

本电子版内容如与中国环境出版社出版的标准文本有出入,以中国环境出版社出版的文本为准。

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T165-2004

酸沉降监测技术规范

Technical Specifications for acid deposition monitoring

2004-12-09 发布

2004-12-09 实施

国家环境保护总局 发布

目 次

前言	
1. 范围.....	1
2. 规范性引用文件.....	1
3. 术语和定义.....	1
4. 湿沉降监测.....	1
4.1 采样与现场监测.....	1
4.1.1 监测点.....	2
4.1.2 湿沉降采样仪器.....	2
4.1.3 采样时间和频率.....	3
4.1.4 采样记录.....	3
4.1.5 采样容器的准备和清洗.....	4
4.1.6 样品采集的基本步骤.....	4
4.1.7 湿沉降采样的 QA/QC 要求.....	4
4.2 样品的管理.....	4
4.3 样品的处置.....	5
4.4 样品的分析.....	5
4.4.1 分析项目.....	5
4.4.2 分析的要求.....	6
4.4.3 分析方法.....	6
4.4.4 实验室环境条件监控与记录要求.....	6
4.4.5 原始记录与分析结果的表示.....	6
4.4.6 样品分析的 QA/QC.....	7
4.5 数据处理与报告的形成.....	12
5. 干沉降监测.....	13

5.1 干沉降监测的内容.....	13
5.2 干沉降监测的方法.....	13
5.3 干沉降监测点位的设置.....	14
5.4 干沉降的测定、采样及分析.....	14
5.4.1 监测项目及频率的确定.....	14
5.4.2 自动仪器法.....	14
5.4.3 多层滤膜法.....	14
5.4.3.1 原理.....	14
5.4.3.2 样品的采集.....	15
5.4.3.3 样品的处置及保存.....	18
5.4.3.4 样品的分析、分析项目与分析方法.....	19
5.4.3.5 结果计算.....	19
5.5 数据处理与报告的形成.....	20
6. 规范的附录.....	21
附录 A: 湿沉降监测标准操作程序.....	22
附录 B: 离子色谱法对阳离子的测定.....	25
附表 1 湿沉降样品阴离子加标回收率测定结果.....	27
附表 2 湿沉降样品阳离子加标回收率测定结果.....	28
附表 3 湿沉降样品阴离子平行双样测定结果.....	29
附表 4 湿沉降样品阳离子平行双样测定结果.....	30
附表 5 湿沉降分析月报表.....	31
附表 6 多层滤膜法监测月报表.....	32

前言

根据《中华人民共和国环境保护法》第十一条“国务院环境保护行政主管部门建立监测制度、制定监测规范”的要求，制定本技术规范。

本规范规定了酸沉降监测的点位设置、采样方法、监测频次、样品的分析项目与相应的分析方法、监测的质量保证、监测数据的处理与上报等内容。

本规范由国家环境保护总局科技标准司提出。

本规范由中国环境监测总站、重庆市环境监测中心负责起草。

本规范委托中国环境监测总站负责解释。

本规范为首次发布，于2004年12月9日起实施。

酸沉降监测技术规范

1 范围

本规范规定了酸沉降监测的技术要求，适用于各级环境监测站及其它环境监测机构对酸沉降进行监测的活动。

2 规范性引用文件

下列标准和规范中的条文通过在本规范中引用而成为本规范的条文，与本规范同效。

GB/T 13580.3	大气降水电导率的测定方法
GB/T 13580.4	大气降水 pH 值的测定 电极法
GB/T 13580.5	大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定 离子色谱法
GB/T 13580.6	大气降水中硫酸盐测定
GB/T 13580.8	大气降水中硝酸盐测定
GB/T 13580.9	大气降水中氯化物的测定 硫氰酸汞高铁光度法
GB/T 13580.10	大气降水中氯化物的测定 新氟试剂光度法
GB/T 13580.11	大气降水中铵盐的测定
GB/T 13580.12	大气降水中钠、钾的测定 原子吸收分光光度法
GB/T 13580.13	大气降水中钙、镁的测定 原子吸收分光光度法

当上述标准和规范被修订时，应使用其最新版本。

3 术语和定义

3.1

酸沉降

指大气中酸性污染物的自然沉降，分为干沉降和湿沉降。

3.2

湿沉降

指发生降水事件时，高空雨滴吸收大气中酸性污染物降到地面的沉降过程，包括雨、雪、雹、雾等。

3.3

干沉降

指不发生降水时，大气中酸性污染物受重力、颗粒物吸附等作用由大气沉降到地面的过程。

4 湿沉降监测

4.1 采样与现场监测

4.1.1 监测点

4.1.1.1 监测点个数的确定

人口五十万以上的城市布设三个点，五十万以下的城市布设二个点。

4.1.1.2 监测点位的选择和确定

点位选择和设立分为城区、郊区和清洁对照（远郊）三种。如果只设两个点，则设置城区和郊区点；宜以省为单位考虑清洁对照点。

监测点位的选择应有代表性，要考虑到点位附近土地使用情况基本不变。还应考虑点位周围地形特征、土地使用特征及气象状况（如年降水量和主导风向）。具体要求如下：

- （1）测点不应设在受局地气象条件影响大的地方，例如：山顶、山谷、海岸线等。
- （2）受地热影响的火山地区和温泉地区、石子路、易受风蚀影响的耕地、受到与畜牧业和农业活动影响的牧场和草原等都不适于选做监测点。
- （3）监测点不应受到局地污染源的影响。
- （4）监测点的选择应适于安放采样器，能提供采样器使用的电源，便于采样器的操作及维护。
- （5）郊区点除满足上述（1）～（4）项外，还应注意不要受大量人类活动的影响（如城镇），不受工业、排灌系统、水电站、炼油厂、商业、机场及自然资源开发的影响；距大污染源 20km 以上；距主干道公路（500 辆/d）500m 以上；距局部污染源 1km 以上。
- （6）远郊点应位于人为活动影响甚微的地方，除满足上述（1）～（5）项外，还应距主要人口居住中心、主要公路、热电厂、机场 50km 以上。

4.1.1.3 采样器放置点的选择及采样口离支撑面的高度

湿沉降采样器的设置应保证采集到无偏向性的试样，应设置在离开树林、土丘及其它障碍物足够远的地方。宜设置在开阔、平坦、多草、周围 100m 内没有树木的地方。也可将采样器安在楼顶上，但周围 2m 范围内不应有障碍物，具体的安放标准如下：

- （1）采样器与其上方的电线、电缆线等之间的距离应保证不影响试样的采集。
- （2）较大障碍物与采样器之间的水平距离应至少为障碍物高度的两倍，即从采样点仰望障碍物顶端，其仰角不大于 30°。
- （3）若有多个采样器，采样器之间的水平距离应大于 2m。
- （4）采样器应避免局地污染源的影响，如废物处置地、焚烧炉、停车场、农产品的室外储存场、室内供热系统等，距这些污染源的距离应大于 100m。
- （5）采样器周围基础面要坚固，或有草覆盖，避免大风扬尘给采样带来影响。
- （6）干湿接样器应处于平行于主导风向的位置，干罐处于下风向，使湿罐不受干罐的影响。
- （7）采样器应固定在支撑面上，使接样器的开口边缘处于水平，离支撑面的高度大于 1.2m，以避免雨大时泥水溅入试样中。

4.1.2 湿沉降采样仪器

湿沉降采样器宜选用自动采样器，如不能用自动采样器，可用手动采样器替代。

4.1.2.1 自动采样器

湿沉降自动采样器的基本组成是接雨（雪）器、防尘盖、雨传感器、样品容器等。防尘盖用于盖住接雨器，下雨（雪）时自动打开。自动采样器应满足以下条件：

- （1）采样器的外观设计合理，下雨时落在防尘盖或仪器其它部位上的雨滴不会溅入接雨器内。
- （2）传感器最低能感应到的降雨（雪）强度为 0.05mm/h 或不小于 0.5mm 直径的雨滴。
- （3）传感器应该有加热装置以防止雾、露水启动采样器，并融化雪和蒸发残留的湿沉降

物。

(4) 传感器的高度与采样筒的高度一致；为防止鸟落在传感器表面引起误动作，其上面应竖一针状金属物。

(5) 防尘盖必须在降雨（雪）开始 1min 内打开，在降雨（雪）结束后 5min 内关闭。

(6) 防尘盖内沿应加由惰性材料制成的垫子以防对样品造成污染；未降雨时防尘盖和接雨（雪）器之间要封闭严密，防止大气和气溶胶对样品的影响。

(7) 接雨（雪）器和样品容器应由惰性材料制成，如聚乙烯、有聚四氟乙烯涂层的金属等；且易于清洗。

(8) 接雨（雪）器的口径应不小于 20cm(直径)。对于雨量偏小的地区，宜使用接雨器口径较大的采样器。

(9) 如果样品由接雨（雪）器流入样品容器，则连接接雨（雪）器和样品容器之间的管子应由惰性材料制成，如聚乙烯、尼龙、聚四氟乙烯硅管等。

(10) 样品容器体积应足够大，采样时遇到当地最大日降雨量也不会有样品溢出。

(11) 采样器对电源的适应性强，在 180V ~ 250V 电压范围内能正常工作。

(12) 采样器能在当地极端气候条件下正常工作；采样器正常工作时，不会有漏电、短路等现象。

(13) 采样器的机械运转灵活，其内部的电机、传动机构、防尘盖等部件，必须材质好、精度高、配合紧密。

4.1.2.2 手动采样器

对于没有自动采样器的监测点，可进行手动采样。手动采样器一般由一只接雨（雪）的聚乙烯塑料漏斗、一个放漏斗的架子、一只样品容器（聚乙烯瓶）组成，漏斗的口径和样品容器体积大小与自动采样器的要求相同；也可采用无色聚乙烯塑料桶采样，采样桶上口直径及体积大小与自动采样器的要求相同。

