿度应小于 90%”的相关要求。

本标准 9.3.2.2 c) 要求“采样时流量应稳定，采样前后的流量相对偏差应小于 10%”，具体技术依据已在通用技术要求里有所描述。

本标准 9.3.2.2 d) 要求“吸附管采样法的实际采样体积应小于安全采样体积，否则采样前应按照方法标准的规定进行穿透试验，以保证吸收效率，避免样品损失”，主要参照《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》(HJ 638-2012)的 11.4 “每批样品应至少做一次穿透试验，前管吸附效率应大于等于 80%”；《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》(HJ 583-2010)的 5.2.2 规定了特定温度下使用 200mg 的 Tenax-TA 吸附管采集苯系物的安全采样体积。

本标准 9.3.2.3 提出了滤膜采样法的具体质控要求。《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》(GB/T 15432-1995)、《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》(HJ 618-2011)和《环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 手工监测方法 (重量法) 技术规范》(HJ 656-2013) 分别对 TSP、PM₁₀ 和 PM_{2.5} 手工监测提出了具体、全面、有针对性的质量保证与质量控制技术要求。因此，本标准中要求 TSP、PM₁₀ 和 PM_{2.5} 手工监测方法的质量保证和质量控制要求参照上述三个方法标准执行。对于金属、有机物等污染物的质量保证和质量控制要求遵照各项目的相关标准方法执行，在此不再赘述。

本标准 9.3.2.4 提出了滤膜吸附剂联用法的质控要求，要求参照《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014) 和各项目方法标准执行。

本标准 9.3.2.5 针对真空罐、真空瓶、气袋和注射器等捕集装置分别提出了具体的质控要求。

本标准 9.3.2.5 a) 关于真空罐（瓶）采样质控，要求“真空瓶（罐）清洗后，每 20 只应至少取 1 只注入高纯氮气分析，确定是否清洗干净。每个被测高浓度样品的真空瓶（罐）在清洗后，在下次使用前均应进行本底污染分析”的要求与《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2015）的 6.1 部分要求一致。

本标准 9.3.2.5 b) 关于气袋采样质控，规定了“进气管、接头或阀门等辅助装置需选用惰性材质”、“使用前须对气袋进行吸附或渗透检查”和“每批气袋使用前须进行空白试验和检漏试验”等技术要求。主要参照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）的 4.1.4 “低吸附性和低气体渗透率，不释放干扰物质，经实验验证所监测的目标 VOCs 在气袋中能稳定保存的氟聚合物薄膜气袋”；HJ 732 中 6.1 “样品采集应优先使用新气袋。如需重复使用采样气袋，必须在采样前进行空白实验。在已经使用过的气袋中注入除烃零空气后密封，室温下放置一段时间，放置时间不少于实际监测时样品保存时间，然后使用与样品分析相同的操作步骤测定目标 VOCs 浓度，如果浓度均低于方法检出限，可继续使用该气袋，抽空袋内气体后保存；否则必须弃用”等技术要求。气袋由袋体及阀门组成，采样系统包括进气管路、接头等，这些材料都与样品直接接触，必须使用惰性材质。样品在气袋内的保存效率和保存期限要满足方法要求。国内气袋普遍重复使用，空白和密封性必需加以关注；气袋在运输、采样和保存过程易受污染，必须采集现场空白以保证监测质量。

本标准 9.3.2.5 c) 关于注射器采样质控，要求“注射器气密性检查：注射器内芯与外筒间应滑动自如，先吸入空气至最大刻度，用配套密封头封好进气口，垂直放置 24h，剩余空气应不少于 60%”，参照《室内环境空气质量监测技术规范》（HJ/T 167-2004）的 4.9.1 “将注射器吸入 100 ml 空气，内芯与外筒间滑动自如，用细橡胶管或眼药瓶的小胶帽封好进气口，垂直放置 24 h，剩余空气应不少于 60 ml”。本标准要求“注射器及配套密封头的材质不能污染、吸附样品，不能与样品发生化学反应”和“新的或使用过的注射器，需及时清洗、烘干，以排除可能的干扰。处理过的注射器应排尽内部气体，密封保存在洁净环境中”均属于环境监测的通用类技术规范。

