# 《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测 系统(热学-光学校正法)技术要求及检测方法(征求 意见稿)》

编制说明

《环境空气颗粒物(PM₂₅)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光

学校正法)技术要求及检测方法》

标准编制组

二〇二五年三月

项目名称:环境空气颗粒物(PM₂₅)有机碳和元素碳自动监测系统(热 学-光学校正法)技术要求及检测方法

项目统一编号: 2020-L-30

项目承担单位:中国环境监测总站

标准编制组主要成员: 薛 瑞、张 杨、钟 琪、王 强、赵瑞峰、

# 梁 宵、左 航

环境标准所技术管理负责人: 裴淑玮

生态环境监测司项目负责人: 董明丽

目	录

1	项目	背景	1
	1.1	任务来源	1
	1.2	工作过程	1
2	标准	制修订的必要性分析	2
	2.1	有机碳和元素碳的定义及危害	2
	2.2	标准制修订必要性分析	5
3	国内	外相关分析方法及标准研究	6
	3.1	主要分析方法研究	6
	3.2	国内外相关标准研究	. 13
	3.3	国内外相关仪器调研	. 18
4	标准	制订的基本原则和技术路线	.21
	4.1	标准制订的基本原则	. 21
	4.2	标准制订的适用范围和主要技术内容	.21
	4.3	标准制订的技术路线	. 22
5	方法	研究报告	. 23
	5.1	适用范围	. 23
	5.2	规范性引用文件	. 24
	5.3	术语和定义	. 24
	5.4	原理与组成	. 26
	5.5	技术要求	. 28
	5.6	性能指标	. 34
	5.7	检测方法	. 36
6	方法	验证	. 50
	6.1	方法验证方案	. 50
	6.2	方法验证过程	. 51
7	标准	名称修改说明	. 51
8	标准	征求意见稿技术审查情况	. 52
	8.1	征求意见稿站内审议会	. 52
	8.2	征求意见稿技术审查会	. 52
9	标准	实施建议	. 53
10	参	考文献	. 54
附	件		58

# 《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热 学-光学校正法)技术要求及检测方法(征求意见稿)》编制 说明

#### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

2020年生态环境部发布《关于开展<河流水生态环境质量监测与评价技术指南>等28项标准规范制修订工作的通知》(监测函[2020]4号),下达2020年第一批绿色通道标准项目立项清单,其中包括《环境空气颗粒物有机碳元素碳连续自动监测系统技术要求及检测方法》,项目统一编号2020-L-30,项目承担单位为中国环境监测总站。

#### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

标准编制任务下达后,中国环境监测总站作为项目承担单位,成立了由环境监测、环境 分析等专业领域研究人员组成的标准编制组。编制组初步拟定了标准编制的工作目标、工作 内容,讨论了在标准制订过程中可能遇到的问题,制定了详细的标准编制计划与任务分工。

#### 1.2.2 编制标准草案

2020年4月~6月,编制组查询了美国、欧盟等多个国家地区及国内相关标准和文献资料,了解了国外认证机构认证类似产品的指标体系和检测方法,调研了国内外厂商仪器技术现状,提炼了现有标准规范中的技术指标和检测方法,经多次的讨论、分析,编制了《环境 空气颗粒物有机碳元素碳连续自动监测系统技术要求及检测方法(草案)》。

#### 1.2.3 开展验证测试及数据分析

2021年~2022年,编制组选取了目前国内外使用较为广泛的热学-光学校正法环境空气 颗粒物有机碳和元素碳自动监测系统共8个型号(每个型号2台样机),按照《环境空气颗 粒物有机碳元素碳连续自动监测系统技术要求及检测方法(草案)》内容,在中国环境监测 总站昌平区兴寿镇适用性检测基地开展性能指标验证测试。在开展验证测试工作的初期,有 的进口仪器没有做到显示界面的汉化、有的仪器不具备三峰测试功能、有的仪器不具备每秒 钟显示炉温和激光光强的功能,这些问题都影响了对仪器性能的综合评价,也不利于企业生 产的质控。经过编制组和仪器厂商的沟通和指导,参与测试的仪器在功能上逐步完善,均具 备了上述功能。在设备功能完成进一步升级后,针对前期测试中发现的一些问题和一些由于 仪器功能不完善导致无法开展的检测项目,编制组在总站昌平区兴寿镇适用性检测基地开展 了补充验证测试。

#### 1.2.4 编写征求意见稿和编制说明

2022 年 8 月,编制组汇总验证测试的数据,对仪器各项技术要求进行梳理,编制完成标准文本和编制说明征求意见稿(含方法验证报告)。标准文本和编制说明征求意见稿依据《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环规法规〔2020〕4 号)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)的相关规定编写。