4.1.2.3 雨（雪）量计

在采集降雨（雪）的同时还需要进行降雨（雪）量的观测，以便计算出应采样品的量。雨（雪）量计安装在采样器旁固定架子上，距采样器距离不小于 2m，器口保持水平，距地面高 70cm。冬季积雪较深地区，应备有一个较高的备份架子，当雪深超过 30cm 时，应把仪器移至备份架子上进行观测。其他注意事项和用法详见仪器使用说明书。

4.1.2.4 称重天平

用于对所采集到的样品进行称量，天平的最大称样量不小于 15kg，最小感量为 1g。

4.1.3 采样时间和频率

下雨时，每 24h 采样一次。若一天中有几次降雨（雪）过程，可合并为一个样品测定；若遇连续几天降雨（雪），则将上午 9:00 至次日上午 9:00 的降雨（雪）视为一个样品。

4.1.4 采样记录

采样后应立即对样品进行编号和记录，具体内容如下：

- (1) 采样点名称；
- (2) 样品编号；
- (3) 采样开始日期，结束日期，开始时间，结束时间；
- (4) 样品体积或者重量；
- (5) 湿沉降类型（雨、雪、冻雨、冰雹）；
- (6) 降雨（雪）量；
- (7) 样品污染情况（明显的悬浮物、鸟粪、昆虫）；
- (8) 采样设备情况（运转正常 / 不正常）；
- (9) 当时的气温、风向；

- (10) 采样人员临时观察到的情况 (意外的环境问题、车辆活动);
- (11) 监测点状况 (监测点周围是否有异常, 是否有新增的局地污染源等等);
- (12) 其它 (不寻常情况、问题、观测等);
- (13) 采样人员签名。

样品记录应连同样品一起送到分析实验室。

4.1.5 采样容器的准备和清洗

接雨 (雪) 器和样品容器在第一次使用前需用 10% (V/V) 盐酸或硝酸溶液浸泡 24h, 用自来水洗至中性, 再用去离子水冲洗多次, 然后用少量去离子水模拟降雨, 用离子色谱法检查模拟降雨样品中的 Cl^- 含量, 若和去离子水相同, 即为合格; 或者测其电导率 (EC), EC 值小于 0.15mS/m 视为合格。倒置晾干后备用。

4.1.6 样品采集的基本步骤

(1) 洗净晾干后的接雨器安在自动采样器上, 如连续多日没下雨 (雪), 则应 3d ~ 5d 清洗一次。如果是手动采样, 则应将清洗后的接雨 (雪) 器放在室内密闭保存, 下雨 (雪) 前再放置于采样点; 如接雨 (雪) 器在采样点放置 2h 后仍未下雨 (雪), 则需将接雨 (雪) 器取回重新清洗后方可再用于样品采集。

(2) 雨 (雪) 后将样品容器取下, 称重; 去除样品容器的重量后得样品量, 与同步监测的降雨 (雪) 量进行比较。

(3) 取一部分样品测定 EC 和 pH, 其余的过滤后放入冰箱保存, 以备分析离子组分。如果样品量太少 (少于 50g), 则只测 EC 和 pH。

(4) 将接雨 (雪) 器和样品容器洗净晾干, 以备下一次采样用。

如果采样点距离分析实验室较远, 可考虑在采样点附近设立一简单小型的工作间, 上述操作均可在工作间完成。此外, 样品保存的时间不可太久, 从采样到分析, 以 10d 左右为宜, 原则上不超过 15d。

4.1.7 湿沉降采样的 QA/QC 要求

为确保采样的质量, 要求:

(1) 每月进行一次实际的平行采样与分析, 各项分析结果的偏差不应大于 10%。

(2) 样品量根据接雨 (雪) 器的口径换算成降雨量, 将降雨 (雪) 量的计算值与雨量计的测量值进行比较, 计算值应在测量值的 80% ~ 120% 之间。

(3) 应有专人负责检查各采样点的采样器, 包括接雨 (雪) 器、样品容器、管道等是否按规定清洗干净。检查方法: 用 200ml 已测 EC 值 (EC_1) 的去离子水清洗接雨 (雪) 器、样品容器、管道等, 然后再测其清洗液的 EC 值 (EC_2)。要求: $(\text{EC}_2 - \text{EC}_1) / \text{EC}_1 < 50\%$; 同时检查去离子水质量, 要求 EC 值 $< 0.15\text{mS/m}$ 。

(4) 称样的天平应按规定定期送当地计量部门检定, 在现场测量样品重量前, 应用已知重量砝码校正天平, 或者使用自动可调整精度天平。

(5) 定期检查湿沉降自动采样器运转是否正常, 主要确保传感器和连动盖子的开启应达到要求; 同时检查雨传感器的加热部分是否正常。

(6) 随时注意检查监测点周围发生的变动情况, 如新的污染源、建筑工地等; 做好记录, 及时上报。

(7) 手动采样时应确保降雨 (雪) 时及时放置接雨装置, 雨 (雪) 停后及时取回雨 (雪) 样, 以防干沉降对湿沉降样品的影响。

(8) 采样记录应完整、准确。

4.2 样品的管理

4.2.1 样品的过滤

用 0.45 μm 的有机微孔滤膜作过滤介质。该膜为惰性材料, 不与样品中的化学成分发生

吸附或离子交换作用，能满足过滤样品的要求。

4.2.2 滤膜的前处理

滤膜在加工、运输、保存等过程中可能会沾污少量的无机物，会对样品带来影响。因此使用前应将滤膜放入去离子水中浸泡 24h，并用去离子水洗涤 3 次后晾干，备用。

4.3 样品的处置

4.3.1 样品分析前的测定及处理

取下的样品首先称重，然后取一部分测定 EC 和 pH，其余的过滤后保存。

4.3.2 样品的标识与记录

在样品瓶的标签上记录下样品编号和采样时间，同时在采样记录本上作采样记录；样品瓶上的编号要与记录本上的编号对应一致。

4.3.3 样品存放容器材质要求

保存湿沉降样品的容器宜用无色聚乙烯塑料瓶，不得与其它地表水、污水采样瓶等混用。塑料瓶的清洗要求与接水容器相同，样品存放时要拧紧瓶盖。

4.3.4 样品保存与运输要求

样品在送到分析实验室前应在 3 ~ 5℃ 冷藏。当样品不能用冰箱保存时，可使用防腐剂，推荐使用百里酚（2-异丙基-5-甲基酚），按 400mg 百里酚（分析纯）和 1000ml 样品的比率投加。

4.3.5 样品交接的要求

外场采样人员将样品交给实验室分析人员的过程中，应有交接记录，并在交接双方认可后签字。交接时要注意检查核对样品编号与采样记录是否一致。

4.3.6 样品管理的 QA/QC 要求

4.3.6.1 样品瓶的清洗

样品瓶在第一次使用前需用 10% (V/V) 盐酸或硝酸溶液浸泡 24h，用自来水洗至中性，再用去离子水（EC 值在 25℃ 时应小于 0.15mS/m）冲洗多次，然后加少量去离子水振摇，用离子色谱法检查水中的 Cl⁻ 含量或测其 EC，若 Cl⁻ 含量低于仪器检出限或 EC 值小于 0.15mS/m，即为合格。将样品瓶倒置晾干后盖好，保存在清洁的橱柜内。

4.3.6.2 样品的运输

为保持样品的化学稳定性，应尽量减少运输时间，并保证样品在运输期间处于低温状态（3 ~ 5℃），或用防腐剂保存样品。样品运送过程中，应避免样品溢出和污染。

4.3.6.3 样品保存的空白实验

每月均做两个空白样品以检验样品的管理情况。方法如下：取两个样品瓶装入去离子水，与雨样进行同步处理（放入冰箱或加防腐剂、同步运输等），同时进行离子组分的分析，其分析结果应与分析去离子水相同。否则，应检查去离子水是否合格、样品瓶的清洗是否达到要求、样品瓶盖是否严密等。

4.4 样品的分析

4.4.1 分析项目

酸沉降监测的测定项目有：EC、pH、SO₄²⁻、NO₃⁻、F⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、降雨（雪）量等。各级测点对 EC、pH 两个项目，应做到逢雨（雪）必测，同时记录当次降雨（雪）的量；对其它监测项目，在当月有降雨（雪）的情况下，国家酸雨监测网监测点应对每次降雨（雪）进行全部离子项目的测定，尚不具备条件的监测网站每月应至少选一个或几个降水量较大的样品进行全部项目的测定。

