

环境空气中细颗粒物自动监测手工比对的质量控制

沈清, 张晔霞, 於香湘, 李莉

(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226000)

摘要: 简述了国内、国际细颗粒物比对监测工作的概况, 对南通市细颗粒物比对监测工作进行了分析, 对目前细颗粒物比对监测过程中存在细颗粒物污染状况对数据有效性的影响, 以及温、湿度对自动监测数据的影响等问题, 提出了对策建议。

关键词: 环境监测网; 细颗粒物监测; 质量控制; 监测比对; 标准传递技术

中图分类号: X831

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2017)02-0064-04

Discussion on Quality Control of Intercomparison of Fine Particulate Matter Concentration Measured by Auto Monitoring and Manual Monitoring

SHEN Qing, ZHANG Ye-xia, YU Xiang-xiang, LI Li

(Nantong Environmental Monitoring Central Station, Nantong, Jiangsu 226000, China)

Abstract: This article introduced the domestic and international specifications and research experience in comparison monitoring, and discussed quality control measures in the detection process from the perspective of factors under the background of Nantong. Countmeasures and suggests were put forward aimed at such problems as the impact of fine particulate matter pollution status on data validity and temperature and humidity on auto monitoring data.

Key words: Network for environmental monitoring; Fine particulate matter; Quality control; Intercomparison; Standard transmission system

细颗粒物($PM_{2.5}$)污染是新时期中国环境空气质量状况的重点监控目标, 大气污染防治成效的重要考核因子, 2016年起全国范围内开始正式实施新的《环境空气质量标准》。为保障标准执行的科学性和客观性, 环保部在推进国家环境监测网建设的同时, 于2014年开始试行《国家环境监测网环境空气颗粒物(PM_{10} 、 $PM_{2.5}$)自动监测手工比对核查技术规定(试行)》(以下简称“规定”), 针对比对工作提出质量控制方面的相关技术要求。

比对工作的基本原理是利用审核采样器与被核查颗粒物自动监测仪器进行同时段采样, 计算自动监测仪器与审核采样器监测结果的相对误差, 评价数据质量。比对过程包括滤膜称量、现场准备、监测采样、数据分析等部分。规定要求工作过程中对方法设计的全过程进行质量保证与质量控制。比对工作以年度质量目标作为数据质量评价的最终依据, 年度质量目标由中国环境监测总站(以下简称“总站”)根据上一年度质量核查结果制定并发布, 质量不合格的自动监测数据须经过审核判断, 因仪器误

差引起的, 要进行自动监测仪器参数纠正^[1-3]。

1 国际及国内相关工作概况

国外发达国家从20世纪80年代开始投入大量资源, 开展细颗粒物监测研究工作, 针对细颗粒物监测、标准传递和质量管理工作制定了一系列相关标准及法律。以美国为例, 美国环保署(EPA)大气监测标准规定手工法(FRMs)是法定考核颗粒物数据的依据, 自动法(FEMs)用于实时发布与预测预报, 必须与基准手工方法以平行比对的方式进行认证。要求比对监测工作1年分2个季节进行, 每季至少23个有效样本, 在比对过程中必须分别采用3台以上的通过FRMs、FEMs认证的手工采样和自动监测仪器同时进行比对监测。比对结

收稿日期: 2016-09-07; 修订日期: 2016-11-11

基金项目: 南通市社会事业科技创新与示范基金资助项目(HS2014023)

作者简介: 沈清(1980—), 男, 高级工程师, 本科, 从事环境监测工作。

果的单日日均值有效性判断主要基于两者相对偏差,主要比对指标包括两者之间的相关系数、斜率、截距等^[4]。欧洲国家由欧盟标准化委员会(CEN)修订关于细颗粒物监测的基本要求,各成员国根据自身情况再进行规范立法。英国环境食品农业事务部(DEFRA)通过相关颗粒物监测方法的比对研究,在该国标准中提出针对性的额外自动监测数据弥补修正指标,规定自动监测比对工作质控每6个月进行1次,特别强调分颗粒物浓度对监测结果进行考核,考核因子包括不确定度、斜率、截距等^[5-6]。