5.9.4 实验室分析质量控制

增加了关于实验室分析质量控制要求，即参照《环境监测质量管理技术导则》（HJ 630-2011）中“5.5 实验室分析质量控制”的相关要求执行，要求原则上优先选择实验室分析，分析过程确需在现场完成的，监测项目需具备现场分析测试条件，分析质控要求参照 HJ 630 和污染物监测方法标准相关要求执行。

5.10 附录

保留原标准附录 A “气体采样器采样流量校准”、附录 B “吸收瓶阻力测定” 和附录 C “吸收瓶吸收效率测试” 等 3 个附录内容，将附录 A 由规范性附录修订为资料性附录，更名为附录 C，将附录 B 更名为附录 A，并对上述两个附录中的语言表述和部分技术内容进行更新完善：原附录 C 分别更名附录 B。

增加资料性附录 D “污染物常用采样记录表”，对原标准“表 4-1 气态污染物现场采样记录表”进行完善，增加采样点经纬度、天气状况、采样前后流量、气象五参数等填写内容，使表格更加全面、详细，更方便监测人员使用。

增加资料性附录 E “环境空气中主要污染物监测方法标准一览表”，是对原标准“表 5-1 环境空气监测分析方法一览表”的补充和更新，为监测人员查找相应方法标准提供便捷索引。

表 5-1 本标准主要引用参照的环境空气监测分析方法标准

序号	污染物	标准编号	标准名称
1	二氧化硫	HJ 482-2009	环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法
		HJ 483-2009	环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法
2	氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)	HJ 479-2009	环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法
3	二氧化氮	GB/T 15435-1995	环境空气 二氧化氮的测定 Saltzman法
4	臭氧	HJ 504-2009	环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法
5	一氧化碳	GB 9801-88	空气质量 一氧化碳的测定 非分散红外法
6	铅	GB/T 15264-94	环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法
		HJ 539-2015	环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
7	总悬浮颗粒物	GB/T 15432-1995	环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法
8	PM ₁₀	HJ 618-2011	环境空气 PM ₁₀ 和PM _{2.5} 的测定 重量法
9	PM _{2.5}	HJ 618-2011	环境空气 PM ₁₀ 和PM _{2.5} 的测定 重量法
		HJ 656-2013	环境空气颗粒物(PM _{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范
10	氟化物	HJ 480-2009	环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法
		HJ 481-2009	环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法
11	苯并[a]芘	GB/T 15439-1995	环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法
12	氨	HJ 533-2009	环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法
		HJ 534-2009	环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法
13	总烃	HJ 604-2011	环境空气 总烃的测定 气相色谱法

序号	污染物	标准编号	标准名称
14	苯系物	HJ 583-2010	环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法
		HJ 584-2010	环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法
15	硝基苯（类）	HJ 738-2015	环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法
		HJ 739-2015	环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法
16	多环芳烃	HJ 646-2013	环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法
		HJ 647-2013	环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法
17	挥发性卤代烃	HJ 645-2013	环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法
18	挥发性有机物	HJ 644-2013	环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法
		HJ 759-2015	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法
19	半挥发性有机物	HJ 691-2014	环境空气 半挥发性有机物采样技术导则
20	酚类化合物	HJ 638-2012	环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法
21	醛、酮类化合物	HJ 683-2014	环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法
22	砷	HJ 540-2009	环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（暂行）
23	汞	HJ 542-2009	环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光光度法（暂行）
24	降尘	GB/T 15265 -94	环境空气 降尘的测定 重量法
25	镉、铝、砷、铅等 24种金属元素	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 ^[71]
26	六价铬	HJ 779-2015	环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法 ^[72]
27	氯化氢	HJ 549-2016	环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法
28	酰胺类	HJ 801-2016	环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法
29	颗粒物中水溶性 阴离子	HJ 799-2016	环境空气 颗粒物中水溶性阴离子(F ⁻ 、Cl ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻)的测定 离子色谱法 ^[73]
30	颗粒物中水溶性 阳离子	HJ 800-2016	环境空气 颗粒物中水溶性阳离子(Li ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺)的测定 离子色谱法 ^[74]