各测点可根据需要选测 HCO₃⁻、Br⁻、HCOO⁻、CH₃COO⁻、PO₄³⁻、NO₂⁻、SO₃²⁻等。

4.4.2 分析的要求

4.4.2.1 分析的实验室条件要求

实验室必须具备相应的实验条件,电源、温度、湿度等都必须符合分析项目及所用仪器的要求。

4.4.2.2 分析的仪器要求

分析仪器的灵敏度、检出限等必须符合所分析项目的要求,仪器设备应按规定检定,并在有效期内使用。用于准确测量的玻璃器皿如容量瓶、移液管等应符合相应的精度要求并定期进行检定。

4.4.2.3 分析的试剂及用水要求

实验室用水应严格按照《实验室用水规格》(GB6682-86)中规定的三个等级净化水的要求,根据不同的用途和不同的分析项目选用不同等级的实验用水。试剂、标准溶液应按规定配制、标定,并在规定的时间内使用。

4.4.2.4 分析的操作要求

分析人员根据分析项目确定相应的分析方法,具体操作时应严格按照相应的分析实施步骤开展分析工作;涉及到分析仪器的使用时,也应严格按照相应的仪器操作规程进行仪器操作。

4.4.2.5 分析人员的要求

分析人员应持有相应分析项目的技术考核合格证,并按规定定期复查。

4.4.2.6 分析记录的要求

原始记录一律按要求用钢笔或签字笔填写,不得随意涂改;修改数据时,应在要修改的数据上划一条横线并加盖记录人的印章或签字,修改后的数据写在原始数据的右上方,同时保留原数据字迹清晰可辨;原始记录必须有分析人、校对入、实验室负责人审核签字。

4.4.3 分析方法

湿沉降 EC、pH 以及离子成份的测定,全部采用标准分析方法或国际通用分析方法,见表 1。

阴离子的分析建议用离子色谱法;金属阳离子的分析建议用离子色谱法或原子吸收分光光度法; NH_4^+ 的分析建议用离子色谱法或纳氏试剂光度法。

4.4.4 实验室环境条件监控与记录要求

4.4.4.1 实验室环境条件的监控

每次分析前都应检查实验室的环境条件,如有无酸碱气体,实验室的温度、湿度等是否符合仪器要求,并做好相应的记录。

4.4.4.2 实验记录要求

每次进行实验(分析)时,均应做好以下记录:

- (1) 实验(分析)用水的 EC 值记录
- (2) 配制标准溶液的详细记录
- (3) 实验室条件的详细记录
- (4) 实验(分析)仪器的条件、有关参数等的详细记录
- (5) 实验(分析)结果的原始记录
- (6) 实验(分析)结果上必须有实验(分析)人员、校对人员、审核人员等的签名。

4.4.5 原始记录与分析结果的表示

- (1) 原始记录如谱图或记录到计算机硬盘上的数据应妥善保存,以便查阅。
- (2) 雨水中各离子的浓度用 mg/l 表示,雨水的 EC 值用 mS/m 表示。

表 1 分析方法一览表

监测项目	分析方法	标准号
EC	电极法	GB13580.3-92
pH	电极法	GB13580.4-92
SO ₄ ²⁻	离子色谱法	GB13580.5-92
	硫酸钡比浊法	GB13580.6-92
	铬酸钡-二苯碳酰二肼光度法	GB13580.6-92
NO ₃ ⁻	离子色谱法	GB13580.5-92
	紫外光度法	GB13580.8-92
	镉柱还原光度法	GB13580.8-92
Cl ⁻	离子色谱法	GB13580.5-92
	硫氰酸汞高铁光度法	GB13580.9-92
F ⁻	离子色谱法	GB13580.5-92
	新氟试剂光度法	GB13580.10-92
K ⁺ 、Na ⁺	原子吸收分光光度法	GB13580.12-92
	离子色谱法	见本规范附录 B
Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	原子吸收分光光度法	GB13580.13-92
	离子色谱法	见本规范附录 B
NH ₄ ⁺	纳氏试剂光度法	GB13580.11-92
	次氯酸钠-水杨酸光度法	GB13580.11-92
	离子色谱法	见本规范附录 B

4.4.6 样品分析的 QA/QC

4.4.6.1 测试仪器

(1) 实验室内所用的 pH 计、电导仪、分析天平、分光光度计、原子吸收分光光度计、离子色谱仪、各类玻璃量器等按规定定期送当地计量部门检定，严禁使用不合格的测试仪器。

(2) 测试人员应备有所使用测试仪器的说明书，便于随时查阅。

4.4.6.2 测试分析用水

配制标准溶液或缓冲溶液应用二次去离子水，EC 值在 25℃ 时应小于 0.15mS/m，pH 在 5.6~6.0 之间。配好的溶液储于聚乙烯瓶中，有效期一个月。

4.4.6.3 实验室空白实验

(1) 除 EC 值和 pH 外，所有离子成份分析项目在每次测定时均应带实验室空白，实验室空白的分析结果应小于各项目分析方法的检出限。每分析 10 个样品做一空白分析，结果合格后才能继续分析样品。如果实验室空白的分析结果达不到要求，则不能继续进行分析，而且这以前的 10 个样品也应重新进行分析。

(2) 每季度测定一次从采样到样品过滤等操作的全程序空白试验，所检测离子浓度结果应不大于该离子分析方法的检出限。

4.4.6.4 工作曲线及线性检验

进行离子组分分析时，要求每批样品分析前先绘制工作曲线，其相关系数绝对值 0.999，否则要查找原因，重新制作工作曲线。用离子色谱法进行离子组分分析时，阴离子工作曲线要求至少四个浓度点，各点浓度值的确定以当地湿沉降的各阴离子平均浓度为依据；阳离子工作曲线要求至少五个点，各点浓度值的确定以当地湿沉降的各阳离子的平均浓度为依据。

4.4.6.5 密码样（质控样）的分析

每分析一批样品时，均要求对各离子的密码样进行分析，如果分析结果不合格，则不能

进行样品的分析。

4.4.6.6 仪器稳定性检验

4.4.6.6.1 pH计和电导仪的稳定性检验

pH计(电导仪)校正完毕后,应测定一已知溶液的pH(EC)值,要求测定值与真值相差不大于 ± 0.02 ($\pm 0.1\%$),否则应重新校正pH计(电导仪);如果合格则可进行样品的测定。样品测定完毕后,再一次测定这一已知溶液的pH(EC)值,如果合格,则可认为此批样品的测定结果有效;否则,需重新进行pH计(电导仪)的校正并对样品重新进行测定。如果样品个数比较多,则应在每测定10个样品后测定一已知溶液,合格则继续;如果不合格,则必须重新进行pH计(电导仪)的校正,并且此前10个样品的测定结果无效,需重新测定。

4.4.6.6.2 离子组分分析时仪器的稳定性检验

进行离子组分分析时,每分析10个样品,应分析一已知标准溶液,其分析值与标准值相差不大于5%,否则应重新做工作曲线,并且这以前的10个样品也应重新进行分析。

4.4.6.7 加标回收率的测定

每次样品分析时,应随机抽取10%的样品进行加标回收率测定,加标量为样品中原物质量的0.5~2倍。要求加标回收率的范围为85%~115%,用离子色谱分析阳离子,其加标回收率合格范围可放宽为80%~120%。

4.4.6.8 准确度和精密度控制

(1) 精密度控制

凡可以进行平行双样分析的测定项目,在样品分析时,要求做10%的平行双样。平行双样实验室内最大偏差应在允许范围内。见表2。

(2) 准确度控制

实验室内的准确度控制,应通过质控样进行。质控样的室内最大相对误差应在允许范围内。还可采用加标回收率测定作为准确度控制手段,各项目加标回收率应在合格范围内。

表2 平行双样测定值的精密度和准确度允许差

项目	样品含量 范围 (mg/l)	精密度 (%)		准确度 (%)			适用的监测分析方法
		室内	室间	加标回收率	室内相对误差	室间相对误差	
pH	1-14	±0.04 pH 单位	±0.1 pH 单位				玻璃电极法
EC (mS/m)	> 1	0.3	1.0				电极法
SO ₄ ²⁻	1-10	± 10	± 15	85-115	± 10	± 15	铬酸钡光度法、 硫酸钡比浊法、 离子色谱法
	10-100	± 5	± 10	85-115	± 5	± 10	
NO ₃ ⁻	< 0.5	± 10	± 15	85-115	± 10	± 15	离子色谱法、 紫外分光光度法
	0.5-4.0	± 5	± 10	85-115	± 5	± 10	
Cl ⁻	< 1.0	± 10	± 15	85-115	± 10	± 15	离子色谱法
	1-50	± 10	± 15	85-115	± 10	± 15	
NH ₄ ⁺	0.1-1.0	± 10	± 15	85-115	± 10	± 15	纳氏试剂光度法、次 氯酸钠 - 水杨酸光 度法、离子色谱法
	> 1.0	± 10	± 15	85-115	± 10	± 15	
F ⁻	1.0	± 10	± 15	85-115	± 10	± 15	离子选择电极法、离 子色谱法
	> 1.0	± 10	± 15	85-115	± 10	± 15	
K ⁺ 、Na ⁺ Ca ²⁺ 、 Mg ²⁺	1-10	± 10	± 15	85-115	± 10	± 15	原子吸收分光光度 法、离子色谱法
	10-100	± 5	± 10	85-115	± 5	± 10	