2014年试行《自动监测手工比对核查技术规范(试行)》后,总站及各直辖市、地方省站进行了大量的比对试验。总站对比对工作中采用的滤膜材质进行了研究,发现玻璃纤维和石英受湿度影响较大,聚四氟乙烯材质质量损耗小,更适用于比对监测。文献[7-8]分别利用撞击式切割器(100 L/min 流量)和旋风式切割器(16.7 L/min 流量)2种手工采样模式与同期 Thermo 5030 型自动监测仪器数据进行比对,通过采用定期流量校准、延长滤膜平衡时间、样品冷藏保存等质量控制措施,获得了较好的试验结果,发现地域、季节、颗粒物浓度是影响比对工作效果的主要因素,春、秋季比对效果较好,夏、冬季比对效果一般。

2 南通市细颗粒物比对监测情况

2.1 布点及仪器

南通市环境监测站于2015年12月—2016年3月开展了3次比对监测,其中1次为省国控点比对工作,2次为课题项目比对工作。以课题比对监测为例,

监测点位布置于城市中心自动监测国控点,区域周边主要为行政、商业、生活区,无明显细颗粒物污染源。样品采集以1d为1个周期,时间为每日16:00—次日15:00,时长为23h,分2次总共采样44批次。比对采用的自动监测仪器为5030-sharp型(Thermo Scientific公司);手工监测仪器为PQ200型(BGI公司),配备VSCC旋风式PM_{2.5}切割器;滤膜为2μm特氟龙滤膜,直径47mm(Whatman公司)。

2.2 质控措施

自动监测:使用可追溯的质量校准膜,作零点和跨度质量传感器审核,跨度响应值为制造商额定值的±5%;用BIOS DRYCAL干活塞式流量计进行流量(16.7 L/min)审核,相对误差范围为±5%;其他《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》(征求意见稿)中规定的颗粒物自动监测例行质控措施。手工监测:使用仪器配置的气密性检测系统,检测仪器120s内气路内部压力变化<(99±2)mm汞柱;用Challenger文氏管孔口流量校准器进行流量审核,10次读数平均值在16.67 L/m的2%以内;其他《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》中规定的颗粒物手工监测质控措施。整体质控措施执行规定中对于现场与实验室的相关要求。

2.3 结果分析

受灰霾天气影响,12月监测过程中14,15,21日3d采样时间未达到23h,总有效采样数据共41个,对有效采样数据进行统计分析,2组数据之间相关系数 $R^2=0.968$,相对偏差绝对值为20%~30%,占比约46.3%,最大相对偏差为-45%(图2、图3)。

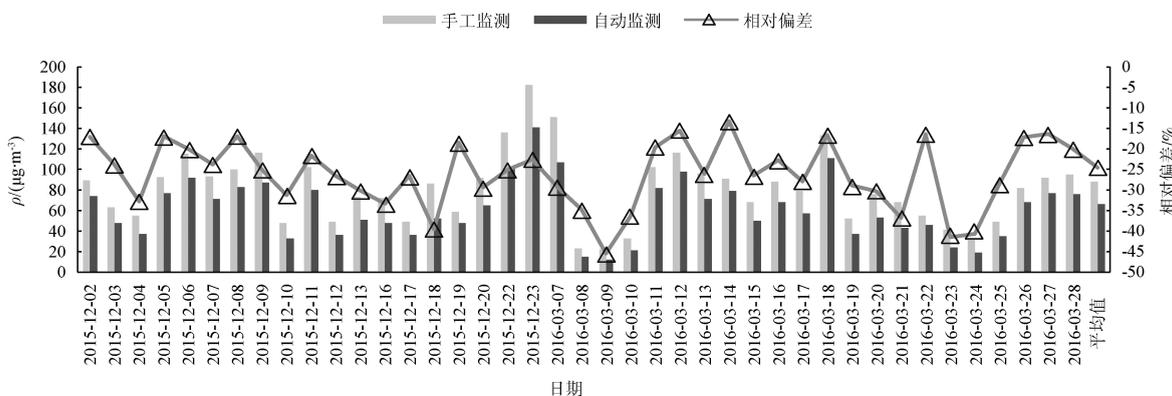


图2 细颗粒物质量浓度分布与相对偏差变化

对有效数据进行分析,相对偏差绝对值>30%

时段的环境特征较同期监测其他时段存在2个特

征:其一,细颗粒物质量浓度较低,均值为 $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$;其二,湿度差异较大,最高 86%,最低 34%,呈两极分布。将所有比对数据的相对偏差绝对值与对应时段的细颗粒物质量浓度作对数回归,可以发现随着细颗粒物质量浓度的降低,相对偏差也逐渐变大(图4)。