6 与开题报告的差异说明

(1) 补充完善标准修订的必要性分析和相关标准研究内容。从环保标准需要和环保工作需要两大方面阐述手工监测技术规范修订的必要性。在环保标准需要方面，阐述了由于十余

年多项污染物的手工监测标准方法新增、修订和代替，原标准与现今监测技术脱节严重，急需与时俱进，尽快修订完善；在环保工作需要方面，阐述了规范修订是提高手工监测能力、建立全国手工监测体系、加强手工监测质控、体现手工监测基准性、重视特殊污染物监测以及服务大气污染防治决策的需要。此外，通过进一步搜集国内外相关标准、规范和指南等文献资料，对国内外相关标准研究内容进行了补充完善。在国内方面，列出我国自原标准发布以来十余年间主要大气污染物最新版的手工监测标准方法，突出技术规范修订的必要性，同时阐述了国内手工监测开展现状；在国外方面，补充美国和欧盟主要大气污染物手工监测标准方法，以及挥发性有机物、苯并[a]芘、氟化物和重金属等特殊污染物的监测技术要求。

(2) 更新完善规范修订的基本原则。将开题报告中“系统性和具体性相结合”、“科学性与操作性相结合”和“定量测定与定性分析相结合”的较为笼统的三个基本原则，依据本次修订的总体思路，将基本原则进一步明确化和具体化，即修改为“沿用框架，细化章节”、“推陈出新，查漏补缺”、“注重普适性，兼顾新发展”和“规范操作，科学指导”等四个基本原则。

(3) 更新完善规范修订的技术路线和修订思路说明。对开题报告中的技术路线过程介绍进行精简，详细阐述本次规范修订的技术路线、修订思路和重点修订内容等，具体包括沿用基本框架、增加必要章节、细化采样分类、明确采样环节、删减陈旧内容、紧跟技术发展、增补前沿项目、突出质控要求等八个修订方向。

(4) 更新规范修订适用的大气污染物项目。原开题报告中涉及 EC/OC 监测项目，由于缺乏国家标准监测方法，仅有厂家仪器说明书作为参考资料，因此，将 EC/OC 移除本次规范修订的目标监测项目。

(5) 重点增加对文本逐个章节的修订说明。编制说明中与开题报告最明显的差异体现在增加了对修订文本逐个章节技术要求的修订说明。按照修订文本（征求意见稿）各章节，逐次详细阐述相关的技术要求和修订理由，便于掌握整个规范文本修订的总体技术内容。

(6) 增加标准实施建议。增加开题报告中未涉及的标准实施建议，包括新修订的规范代替原标准、本标准配合《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）同步使用等。

(7) 补充完善参考文献。规范编制说明中参考文献的引用，并根据最新查找、引用的资料，补充多项参考文献。

7 标准实施建议

本标准以《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）为基础，结合十余年大气污染物监测方法的更新完善和各地手工监测的实际应用经验，对原手工监测技术规范进行

修订，修订后的新版技术规范将代替原标准。

本次修订的环境空气质量手工监测技术规范中涉及到的监测项目覆盖了《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）中列出的所有监测项目，包括基本项目、其他项目和附录 A 参考浓度限值项目，以及急需开展的挥发性有机物等标准之外的监测项目。本标准的实施需配合《环境空气质量标准》同步使用，标准中部分基本项目的监测能力建设正在按照环保部分步实施新环境空气质量标准的建设方案分期开展，为本标准的实施提供了有力的保障。

8 参考文献

- [1] 《国家环境保护标准“十二五”发展规划》，2013年2月。
- [2] 《环境空气质量标准》（GB 3095-2012），2012年2月。
- [3] 《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2015）。
- [4] 《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）。
- [5] 《大气污染防治行动计划》，国务院，2013。
- [6] 《“十三五”生态环境保护规划》，国务院，2016。
- [7] 《中国环境监测技术路线研究》，长沙，2003。
- [8] 《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》（HJ 482-2009）。
- [9] 《环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》（HJ 483-2009）。
- [10] 《环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ 479-2009）。
- [11] 《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》（HJ 504-2009）。
- [12] 《环境空气 PM₁₀和PM_{2.5}的测定 重量法》（HJ 618-2011）。
- [13] 《环境空气 颗粒物（PM_{2.5}）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656-2013）。
- [14] 《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 539-2015）。
- [15] 《环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光光度法（暂行）》（HJ 542-2009）。
- [16] 《环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（暂行）》（HJ 540-2009）。
- [17] 《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》（HJ 777-2015）。
- [18] 《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》（HJ 480-2009）。
- [19] 《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》（HJ 481-2009）。
- [20] 《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009）。
- [21] 《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》（HJ 534-2009）。