#### 1.2.5 征求意见稿站内审议会

按照《中国环境监测总站环境保护标准制修订工作管理办法》的要求,2022年9月2日,中国环境监测总站科技处组织召开《环境空气颗粒物(PM2.5)有机碳元素碳连续自动监测系统技术要求及检测方法》标准征求意见稿的站内审议会,专家对标准征求意见稿及编制说明进行了审议,提出如下审议意见:

编制组对相关标准方法、国内外仪器的性能及应用情况开展的调研较全面,汇报内容、 标准文本及编制说明较全面,满足标准征求意见稿的要求;建议:

1、把标准名称更改为"环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳元素碳连续自动监测系统技术 要求及检测方法";

2、进一步完善标准文本内容,提高文本编制的规范性。

编制组按照征求意见稿站内审议会的专家意见,对标准及编制说明的内容和格式进行了 修改完善。

#### 1.2.6 征求意见稿技术审查会

2024 年 12 月 3 日,生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会, 对《环境空气颗粒物有机碳元素碳连续自动监测系统技术要求及检测方法》的征求意见稿及 编制说明进行了审议,专家组通过了该标准的征求意见稿技术审查,并提出以下意见:

1、标准名称建议修改为"环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)技术要求及检测方法";

2、 编制说明中进一步补充溶蚀器功能说明及吸收效率要求确定依据;

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

编制组按照征求意见稿技术审查会的专家意见,对标准文本及编制说明的内容和格式进行了修改和完善。

#### 2 标准制修订的必要性分析

#### 2.1 有机碳和元素碳的定义及危害

#### 2.1.1 有机碳和元素碳的定义

伴随着现代化进程的日益加快,大量有害气体及颗粒物被排放到大气中,形成一次或二次气溶胶污染物,对大气环境和人体健康产生了严重的影响<sup>[1]</sup>。气溶胶是指长时间悬浮在空 气中能被观察或测量的固体或液体粒子,其粒径为 0.001 μm~100 μm,以空气动力学直径 2.5 μm 为界限,可分为细粒子(PM<sub>2.5</sub>)和粗粒子。气溶胶的主要成分为含碳组分、硫酸盐、 硝酸盐、铵盐以及矿物元素等,其中,碳质气溶胶是其最重要的化学组分之一,并对区域大 气能见度、地球辐射平衡和人体健康都有着重要影响<sup>[2]</sup>。

碳质气溶胶通常被称为总碳(Total Carbon, TC),其含量一般可占细粒子质量浓度的 10%~70%, 主要成分有有机碳 (Organic Carbon, OC) 和元素碳 (Elemental Carbon, EC), 还有少量的碳酸盐碳(Carbonate Carbon, CC),这三种物质在物理性质、化学性质及来源 上都有很大不同。OC 和 EC 的划分很大程度上依赖于相应的检测方法<sup>[3,4,5,6,7,8]</sup>,通常来说, OC 是一种由上百种有机化合物组成的混合体,根据成分的不同,可分为脂肪族类、芳香族 类和酸类等,包括多环芳烃、醛酮类羧基化合物等有毒有害物质[1.9],根据来源的不同,又 可分为由各种排放源直接排放的一次有机物(Primary Organic Carbon, POC)和由气态有机 污染物经过各种化学反应过程产生的二次有机物(Secondary Organic Carbon, SOC)。EC通 常是指气溶胶中以单质形式存在的碳,多来自生物质或化石燃料不完全燃烧直接排放的一次 产物<sup>[10]</sup>,又被称为黑碳(Black Carbon, BC)或者石墨碳(Graphite Carbon)。EC 与不纯的 石墨化学结构相似,可以传导电子,具有很强的吸光性,能吸收可见光、近红外和近紫外光 波段[11],是大气变暖的主要贡献源[12]。虽然一些文献经常将 EC 和 BC 混用,但两者实际上 是描述物质不同特性的两个概念,EC 偏向于反映热分析中的化学特性,BC 偏向于反映光 吸收特性[13]。最近的研究发现[14,15,16],一部分高度聚合的 OC (如腐殖质类似物等)也具有 吸光性,如图1所示。人们把这部分具有吸光性的OC称为棕碳(Brown Carbon, BrC),与 BC 不同的是, BrC 对光的吸收具有波长依赖性, 其主要吸收近紫外光和可见光中的蓝紫光, 而对波长 400 nm 以上的可见光及红外光几乎"透明"。CC 主要来源于土壤和尘埃,少量由 CO2和某些碱性物质发生化学反应生成,如Na2CO3、CaCO3、MgCO3等,其主要存在于大 粒子中,在 PM2.5、PM10中的质量浓度通常不超过 5%<sup>[4,9,13]</sup>,因此一般可以忽略。