4.4.6.9 阴、阳离子浓度平衡和电导率平衡检验

湿沉降样品理论上是呈电中性的，当对湿沉降样品进行阴、阳离子浓度和 EC、pH 值测定后，可通过下面两个方程分别计算相应的平衡参数 R_1 和 R_2 值，再结合国内外有关资料推荐的 R_1 和 R_2 参考标准来判断湿沉降样品阴阳离子浓度平衡和 EC 值平衡的好坏（是否漏测了重要离子）。当 R_1 和 R_2 值偏离参考值范围，一般应重新对样品进行分析，如仍然偏差较大，应对引起偏差的原因进行分析并作说明。两个计算方程分别为：

$$R_1 = (C - A) / (C + A) \times 100\%$$

式中： R_1 表示湿沉降中阴阳离子微摩尔总数的平衡情况

$$A = 10^{-3} \times \sum A_i \times N_i / M_i$$

A_i 是第 i 个阴离子的浓度，单位为 mg/l；

N_i 是第 i 个阴离子的价态数；

M_i 是第 i 个阴离子的摩尔质量。

$$C = 10^{(6-pH)} / 1.008 + 10^{-3} \times C_i \times N_i / M_i$$

C_i 是第 i 个阳离子的浓度, 单位 mg/l ;

N_i 是第 i 个阴离子的价态数 ;

M_i 是第 i 个阴离子的摩尔质量。

$$R_2 = ((\text{计算} - \text{实测}) / (\text{计算} + \text{实测})) \times 100\%$$

式中： R_2 表示湿沉降中阴阳离子的 EC 值（电荷）平衡情况

计算——在 25⁰C 时，理论上计算出的湿沉降溶液的 EC 值。

实测——湿沉降样品的实测 EC 值（应换算成 25⁰C 时的 EC 值）。单位为 mS/m。

对于稀溶液（ $< 10^{-3}$ mol/L）来说，总 EC 值可以由各个离子的摩尔浓度和摩尔 EC 值得得，计算公式如下：

$$\text{计算} = C_i \times \text{EC}_i^0 \times 10^{-3}$$

式中， 计算 ——溶液 EC 值，mS/m

C_i ——第 i 个离子浓度， $\mu\text{mol/l}$

EC_i^0 ——25 无限稀溶液摩尔 EC 值， Scm^2/mol 。

所以：
$$\text{计算} = \{ 349.7 \times 10^{(6-pH)} + 80.0 \times 2C(\text{SO}_4^{2-}) + 71.5C(\text{NO}_3^-) + 76.3C(\text{Cl}^-) + 55.5C(\text{F}^-) + 73.5C(\text{NH}_4^+) + 50.1C(\text{Na}^+) + 73.5C(\text{K}^+) + 59.8 \times 2C(\text{Ca}^{2+}) + 53.3 \times 2C(\text{Mg}^{2+}) \} / 10000$$

式中： C ($\mu\text{mol/l}$) ——某种离子的微摩尔浓度

R_1 和 R_2 值的推荐参考标准分别见表 3 和表 4。

湿沉降中各离子无限稀释摩尔电导率值见表 5。

表 3 R_1 值的参考标准

$C+A$ ($\mu\text{eq/l}$)	R_1 (%)
< 50	± 30
$50 \sim 100$	± 15
> 100	± 8

表 4 R_2 值的参考标准

测定值 (mS/m)	R_2 (%)
< 0.5	± 30
$0.5 \sim 3$	± 13
> 3	± 9

表 5 各离子无限稀释摩尔电导率值

离子	摩尔质量 (M)	摩尔 EC 值 (), S · cm ² /mol
H ⁺	1.008	349.7
NH ₄ ⁺	18.04	73.5
Ca ²⁺	40.08	59.8 × 2
K ⁺	39.10	73.5
Mg ²⁺	24.31	53.3 × 2
Na ⁺	22.99	50.1
NO ₃ ⁻	62.01	71.5
SO ₄ ²⁻	96.06	80.0 × 2
Cl ⁻	35.45	76.3
HCO ₃ ⁻	61.02	44.5
HCOO ⁻	45.0	54.6
CH ₃ COO ⁻	59.1	40.9
F ⁻	19.00	55.5
Br ⁻	79.90	78.2
NO ₂ ⁻	46.01	71.8
PO ₄ ³⁻	94.97	69.0 × 3

当 pH > 6 时, R₁ 远远大于 0, 计算 R₁、R₂ 时, 应考虑 HCO₃⁻ 的影响。当测定甲酸、乙酸或二者被同时测定时, 计算 R₁ 和 R₂ 时应包括这两种离子, 这些弱酸的浓度 (μeq/l) 由其离解常数 Ka 和样品的 pH 计算:

$$[\text{HCO}_3^-] = P_{\text{CO}_2} \text{H}_{\text{CO}_2} \text{Ka} / [\text{H}^+] = (360 \times 10^{-6}) (3.4 \times 10^{-2}) 10^{\text{pH}-6.35+6} \\ = 1.24 \times 10^{\text{pH}-5.35}$$

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{HCOOH}] \text{Ka} / [\text{H}^+] = [\text{HCOOH}] \times 10^{\text{pH}-\text{pKa}} \\ = [\text{HCOOH}] \times 10^{\text{pH}-3.55}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \text{Ka} / [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 10^{\text{pH}-\text{pKa}} \\ = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 10^{\text{pH}-4.56}$$

有关 HCO₃⁻、HCOO⁻ 和 CH₃COO⁻ 的常数, 见表 5。

4.4.6.10 实验室间质量控制

- (1) 统一分析方法。
- (2) 统一数据处理方法和计算方法。
- (3) 加强湿沉降监测人员的技术培训和交流。
- (4) 湿沉降监测的所有采样与分析原始记录要求单列, 不与其他监测原始记录相混, 所有质控数据均要记录在原始记录本上以便于检查。

4.4.6.11 质控考核

- (1) 每年应定期对各点进行质控考核, 包括样品采集、样品分析和数据处理等方面。
- (2) 质控考核除采用定期考核外, 还可与抽查考核相结合的方式。抽查的内容主要有:

- a. 检查采样桶是否清洗干净、符合要求。
- b. 检查水样保存是否符合要求, 是否有专用的湿沉降样品瓶, 瓶子是否干净、符合要求。
- c. 雨天可对有关测点进行同步采样、测定, 检查该测点的平行采样结果是否符合要求。
- d. 检查各类原始记录表。

4.5 数据处理与报告的形成

4.5.1 监测点、采样、运输、实验室操作、分析等信息

4.5.1.1 监测点位的情况描述

各监测点位的情况描述应做为年报的内容之一,如果有所变动,应于变动的次月上报上级主管监测网络中心,具体应包括以下内容:

(1) 现场情况:应该记录采样器周围半径 100m 范围内的情况。如采样器、雨量计放置情况,树木、空中的电线、附近建筑物、道路情况、地上植被、坡度、耕地状况等。同时绘出采样器和采样器周围情况草图。

(2) 本地情况:记录农产品、燃料种类、交通工具、道路状况、停车场及修理厂、饲料堆等有可能对采样带来影响的情况。同时记录半径 100m~10km 内的动物饲养情况、局部污染情况,城市地区应反映出受污染状况。

(3) 地区情况:给出 50km 范围内固定源和流动源的种类及排放强度。人口多于 1 万的城市,应给出人口量。

4.5.1.2 采样器的描述

采样器的描述为年报内容之一,如果采样器有所改变,应于改变的次月上报上级主管监测网络中心,内容包括:湿沉降采样器的生产厂家、型号、接雨器直径和材料、盖子衬里、管子等的材料描述;同时给出采样器的一些技术指标如盖子的开关时间、灵敏度等。

4.5.1.3 样品的保存及运输描述

样品的保存及运输描述为年报内容之一,如果情况有所改变,应于改变的次月上报上级主管监测网络中心,内容包括:保存样品的方法(如冰箱保存等),装样品的瓶子等;样品的包装过程和运输频次等。

4.5.2 采样及测定结果报告格式及内容要求

4.5.2.1 采样点位、采样人员等有关信息(年报表)

每年应将采样点位、采样人员、采样仪器、分析仪器等有关信息以表格的形式上报上级主管监测网络中心。见表 6。

表 6 湿沉降采样点情况表

监测站名称					
采样点名称			采样点地址		
采样点类型*			经度		
纬度			海拔高度(m)		
采样器型号			接雨器直径(m)		
采样点距离地面高度(m)					
接雨口距支撑点高度(m)					
采样人员情况 1	姓名		年龄		职称
	工作年限				参加本工作年限
采样人员情况 2	姓名		年龄		职称
	工作年限				参加本工作年限

*注:采样点类型按照城区、郊区、远郊填写。

4.5.2.2 分析项目、分析人员等有关信息(年报表)

每年应将样品的分析项目及对应方法、仪器名称及型号、检出限、分析人员情况等以表格的形式上报上级主管监测网络中心。见表 7、表 8。

表 7 ## 监测站（中心）湿沉降样品分析条件表 单位：mS/m ; mg/l (pH 无量纲)

项目	分析（测定）方法	仪器名称及型号	仪器检出限	分析人员	备注
EC					
pH					
F ⁻					
Cl ⁻					
NO ₃ ⁻					
SO ₄ ²⁻					
Na ⁺					
K ⁺					
Mg ²⁺					
Ca ²⁺					
NH ₄ ⁺					