- [22] 《环境空气 总烃的测定 气相色谱法总烃》(HJ 604-2011) .
- [23] 《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》(HJ 583-2010) .
- [24] 《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》(HJ 584-2010) .
- [25] 《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 644-2013) .
- [26] 《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014) .
- [27] 《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》(HJ 683-2014) .
- [28] 《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》(HJ 638-2012) .
- [29] 《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013) .
- [30] 《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 647-2013) .
- [31] 《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 738-2015) .
- [32] 《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 739-2015) .
- [33] 《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》(HJ 645-2013) .
- [34] 《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(HJ 549-2016) .
- [35] 《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法》(HJ 801-2016) .
- [36] 《2013 年国家环境监测方案》，2013 年 1 月.
- [37] 《2015 年国家环境监测方案》，2014 年 12 月.
- [38] 《国家环境保护“十二五”规划》，2011 年 12 月.
- [39] Guidelines for Manual Sampling and Analyses, Guidelines for the Measurement of Ambient Air Pollutants Volume-1, Central Pollution Control Board, 2011.
- [40] Code of Federal Regulations 40 Part 50-National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards, Appendix, 2016.
- [41] Quality Assurance Guidance Document, United States Environmental Protection Agency.
- [42] Passive Samplers for Investigations of Air Quality: Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods , EPA/600/R-14/434 , United States Environmental Protection Agency, 2014.
- [43] Quality Assurance Project Plan for Criteria Pollutant Monitoring Program, South Coast Air Quality Management District, 2012.
- [44] Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe, 2008.
- [45] Ambient air-Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM₁₀ or PM_{2.5} mass concentration of suspended particulate matter, BS EN 12341:2014.

- [46] Technical Manual for Air Concentration Monitoring in East Asia , Network Center for EANET, 2013.
- [47] Ambient air -Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons-Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic /mass spectrometric analyses, ISO 12884:2000.
- [48] Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), EPA Method TO-13a.
- [49] Indoor, ambient and workplace air - Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography, ISO 16017-1:2000.
- [50] Indoor, ambient and workplace air-Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography- Part 2: Diffusive sampling, ISO 16017-2:2003.
- [51] Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, EPA/625/R-96/010b, United States Environmental Protection Agency, 1999.
- [52] Ambient Air Quality-Standard Method for Measurement of Benzene Concentrations-Part 5: Diffusive Sampling Followed by Solvent Desorption and Gas Chromatography, NS EN 14662: 2005.
- [53] 《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版), 2003, 北京.
- [54] 《环境空气质量监测点位布设技术规范(试行)》(HJ 664-2013) .
- [55] 《环境空气采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 375-2007) .
- [56] 《24 小时恒温自动连续环境空气采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 376-2007) .
- [57] 《总悬浮颗粒物采样器技术要求及监测方法》(HJ 374-2007) .
- [58] 《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})采样器技术要求及检测方法》(HJ 93-2013) .
- [59] 《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014) .
- [60] 《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.2-2008) .
- [61] 《室内环境空气质量监测技术规范》(HJ/T 167-2004) .
- [62] 《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》(GB/T 14678-93) .
- [63] 《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GBT 14675-93) .
- [64] 《空气质量 一氧化碳的测定 非分散红外法》(GB/T 9801-88) .
- [65] 《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014) .
- [66] 《降尘的测定 重量法》(GB/T 15265-94) .
- [67] 《环境监测质量管理技术导则》(HJ 630-2011) .
- [68] 《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002) .
- [69] 《数值修约规则与极限数值的表示和判定》(GB/T 8170-2008) .

- [70] 《数据的统计处理和解释 正态样本离群值的判断和处理》(GB/T 4883-2008) .
- [71] 《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》(HJ 657-2013).
- [72] 《环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》(HJ 779-2015) .
- [73] 《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子(F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO²⁻、NO³⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016) .
- [74] 《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子(Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的测定 离子色谱法》(HJ 800-2016) .