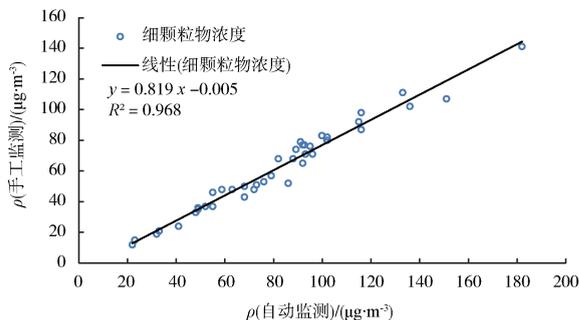


图3 自动监测与手工监测比对数据相关性

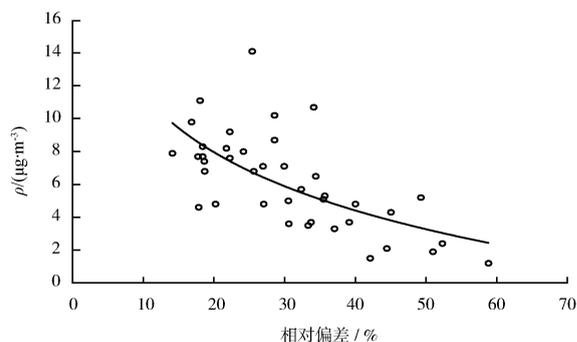


图4 相对偏差与质量浓度变化趋势

将所有比对数据的相对偏差、质量浓度与湿度条件作对数回归,比较发现,当湿度 $< 70\%$ 、气象条件较稳定的情况下,颗粒物质量浓度与相对偏差的变化趋势关联性较好;当气象条件变化时,两者之间的关联度会迅速发散(图5)。

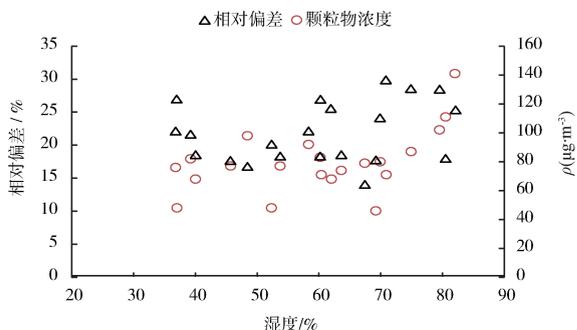


图5 相对偏差、质量浓度与湿度情况比较

我国规范中对主要考核因子的相对误差尚无明确规定,美国环保署(EPA)要求不同方法监测数据的相关系数、斜率、截距三者必须满足 $r \geq 0.93$ 、斜率在 1 ± 0.1 范围内、截距在 $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[9-10] 范围内。据此,按目前规范对现场监测的质量控制要求进行比对,所得数据的斜率、截距存在差距,普遍不能完全满足标准传递和质量管理的要求。

3 质量控制问题及对策

结合上述研究与2015年江苏省国控点颗粒物自动监测手工比对工作情况,针对地级市环境监测工作特点,发现目前细颗粒物比对监测过程中,亟需解决的数据质量影响因素有2方面:细颗粒物污染状况对数据有效性的影响,以及温、湿度对自动监测数据的影响。

3.1 污染状况的影响

影响因素主要有2个方面:其一,在手工监测过程中出现污染浓度持续升高的情况时,监测仪器空气泵的工作压力会迅速提升,流量波动逐渐增大,当滤膜堵塞达到一定程度,空气泵将停止工作,造成监测时间不充分。其二,当比对过程中空气质量状况过于优良时,仪器自身的系统误差和自然因素扰动误差会被客观放大,造成比对考核因子不具备可比性。

目前,规定要求颗粒物质量浓度 $< 35 \mu\text{g}/\text{m}^3$,数据不参与结果计算。根据总站、上海市环境监测中心、浙江省环境监测中心站的相关工作^[5-7],及比对工作情况,当开展周期 $> 20 \text{d}$ 的连续比对监测时,这会使有效数据量减少 10% 以上,总体比对数据相关系数下降约 0.03。

EPA 要求参与细颗粒物 Class II (手工监测) & Class III (连续监测) 方法比对的细颗粒物质量浓度 $\geq 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$;对于参与比对的细颗粒物日均值数据,要求至少有 22 h 的有效值;为避免比对过程中质量浓度过于集中于某个区间,无法客观反映实际情况,推荐可接受的质量浓度范围为 $3 \sim 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[10]。