注：保留两位小数。

表 8 ## 监测站（中心）湿沉降分析（测定）人员情况表

姓名	年龄	职称	工作年限	参加本工作年限	备注

4.5.2.3 QA/QC 数据表（季报表）

每个季度应将样品分析的 QA/QC 数据以 Excel 表格的形式上报到上级主管监测网络中心。见附表 1—附表 4。

4.5.2.4 监测结果报表（月报表）

次月 10 日前，应将当月的监测结果以 Excel 表格的形式上报到上级主管监测网络中心。见附表 5。

4.5.3 监测报告的制度要求

4.5.3.1 审核要求

上报的材料及数据均需通过逐级审核，并有操作（分析）人员签字、审核人员签字、项目负责人签字。

4.5.3.2 时间要求

月报表应于次月 10 日前以数据传输的方式上报到上级主管监测网络中心；季报表应于次月 15 日前以数据传输的方式上报到上级主管监测网络中心；年报表应于次年 1 月底以前以数据传输的方式上报到上级主管监测网络中心。

4.5.4 其他注意事项

如有监测点位的变动、采样仪器的变动、分析方法的变动、分析仪器的变动、分析人员的变动等，应于变动的次月上报到上级主管监测网络中心。

5. 干沉降监测

5.1 干沉降监测的内容

SO₂、O₃、NO、NO₂、PM₁₀、PM_{2.5}、气态 HNO₃、NH₃、HCl、气溶胶等。

5.2 干沉降监测的方法

SO₂、O₃、NO、NO₂、PM₁₀、PM_{2.5}等均为自动站监测，气态 HNO₃、NH₃、HCl、气溶胶等则

用多层滤膜法对样品进行采集,然后分析测定;多层滤膜法同时也可以监测空气中的SO₂等。

5.3 干沉降监测点位的设置

5.3.1 监测点个数的确定

与湿沉降监测要求相同。

5.3.2 监测点位的选择和确定

与湿沉降监测要求相同,建议与湿沉降监测点位一致。

5.4 干沉降的测定、采样及分析

5.4.1 监测项目及频率的确定

干沉降监测仪器的资金投入较大,操作也比较复杂,各级监测站可根据具体情况和要求,选定其中的某些项目进行。附近有空气自动监测站的点(直线距离不超过1000m),可直接利用空气自动站的有关监测数据。其监测频率、质量控制要求等参照自动站的有关规定执行。气态HNO₃、NH₃、HCl、气溶胶等的监测为每周一次的连续采样。各类监测点的具体监测项目见表9。

表9 干沉降监测项目表

点位类型	监测项目	采样方法
城区点	SO ₂ 、O ₃ 、NO ₂ 、PM ₁₀	见“环境空气自动监测规范”
郊区点	SO ₂ 、O ₃ 、NO ₂ 、PM ₁₀	见“环境空气自动监测规范”
远郊点	SO ₂ 、HNO ₃ 、NH ₃ 、HCl、气溶胶	多层滤膜法

5.4.2 自动仪器法

参照“环境空气自动监测规范”的有关规定及方法。

5.4.3 多层滤膜法

5.4.3.1 原理

多层滤膜法是将事先处理过的滤膜安装在采样头上,用一抽气泵抽吸空气,使空气通过这些滤膜;采样完毕后将滤膜取下,分析测定滤膜中各种物质的含量的一种方法。多层滤膜法的采样头是由四个安有滤膜的滤膜夹组成,其示意图见图1。

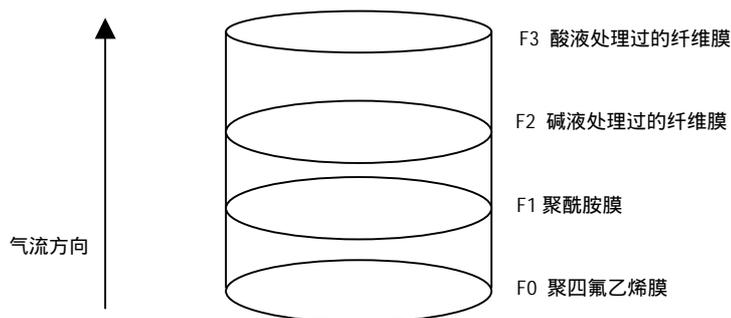


图1 多层滤膜法示意图

图中,F0为聚四氟乙烯膜,孔径为0.8μm,用于采集空气中的气溶胶。

F1为聚酰胺膜,孔径为0.45μm,用于采集空气中的气态HNO₃及部分SO₂、气态HCl、NH₃。

F2为碱性溶液处理后的纤维膜,用于采集剩余的SO₂和气态HCl。

F3为酸性溶液处理后的纤维膜,用于采集剩余的NH₃。

5.4.3.2 样品的采集

5.4.3.2.1 采样装置

采样装置示意图见图 2。

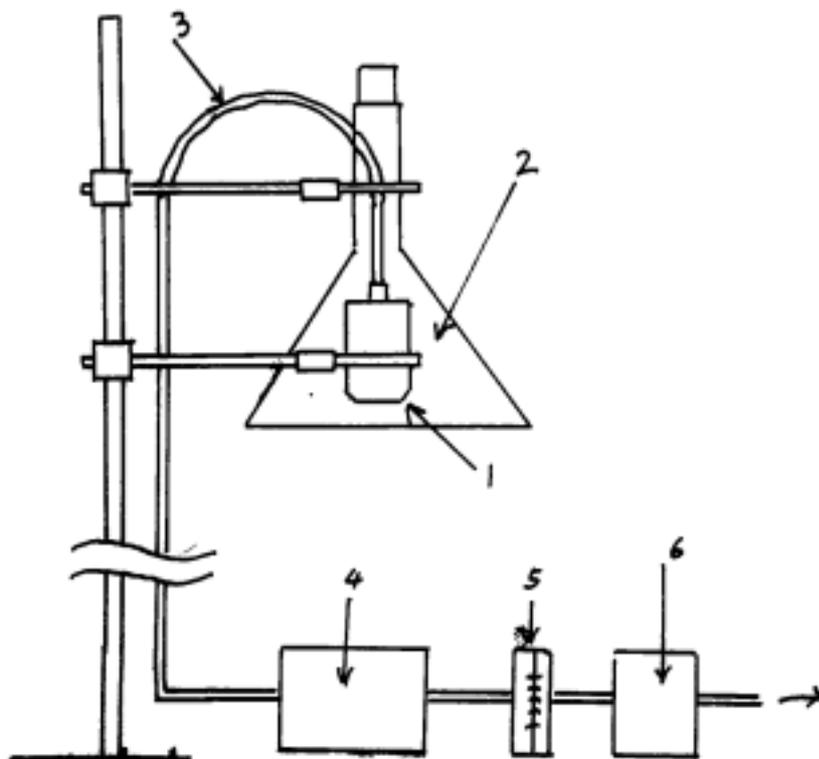


图 2 多层滤膜采样法示意图

图中：1：采样头
2：塑料漏斗
3：气管
4：抽气泵
5：流速计
6：气体累计流量计

5.4.3.2.2 滤膜及安装顺序

由外到内，安装顺序为：F0、F1、F2、F3。

F0：聚四氟乙烯膜

F1：聚酰胺膜

F2：用 K_2CO_3 （或 Na_2CO_3 ）等处理过的纤维膜

F3：用 H_3PO_4 等处理过的纤维膜

5.4.3.2.3 采样器放置点的选择及采样口离支撑面的高度

采样器放置点的选择与湿沉降监测的要求相同，采样口离支撑面的高度为 3m。

5.4.3.2.4 采样流量

采样流量通常为 1L/min，采样时间为一周；如果采样点污染物的浓度太低，也可以将采样流量定为 2L/min。也可将采样时间定为一周，但流量需加大到 15L/min 左右。各监测点可根据要求或具体情况而定。

5.4.3.2.5 采样仪器的准备

多层滤膜法采样的主要设备如下：

(1) 抽气泵：要求性能稳定、故障率低、噪音小、流量稳定，能长期连续使用。

(2) 气管：由惰性材料制造，对空气中的污染物不产生吸附或物质交换作用，建议用尼龙管。

(3) 气体累计流量计：用于测定采样体积，要求精度为 0.0001m^3 。

(4) 流速计：用于调整采样时气体流速，要求精度为 $0.1\text{L}/\text{min}$ 。

(5) 滤膜夹、滤膜架。

(6) 干燥箱：用于滤膜的前处理，为避免空气中的酸、碱性气体等的污染，干燥箱中应通纯氮，并保持氮气的流通。若无通氮气的条件，可在干燥箱的进气口处安一活性炭过滤装置，同时在干燥箱的出气口装一抽气泵，使箱外的空气经过滤后进入干燥箱，以保证箱内的空气流动和空气清洁。也可以用真空干燥器。

5.4.3.2.6 采样滤膜的准备

5.4.3.2.6.1 F0 滤膜（聚四氟乙烯膜）

聚四氟乙烯膜用去离子水洗涤即可，如果滤膜保存完好，则可以不用洗涤而直接用于采样。洗涤处理的具体步骤如下：

(1) 取三个烧杯，分别装入去离子水，并将三个烧杯编为 1、2、3 号。

(2) 将滤膜置于 1 号烧杯中浸泡 $10\sim 30\text{min}$ ，然后用玻璃棒搅动滤膜 $1\sim 3\text{min}$ 。

(3) 从 1 号烧杯中取出滤膜放入 2 号烧杯中，用玻璃棒搅动滤膜 $1\sim 3\text{min}$ 。

(4) 从 2 号烧杯中取出滤膜放入 3 号烧杯中，用玻璃棒搅动滤膜 $1\sim 3\text{min}$ 。

(5) 将 3 号烧杯中的滤膜用去离子水浸泡 30min ，浸泡时要将烧杯口用保鲜膜封好，以免空气中污染物的影响。测定浸泡水的 EC，EC 值应小于 $0.15\text{mS}/\text{m}$ ，否则，应重复步骤(3)~步骤(4)。