图 1 碳质气溶胶的分类<sup>[17]</sup>

#### 2.1.2 有机碳和元素碳的影响

碳质气溶胶在气溶胶中含量很高,其对辐射平衡、大气环境、人体健康等方面均有重要的影响。碳质气溶胶的辐射强迫是双向的,如图2所示,Boucher等人<sup>[18]</sup>研究发现,1750-2010年期间,由燃料燃烧排放的POC和EC的年平均全球辐射强迫分别约为-0.09W/m<sup>2</sup>和+0.40W/m<sup>2</sup>,SOC的年平均全球辐射强迫约为-0.03W/m<sup>2</sup>;生物质燃烧产生的OC和EC的辐射强迫贡献基本抵消。虽然气溶胶对全球辐射强迫的贡献总体来说是负向的,但对于大气气溶胶

中最主要的光学吸收成分, EC(BC)产生的正向辐射强迫作用不容忽视,其不仅具有很宽的吸光波段及较大的质量吸收系数,还能通过和其他气溶胶混合,加深颗粒物颜色,进一步增加正辐射强迫<sup>[19]</sup>。此外,EC强大的光吸收作用和OC较大的光散射作用还可以共同作用显著降低大气能见度<sup>[20]</sup>,研究发现,当BC在颗粒物中质量分数达到15%时,其对大气能见度降低的贡献达到38%;在美国西部,有机物对消光颗粒物的贡献与硫酸盐相同甚至更多<sup>[21,22,23]</sup>。另一方面,碳质气溶胶还可以作为云凝结核间接影响地球辐射平衡,改变区域气候。研究发现,气溶胶中含量和硫酸盐相当的有机物,特别是水溶性有机碳(Water Soluble Organic Carbon, WSOC),可能是大气云凝结核(Cloud Condensation Nuclei, CCN)的主要来源之一,这一推论也得到了外场观测和实验室模拟实验的证实<sup>[24]</sup>。虽然BC不具有亲水性,但其在大气中的寿命较长,通常一周左右,可以在气溶胶的老化过程中,通过表面化学反应捕获一些硫酸盐等亲水性物质,成为CCN的来源<sup>[25]</sup>。



图 2 1750 年~2010 年间不同人为源气溶胶的年平均大气辐射强迫[18]

在人体健康方面,碳质气溶胶的危害不容小觑,其在颗粒物,尤其是对人体健康危害较大的细粒子中占较大比例。其中,OC富含对人体有害的化合物如多环芳烃、多氯联苯、氯 代二噁英及氯代呋喃等<sup>[26]</sup>;EC巨大的比表面积和表面活性使得其可以大量吸附对人体有毒 害作用的污染物如多环芳烃等<sup>[6]</sup>,这些颗粒物进入人体内部后会导致器官和组织的损伤、畸 形甚至癌变<sup>[27]</sup>。此外,有些碳质气溶胶还可以作为反应物或催化剂参与到一些重要的大气 化学反应中,产生光化学烟雾、酸沉降或其他氧化还原反应产物等<sup>[28]</sup>。因此,研究碳质气 溶胶对保护人类健康、减少大气污染、探求全球气候变化原因等都具有非常重要的意义<sup>[4,29]</sup>。

#### 2.1.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

现阶段我国大气污染总体呈现以细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)和臭氧(O<sub>3</sub>)为代表的大气复合型 污染,并具有典型的区域性特征。近年来,我国京津冀、珠江三角洲和长江三角洲等地区多 次发生持续时间较长的严重雾霾天气,罪魁祸首是大气中的细颗粒物。细颗粒物在大气中长 期悬浮,跨区域漂浮且不断蓄积,导致区域污染逐渐加重;细颗粒物成分异常复杂,且具有 较强的吸附能力,可吸附各种元素及化学污染物(如二氧化硫、氮氧化物、芳香烃等化学成 分)等;细颗粒物还可以侵入人体呼吸系统或者血液,其携带的有害化学成分会对人的身体 健康造成进一步伤害。在传统煤烟型污染情况未得到有效控制的情况下,细颗粒物带来的一 系列环境健康问题,受到公众、舆论和政府各层面的密切关注。随着大气污染防治要求的不断提高,常规的大气污染监测指标(PM2.5、O3、NO2、NO、SO2、CO)不足以满足污染防治的新要求,颗粒物组分的监测分析成为探求污染成因的新方向。大气细颗粒物的来源、成分、迁移特性、区域复合污染规律等相关问题给科研工作者带来了新的挑战和机遇。要有效控制颗粒物首先要确定颗粒物来源,因此,大气颗粒物源解析已经成为制定城市大气颗粒物污染控制对策不可缺少的科学依据,用以帮助环境决策者们更有针对性地、更科学地、合理地防治颗粒物污染。