建议在比对监测工作中增加以下质量控制措施:利用环境空气质量状况预报系统与气象预报系统,对比对监测过程中细颗粒物污染状况变化进行判断,选择污染状况较轻、气象条件较稳定的时间段进行监测,例如无大风、雨、雪天气,颗粒物质量浓度为 $35 \sim 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$;增加每日环境空气质量状况变化的记录,以增加监测情况的判断依据。

3.2 温、湿度的影响

考虑到温、湿度对颗粒物吸附存在的影响,自动监测系统通常配备补偿系统,以保持受测量气流的湿度相对稳定,最大限度地减少颗粒物组分丢失对监测结果的影响^[11-13]。手工监测系统没有加热装置,会导致温、湿度变化较大时,比对数据之间存在的差异被客观放大,考核因子无法科学体现手工、自动监测仪器数据质量的情况。目前,试行的国家环境监测网环境空气颗粒物自动监测手工比对核查技术规定中对此没有说明。

EPA在细颗粒物监测质量管理手册中,对于通过认证的细颗粒物自动监测仪器报告,要求提供关于认证地区、季节、比对质量的说明,在细颗粒物Class II(手工监测)& Class III(连续监测)类方法的比对规范中,要求对认证地点的环境季节特征、细颗粒物主要成分特征进行解释,为以后自动手工比对监测数据的质量考核提供参照依据^[10]。

建议在比对监测工作试行阶段,可以将监测过程中的温、湿度,以及区域污染特点(如挥发性有机物浓度、二氧化氮浓度)作为检查数据相对误差的考核参考因素之一,在比对监测过程中一并记录,作为质量控制措施,为监测数据质量评价提供依据。未来,根据中国环境特点,建立具有区域环境特征针对性的比对数据质量考核标准,例如针对不同地区提出补偿修正因子,规范和完善标准传递体系,保证客观公正。

4 结语

环保部从2014年起开始试行自动监测手工比对核查技术规定,通过各省市的相关试验总结了大量的研究成果,以此为基础结合国外先进经验,规范细颗粒物监测比对的质量控制工作,制定符合中国社会经济特点、环境污染特点、气候气象特点的考核因子系数,对细颗粒物监测标准传递体系的建立以及环境监测质量监督核查技术系统的规范具有前瞻性、基础性意义。为了保证颗粒物自动监测

手工比对核查工作的客观、科学、可溯,规范现场监测的质量控制,可以增加的规范措施包括:在气象条件、污染状况较稳定的状况下进行采样;增加比对工作考核修正因子(如自动监测仪器的补偿参数)等等。

[参考文献]

- [1] 中国环境监测总站. 国家环境监测网环境空气颗粒物(PM₁₀、PM_{2.5})自动监测手工比对核查技术规定(试行)[EB/OL]. http://www.cnemc.cn/publish/totalWebSite/news/news_43377.html, 2014-12-2.
- [2] 李娟,王湜. 环境空气自动监测质量管理框架体系研究[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(1): 60-63.
- [3] 管擎宇. 环境空气自动监测数据审核中异常数据判断和处理[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(5): 59-63.
- [4] Ambient air Measurement Reference And Equivalent Methods: 40 CFR Part 53 [S].
- [5] UK Equivalence Programme for Monitoring of Particulate Matter [R]. London: Department for the Environment, Food and Rural Affairs, 2006.
- [6] Ambient air—Measurement of the mass of particulate matter on a filter medium—Beta-ray absorption method: ISO 10473-2000 [S].
- [7] 王强,钟琪,迟颖. 环境空气PM_{2.5}连续监测系统手工采样比对测试[J]. 环境科学, 2015, 77(5): 1538-1543.
- [8] 郑翔翔,洪正昉,陈浩. PM_{2.5}手工标准方法与自动监测法比对分析[J]. 环境污染与防治, 2015, 42(7): 77-81.
- [9] 蔡艳,张懿华,沙斐. 手工法与自动监测法测定PM_{2.5}质量浓度比对研究[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(7): 110-113.
- [10] EPA. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems [M]. 2013.
- [11] 潘本锋,郑皓皓,李莉娜. 空气自动监测中PM_{2.5}与PM₁₀“倒挂”现象特征及原因[J]. 中国环境监测, 2014, 30(5): 90-95.
- [12] 解淑艳,王晓彦,吴迺名. 环境空气中PM_{2.5}自动监测方法比较及应用[J]. 中国环境监测, 2013, 29(2): 150-155.
- [13] CHOW J C. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1995(45): 320-382.

栏目编辑 周立平

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据-数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务,稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬,如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录,请在来稿中声明,本刊将作适当处理。