(6) 将洗涤完毕的膜放在滤膜架上，置于干燥箱中，干燥后放入滤膜盒备用。

(7) 随机取 5 张处理后的滤膜，分析其离子浓度（分析方法及分析项目与湿沉降监测相同），分析结果的平均值即为该膜的本底浓度。

5.4.3.2.6.2 F1 滤膜（聚酰胺膜）

F1 滤膜的处理方法和步骤如下：

(1) 将滤膜放入装有 2%的 K_2CO_3 （或 Na_2CO_3 ）溶液的烧杯中浸泡 30min ，然后用玻璃棒搅动滤膜 $1\sim 3\text{min}$ 。

(2) 取三个烧杯，分别装入去离子水，并将三个烧杯编为 1、2、3 号。

(3) 将滤膜置于 1 号烧杯中浸泡 $10\sim 30\text{min}$ ，然后用玻璃棒搅动滤膜 $1\sim 3\text{min}$ 。

(4) 从 1 号烧杯中取出滤膜放入 2 号烧杯中，用玻璃棒搅动滤膜 $1\sim 3\text{min}$ 。

(5) 从 2 号烧杯中取出滤膜放入 3 号烧杯中，用玻璃棒搅动滤膜 $1\sim 3\text{min}$ 。

(6) 将 3 号烧杯中的滤膜用去离子水浸泡 30min ，浸泡时要将烧杯口用保鲜膜封好，以免空气中污染物的影响。测定浸泡水的 EC，EC 值应小于 $0.15\text{mS}/\text{m}$ ，否则，应重复步骤(4)~步骤(5)。

(7) 放入干燥箱干燥。干燥后放入滤膜盒备用。

(8) 随机取 5 张处理后的滤膜，分析其离子浓度（分析方法与湿沉降监测相同，分析项目为 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ ），分析结果的平均值即为该膜的本底浓度。

5.4.3.2.6.3 F2 滤膜（纤维膜）

F2 滤膜的处理方法和步骤如下：

(1) 将滤膜放入装有 2%的 K_2CO_3 （或 Na_2CO_3 ）溶液的烧杯中浸泡 30min ，然后用玻璃棒搅动滤膜 $1\sim 3\text{min}$ 。

(2) 取三个烧杯，分别装入去离子水，并将三个烧杯编为 1、2、3 号。

(3) 将滤膜置于 1 号烧杯中浸泡 $10\sim 30\text{min}$ ，然后用玻璃棒搅动滤膜 $1\sim 3\text{min}$ 。

(4) 从 1 号烧杯中取出滤膜放入 2 号烧杯中，用玻璃棒搅动滤膜 $1\sim 3\text{min}$ 。

(5) 从 2 号烧杯中取出滤膜放入 3 号烧杯中, 用玻璃棒搅动滤膜 1 ~ 3min。

(6) 将 3 号烧杯中的滤膜取出, 用去离子水浸泡 30min, 浸泡时要将烧杯口用保鲜膜封好, 以免空气中污染物的影响。测定浸泡水的 EC, EC 值应小于 0.15mS/m, 否则重复步骤 (2) ~ 步骤 (5)。

(7) 取三个烧杯分别装入 6% 的 K_2CO_3 (或 Na_2CO_3) 与 2% 的丙三醇混合液(等体积混合), 并将烧杯编为 4、5、6 号。

(8) 将滤膜放入 4 号烧杯中浸泡约 10min, 然后用玻璃棒搅动滤膜 1 ~ 3min。

(9) 用塑料镊子从 4 号烧杯中取出滤膜放入 5 号烧杯中, 用玻璃棒搅动滤膜 1 ~ 3min。

(10) 用塑料镊子从 5 号烧杯中取出滤膜放入 6 号烧杯中, 用玻璃棒搅动滤膜 1 ~ 3min。

(11) 用塑料镊子将 6 号烧杯中的滤膜取出, 放在干净的滤纸上并用滤纸将滤膜上多余的溶液吸干, 放入塑料滤膜盒中, 再将滤膜盒放入聚乙烯袋内备用。

(12) 随机取 5 张处理后的滤膜, 分析其离子浓度(分析方法与湿沉降监测相同, 分析项目为 Cl^- 、 SO_4^{2-}), 分析结果的平均值即为该膜的本底浓度。

5.4.3.2.6.4 F3 滤膜(纤维膜)

F3 滤膜的处理方法和步骤如下:

(1) 将滤膜放入装有 2% 的 H_3PO_4 溶液的烧杯中浸泡 30min, 然后用玻璃棒搅动滤膜 1 ~ 3min。

(2) 取三个烧杯, 分别装入去离子水, 并将三个烧杯编为 1、2、3 号。

(3) 将滤膜置于 1 号烧杯中浸泡 10 ~ 30min, 然后用玻璃棒搅动滤膜 1 ~ 3min。

(4) 从 1 号烧杯中取出滤膜放入 2 号烧杯中, 用玻璃棒搅动滤膜 1 ~ 3min。

(5) 从 2 号烧杯中取出滤膜放入 3 号烧杯中, 用玻璃棒搅动滤膜 1 ~ 3min。

(6) 将 3 号烧杯中的滤膜取出, 用去离子水浸泡 30min, 浸泡时要将烧杯口用保鲜膜封好, 以免空气中污染物的影响。测定浸泡水的 EC, EC 值应小于 0.15mS/m, 否则重复步骤 (2) ~ 步骤 (5)。

(7) 取三个烧杯分别装入 5% 的 H_3PO_4 与 2% 的丙三醇混合液(等体积混合), 并将烧杯编为 4、5、6 号。

(8) 将滤膜放入 4 号烧杯中浸泡约 10min, 然后用玻璃棒搅动滤膜 1 ~ 3min。

(9) 用塑料镊子从 4 号烧杯中取出滤膜放入 5 号烧杯中, 用玻璃棒搅动滤膜 1 ~ 3min。

(10) 用塑料镊子从 5 号烧杯中取出滤膜放入 6 号烧杯中, 用玻璃棒搅动滤膜 1 ~ 3min。

(11) 用塑料镊子将 6 号烧杯中的滤膜取出, 放在干净的滤纸上并用滤纸将滤膜上多余的溶液吸干, 放入塑料滤膜盒中, 再将滤膜盒放入聚乙烯袋内备用。

(12) 随机取 5 张处理后的滤膜, 分析其离子浓度(分析方法与湿沉降监测相同, 分析项目为 NH_4^+), 分析结果的平均值即为该膜的本底浓度。

5.4.3.2.7 样品采集的仪器安装

采样装置的安装及管路连接等, 照图 2 所示。

5.4.3.2.8 监测记录

采样前后应对样品进行编号和记录, 具体内容如下:

(1) 采样点名称和点位环境;

(2) 样品编号, 对应的滤膜号, 滤膜的安装位置;

(3) 采样开始日期、时间, 结束日期、时间;

(4) 气体累计流量计的起始、结束读数, 采样体积;

(5) 流速计读数;

(6) 采样设备情况(运转正常/不正常);

(7) 当时的气温、气压、风速、风向;

- (8) 采样员临时观察到的情况(意外的环境问题、车辆活动);
- (9) 采样人员签名。

监测记录应连同样品一起送到分析实验室。

5.4.3.2.9 采样的 QA/QC 要求

为确保采样的质量,应作到以下几点:

- (1) 采样用的管子、滤膜架、滤膜夹要清洗干净,以免对样品造成污染。
- (2) 应避免处理好的滤膜长时间暴露在空气中。处理后的滤膜应每张分别装入塑料盒内,并分别用聚乙烯袋密封,3~5 保存。
- (3) 安装滤膜应在实验室内,戴好聚乙烯手套,用干净的镊子进行安装,将装好滤膜后的采样头放入聚乙烯袋中密封,然后送到采样点使用。
- (4) 采样完毕后将采样头取下,也应立即放入聚乙烯袋中密封,送回实验室处理。
- (5) 采样装置及采样头安装好后需要检查系统是否漏气,如有漏气应找出原因妥善处理。
- (6) 采样用的流速计、气体累计流量计要按规定定期进行校正,以免造成采样体积的误差。
- (7) 随时检查抽气泵运转是否正常。
- (8) 注意观察流速计和气体累计流量计的读数是否一致。
- (9) 注意观察样品受污染情况(明显的被污染痕迹等)。
- (10) 随时观察监测点状况(监测点周围是否有异常,是否有新增的局地污染源等等)。
- (11) 采样记录应完整、准确。

5.4.3.3 样品的处置及保存

5.4.3.3.1 样品的处置

取下的样品装入聚乙烯滤膜盒内,放入 3~5 的冰箱中保存,以备做化学组分的分析。

5.4.3.3.2 样品的标识与记录

在样品盒的标签上记录下样品编号和采样时间,同时在采样记录本上作采样记录。注意样品盒的编号要与记录本上的编号对应一致。

5.4.3.3.3 样品存放容器材质要求

保存样品的滤膜盒应用惰性材料制成,建议用聚乙烯盒;装好样品后要用不干胶将盒盖固定好,以免盖子脱落;然后用聚乙烯袋将其密封。

5.4.3.3.4 样品保存与运输要求

样品在送到分析实验室前应在 3~5 的温度冷藏;如采样点距实验室较远,送样途中也应将样品放在加冰的冰桶中。

5.4.3.3.5 样品交接、处置等的记录要求

外场采样人员将样品交给实验室分析人员的过程中,应有交接记录,并在交接双方认可后签字。交接时要注意检查核对样品编号与采样记录是否一致等。

5.4.3.3.6 样品管理的 QA/QC 要求

5.4.3.3.6.1 样品盒的清洗

样品盒在第一次使用前需用 10%(V/V)盐酸或硝酸溶液浸泡 24h,用自来水洗至中性,再用去离子水冲洗多次,然后加少量去离子水振摇,用离子色谱法检查水中的 Cl^- 含量,若和去离子水相同,即为合格;或测量其 EC,若 EC 值小于 0.15mS/m 即为合格。晾干后盖好,备用。

5.4.3.3.6.2 滤膜架、滤膜夹、气管等的清洗

滤膜架、滤膜夹、气管等在第一次使用前需用 10%(V/V)的盐酸或硝酸溶液浸泡 24h

用自来水洗至中性，再用去离子水冲洗多次，用离子色谱法检查最后冲洗水中的 Cl^- 含量，若和去离子水相同，即为合格；或者测量其 EC，EC 值小于 0.15mS/m 即为合格。晾干后备用。

5.4.3.3.6.3 样品的运输

为保持样品的化学稳定性，应最大限度地减少运输时间，并保证样品在运输期间处于低温状态（ $3 \sim 5$ ）。样品运送过程中，应避免样品被污染。

5.4.3.3.6.4 样品保存的空白实验

每季度均做两个空白样品以检验样品的管理情况。做法如下：取两个样品盒装入空白膜，与样品进行同步处理，然后对其进行离子组分的分析，其分析结果应与膜的本底浓度一致。

5.4.3.4 样品的分析、分析项目与分析方法

5.4.3.4.1 分析项目

各层滤膜的分析项目见表 10：

表 10 多层滤膜法分析项目表

	分析项目	提取液
F0	F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}	20ml 水
F1	F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+	20ml 水
F2	Cl^- 、 SO_4^{2-}	20ml 0.05% 的 H_2O_2
F3	NH_4^+	20ml 水

5.4.3.4.2 滤膜的分析前处理

(1) 将滤膜放入 50 ml 的聚丙烯试管中，加入提取液 20ml；F0、F1、F3 滤膜所加提取液为去离子水；F2 滤膜所加提取液为 0.05% (V/V) 的 H_2O_2 溶液。

(2) 将试管放在振摇架上振摇 20min，或放入超声清洗槽中超声清洗 20min。

(3) 将样品提取液用孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤，滤液密封后 $3 \sim 5$ 保存，以备分析。

5.4.3.4.3 分析方法

分析方法、分析仪器等要求与湿沉降监测分析相同。

5.4.3.4.4 实验室环境条件监控与记录要求

与湿沉降监测相同。

5.4.3.4.5 原始记录与分析结果的表示

与湿沉降监测相同。

5.4.3.4.6 样品分析的 QA/QC

(1) 样品用提取液提取后应尽快分析，以免受到污染或发生成分变化。

(2) 如样品用提取液提取后不能立即分析，应倒入样品瓶内，盖好后 $3 \sim 5$ 保存。

(3) 其它分析注意事项及 QA/QC 要求与湿沉降监测相同。

5.4.3.5 结果计算

5.4.3.5.1 提取液浓度的计算

提取液中各污染物浓度按下式进行计算：

$$C_{\text{液}} = C_1 - C_0$$

式中， $C_{\text{液}}$ 为样品的实际提取液浓度，单位为 mg/l

C_1 为分析出的样品提取液浓度，单位为 mg/l

C_0 为采集样品膜的本底浓度，单位为 mg/l。

5.4.3.5.2 采样体积的计算

采样体积按下式进行计算：

$$V_{\text{样}} = V \times (20 + 273) / (T + 273)$$

式中, $V_{\text{样}}$ 为 20 状态下的采样体积, 单位为 m^3
 V 为气体累计流量计测量出的采样体积, 单位为 m^3
 T 为采样期间的平均空气温度, 单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.3.5.3 空气中污染物浓度计算

空气中的污染物浓度按下式进行计算:

$$C_{\text{气}} = C_{\text{液}} \times V_{\text{提取液}} / V_{\text{样}}$$

式中, $C_{\text{气}}$ 为空气中的污染物浓度, 单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

$V_{\text{提取液}}$ 为加入的提取液量, 单位为 ml;

$V_{\text{样}}$ 为 20 状态下的采样体积, 单位为 m^3 。

5.4.3.5.4 干沉降中各污染物浓度的计算

干沉降中各污染物浓度的计算见表 11。

表 11 多层滤膜法分析结果计算公式表

	污染物	公式
气溶胶	F^-	$C_{\text{气}} = C_{\text{液}, \text{F}0} \times V_{\text{提取液}} / V_{\text{样}}$
	Cl^-	
	NO_3^-	
	SO_4^{2-}	
	Na^+	
	NH_4^+	
	K^+	
	Mg^{2+}	
	Ca^{2+}	
	SO_2	$C_{\text{气}} = (C_{\text{液}, \text{F}1} + C_{\text{液}, \text{F}2}) \times V_{\text{提取液}} / V_{\text{样}}$
	气态 HNO_3	$C_{\text{气}} = C_{\text{液}, \text{F}1} \times V_{\text{提取液}} / V_{\text{样}}$
	气态 HCl	$C_{\text{气}} = (C_{\text{液}, \text{F}1} + C_{\text{液}, \text{F}2}) \times V_{\text{提取液}} / V_{\text{样}}$
	气态 NH_3	$C_{\text{气}} = (C_{\text{液}, \text{F}1} + C_{\text{液}, \text{F}3}) \times V_{\text{提取液}} / V_{\text{样}}$

表中: $C_{\text{气}}$ 为空气中的污染物浓度, 单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$C_{\text{液}, \text{F}0}$ 为样品膜 F0 的实际提取液浓度, 单位为 mg/l

$C_{\text{液}, \text{F}1}$ 为样品膜 F1 的实际提取液浓度, 单位为 mg/l

$C_{\text{液}, \text{F}2}$ 为样品膜 F2 的实际提取液浓度, 单位为 mg/l

$C_{\text{液}, \text{F}3}$ 为样品膜 F3 的实际提取液浓度, 单位为 mg/l

$V_{\text{样}}$ 为 20 状态下的采样体积, 单位为 m^3

$V_{\text{提取液}}$ 为加入的提取液量, 单位为 ml。

5.5 数据处理与报告的形成

5.5.1 监测点、采样、运输、实验室操作、分析等信息 (年报)

5.5.1.1 监测点位的情况描述

与湿沉降监测相同。

5.5.1.2 采样器的描述

与湿沉降监测相同。

5.5.1.3 样品的保存及运输描述

与湿沉降监测相同。

5.5.1.4 实验室操作描述

与湿沉降监测相同。

5.5.2 测定结果报告格式及内容要求

5.5.2.1 采样人员、分析人员等有关信息 (年报表)

与湿沉降监测相同。

5.5.2.2 分析项目及对应方法、仪器名称及型号、检出限、分析人员等列表（年报表）

与湿沉降监测相同。

5.5.2.3 QA/QC 数据表（季报表）

与湿沉降监测相同。

5.5.2.4 监测结果报表（月报表）

5.5.2.4.1 自动站监测结果

参照自动站的数据上报格式。

5.5.2.4.2 多层滤膜法监测结果

多层滤膜法监测结果的月报表见附表 6。

5.5.3 监测报告的制度要求

与湿沉降监测相同。

5.5.4 其它注意事项

如有监测点位的变动、分析方法的变动、分析仪器的变动、分析人员的变动等，应于变动的当月上报上级主管监测网络中心。

6. 规范的附录

附录 A：湿沉降监测标准操作程序

附录 B：离子色谱法对阳离子的测定

附表 1 湿沉降样品阴离子加标回收率测定结果

附表 2 湿沉降样品阳离子加标回收率测定结果

附表 3 湿沉降样品阴离子平行双样测定结果

附表 4 湿沉降样品阳离子平行双样测定结果

附表 5 湿沉降分析月报表

附表 6 多层滤膜法监测月报表

附 录 A
(资料性附录)
湿沉降监测操作程序

A.1 采样**A.1.1 采样人员及相应管理人员的指定**

采样人员及管理人员分别负责样品的采集、管理和采样过程中的 QA/QC 措施的执行；所有人员需经过专门的培训。

A.1.2 检查监测点周围发生的变化

采样人员要随时观察采样点周围发生的变化，并对此进行记录：

- (1) 采样点周边局部环境的变化，如是否有新的污染源等。
- (2) 采样点现场环境的变化，如附近是否出现新的其它可能影响采样的物体等。

A.1.3 采样器的检查

采样人员要随时对采样器进行检查，如有问题应及时采取相应措施，同时作好记录：

- (1) 采样器外观检查。如锈蚀、变形等；应及时将锈蚀部分用油漆涂覆，矫正变形等。
- (2) 采样器性能检查。如雨感器是否灵敏、接雨器盖子开关是否灵活等，如有故障应尽快排除。
- (3) 接雨器的检查。随时检查接雨器的清洁情况，并保持接雨器始终处于清洁状态。
- (4) 建立采样器档案，包括采样器制造厂名，采样器型号、制造日期、操作方法，采样器使用说明书等。

A.1.4 现场采样

每 24h 采样一次。若一天中有几次降雨（雪）过程，可合并为一个样品测定；若遇连续几天降雨（雪），可收集上午 9:00 至次日上午 9:00 的降雨（雪）。

A.2 样品的现场测试及处理**A.2.1 样品的外观观察**

是否有明显的被污染情况，如明显的悬浮颗粒、昆虫、鸟粪等。

A.2.2 样品量的测定

对样品进行称重，并记录。

A.2.3 如果是降雪，则要等雪在室温下融化后进行以下操作。

A.2.4 降雨（雪）量的测定。

A.2.5 测定样品的 EC 值。

A.2.6 测定样品的 pH 值。

A.2.7 样品过滤，然后在冰箱保存（或加入防腐剂）。

A.3 样品的运输及保存**A.3.1 样品的运输**

一般情况下要求冷藏运输，运输过程中要保证样品不泄漏或污染。

A.3.2 样品的保存

样品取下后，无论是在现场工作室还是送到实验室，均应储存在聚乙烯瓶中，放置于冰箱内保存。

A.4 样品的测定和化学分析**A.4.1 样品分析人员和管理人员的指定**

应明确指定样品的分析人员和管理人员，并保持一定的人员稳定性。

A.4.2 人员培训

对指定的样品分析人员和管理人员进行相关知识及规定的培训，经考核合格后才能承担相应的工作。

A. 4.3 去离子水

所使用去离子水的 EC 值在 25 时应小于 0.15mS/m，并在每次使用前测定其实际 EC 值。

A. 4.4 分析仪器

样品分析所涉及到的仪器均应符合“规范”的要求，并严格按照仪器本身的操作程序进行操作。具体注意以下几点：

- (1) 仪器的定期检定：由国家技术监督部门对仪器进行检定。
- (2) 仪器操作条件，如预热时间等。
- (3) 仪器的校正。
- (4) 最低检出限和最低测定限的测定和计算。
- (5) 仪器使用、维护记录及档案。

A. 4.5 分析的操作程序

(1) 配制标准溶液：配制标准溶液系列，要求其浓度范围基本上能涵盖样品的浓度；阴离子标准溶液的浓度点不少于 4 个，阳离子标准溶液的浓度点不少于 5 个。

(2) 做工作曲线：要求工作曲线的相关性不小于 0.999，否则应重新测定或重新配制标准溶液。

(3) 样品测定：工作曲线合格后即可进行密码样的分析，密码样的分析结果合格后方可进行样品的测定。样品测定过程中注意按规定的比例做平行、加标回收等；每分析 10 个样品后分析一标准样品和空白，其结果必须符合“规范”的要求，否则应查明原因或重新做工作曲线。

(4) 样品的重复测定：对可疑样品如明显的离群浓度或 R1、R1 不合格，应重复测定，直至两次测定结果吻合。

A. 4.6 分析结果的处理

- (1) 样品的浓度计算。
- (2) 平行样品的标准偏差计算。
- (3) 样品的加标回收率计算。
- (4) 离子平衡计算。

A. 5. 质量保证和质量控制 (QA/QC)

A. 5.1 玻璃器皿和聚乙烯容器的管理

(1) 清洗：有关的玻璃器皿和聚乙烯容器在第一次使用前，均应用 10% 的硝酸或盐酸浸泡过夜，然后用大量自来水冲洗，最后用去离子水清洗三次；以后每使用一次，都要用自来水冲洗，然后再用去离子水清洗三次。

(2) 保存：洗净的容器分类保存于干净的橱柜内备用。

A. 5.2 样品收集的评价

要求实际收集到的样品量在应收集样品量的 80% 以上。应收集样品量根据测定的降(雪)雨量及接雨(雪)器的口径算出。

A. 5.3 可靠性评价

(1) 灵敏度偏差评价：使用同一浓度系列的标准溶液，在基本相同的实验条件下，测定其响应值，一是可以通过两条工作曲线的斜率 a、截距 b、剩余标准差 S 等的统计检验，了解其是否为同一曲线来判断其灵敏度的变化；二是若同一浓度的各响应值偏差均不超过 20%，也可认为其灵敏度变化是可以接受的；若灵敏度太低，已不能满足分析要求，可重新选择最佳分析条件或更换仪器的某些元件。

(2) 平行双样测定结果的评价：见本“规范”的具体要求。

(3) 全程序空白的评价：全程序空白的测定结果，一般要求各离子的响应值为零，便

认为合格。

(4) 测量数据与最低检出限：测量数据一般应在最低检出限以上，当测定结果低于最低检出限时，应报“未检出”(ND)或报检出限，并注明“L”字样。当用于特定目的的统计计算时，可以检出限的一半报出数据。

A.5.4 结果评价

(1) 采样点的代表性：采样点的选择应基本符合本“规范”的相关要求。

(2) 采样时间完整性：一般以 24h 为一采样时间单位，采集从降雨(雪)开始到结束的全过程样品。

(3) 样品有效性：采样量、样品保存条件、样品运输条件、样品保存时间等应符合本“规范”的相关要求。

A.6. 监测结果报告

(1) 填写监测(分析)结果报告。

(2) 有关人员审核。

(3) 监测结果上报上级主管监测网络中心或有关部门。

附录 B
(资料性附录)
离子色谱法对阳离子的测定

离子色谱广泛用于测定湿沉降中的阴阳离子。利用溶液中各种离子通过离子交换柱时的保留时间不同，可以分别将它们进行分离；然后利用溶液电导与离子浓度的正比关系，可测得离子的浓度。

B.1 仪器与设备

- (1) 带电导检测器的离子色谱仪。
- (2) 阳离子分离柱。
- (3) 阳离子抑制柱或阳离子微膜抑制器。
- (4) 积分仪、记录仪或电脑工作站。
- (5) 过滤装置及 0.45 μm 微孔滤膜。
- (6) 注射器：用于进样的 1ml 注射器。
- (7) 烧杯：50ml 若干个。
- (8) 刻度移液管：1ml、2ml、5ml 移液管若干支。
- (9) 具塞塑料桶，3L 的 1 个，用于配制淋洗液。
- (10) 聚乙烯塑料瓶：2L 的 4 个，用于装淋洗液；500ml 的 10 个，用于装标准储备溶液；250ml 的 1 个，用于装混合标准溶液。
- (11) 250ml 容量瓶：用于混合标准溶液的配制。

B.2 试剂和溶液

(1) 淋洗液：不同分离柱对淋洗液的具体要求不一样；应按照分离柱的说明书进行淋洗液的配制。

(2) 再生液：按离子抑制柱的说明书进行配制。

(3) 标准溶液的储备液：用标准样品或高纯试剂配制混标溶液。在冰箱里的保存时间不超过三个月。

(4) 标准溶液系列：取储备液稀释到所需要的浓度，待测样品的浓度应在标准溶液系列的范围内。

B.3 测定过程

仪器操作以仪器说明书为准，下面举例说明：

(1) 开机后使淋洗液和再生液通过柱子，直到系统平衡稳定。

(2) 制作 5 个点以上的工作曲线，一般来说，工作曲线的相关性应大于 0.999。

(3) 样品测定。

B.4 结果计算

(1) 工作曲线的绘制（或计算）

以标准溶液的浓度为横坐标，谱图的峰高（或峰面积）为纵坐标作图，可得一工作曲线图；或将浓度与峰高（或峰面积）进行回归计算，得一回归方程；如果数据采集部分为计算机工作站，则此部分工作由计算机工作站自动完成。

(2) 样品浓度的计算

将样品中各组分谱图的峰高（或峰面积）代入工作曲线图，或代入回归公式进行计算，即可得出该组分的浓度值；如果数据采集部分为计算机工作站，则此部分工作由计算机自动完成。

B.5 注意事项

(1) 离子色谱法所用去离子水的 EC 值应小于 0.15mS/m。

(2) 注射标准溶液时，应按浓度由高到低的顺序，否则有可能影响第一个样品的分析结果；也可以从低到高进行，但在分析样品前应用去离子水作一空白样，以降低其可能对样品测定带来的影响。

(3) 样品分析完后，应继续通 20min 以上的淋洗液，以免样品中的一些物质残留在柱子中，对柱子的性能带来一定的影响。

(4) 每次进行样品分析均应做好实验室的条件记录，同时对离子色谱仪的有关情况也应做好记录，具体记录内容如下：

- 分析人员
- 开机时间
- 关机时间
- 淋洗液及浓度
- 淋洗液流速
- 分析前系统压力
- 分析后系统压力
- 实验室温度、湿度
- 第一个样品的 Ca^{2+} 的保留时间
- 最后一个样品的 Ca^{2+} 的保留时间
- 其它有关情况