2013年国家启动了业务化源解析工作,原环境保护部发布《大气颗粒物解析技术指南》 《环境空气细颗粒物污染综合防治技术政策》等文件,为开展源解析工作提供了技术支撑: 2013年9月,国务院发布《大气污染防治行动计划》,其中明确提出,要加强灰霾、臭氧的 形成机理,来源解析,迁移规律和监测预警等研究,为污染治理提供科学支撑。2016年原 环境保护部启动了国家大气颗粒物组分监测网的建设,下发了《关于印发<京津冀及周边区 域颗粒物组分/光化学监测网自动监测设备联网方案>和<2016年京津冀及周边区域颗粒物 组分监测网手工监测方案>的通知》(环办监测函(2016)1942号),并于2016年秋冬季在 京津冀及周边"2+18"城市开展了大气颗粒物组分手工监测;2017年下半年,京津冀及周 边大气颗粒物组分自动监测网开始系统建设;2018年建成覆盖京津冀及周边区域的监测网, 涵盖 31 个城市 38 个点位。京津冀区域颗粒物组分及光化学监测网的建立,为各地制定因地 制宜的控制策略及重污染天气的应急决策提供了科学依据和技术支撑。2019年,生态环境 部下发《关于印发<2019年国家大气颗粒物组分监测方案>的通知》(环办监测函〔2019〕 324号)、《关于印发<2020年国家大气颗粒物组分监测方案>的通知》(环办监测函(2019) 899号),对京津冀及周边地区、汾渭平原、长三角地区及其他具备条件的典型城市开展颗 粒物组分监测,对颗粒物中水溶性离子、颗粒物中有机碳和元素碳、颗粒物中无机元素等项 目进行自动监测,自动监测仪器包括在线离子色谱、在线无机元素分析仪,在线碳组分分析 仪、单颗粒质谱仪、气溶胶激光雷达等设备。2021年,我国生态环境部下发《"十四五"全 国细颗粒物与臭氧协同控制监测网络能力建设方案》,针对 PM2.5和 O3 复合污染的问题,进 一步明确提出了光化学监测网络的建设和 PM25组分监测的要求。2023 年, 生态环境部发布 《环境空气颗粒物(PM2.5)中有机碳和元素碳连续自动监测系统技术规范》(HJ 1327-2023), 规定了环境空气颗粒物(PM2.5)有机碳和元素碳自动监测系统的安装、调试、试运行与验 收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断等技术要求。

#### 2.2 标准制修订必要性分析

大气防治管理体系实现的基础,是能够准确监测颗粒物的来源、化学成分、区域分布和 迁移情况等,实现颗粒物的实时溯源,对颗粒物进行实时源解析。大气颗粒物的成分异常复 杂,从组成上看,主要包括 OC、EC、硫酸盐、硝酸盐、矿物成分等,这些成分对环境及人 体健康都有着重要的影响。大气颗粒物 OC、EC 等化学成分自动监测设备可以连续对大气 成分进行监测,实时反映大气颗粒物中化学成分的变化情况;对颗粒物成分的准确监测及分 析,也有利于进一步研究大气污染的成因。因此,我国迫切需要监测设备对化学成分进行有 效监测。对于重污染过程的监测和分析,自动监测技术具有高时间分辨率的巨大优势。通过

5

在不同区域监测站点布设大气颗粒物化学成分自动监测设备,可以得到大气颗粒物的详细信息,再通过大量监测数据的研究分析,可以进一步找出细颗粒物化学成分来源、成分、迁移特性等规律,进而为大气综合防治管理体系的建立提供科学的依据,为管理部门实施污染防治提供技术支撑。

目前我国环境空气质量自动监测系统所依据的技术要求和检测方法包括 2021 年颁布的 《环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021) <sup>[57]</sup>和 2013 年颁布的《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术 要求及检测方法》(HJ 654-2013)<sup>[58]</sup>等,针对常规污染物监测系统的性能要求已形成较为系 统的体系。随着环境管理需求的发展,环境空气质量自动监测所涉及的常规污染物,无法完 全支撑对大气污染成因的进一步精细化分析。开展环境空气颗粒物化学组分的监测,实现精 准溯源,逐渐成为大气环境监测的发展方向。我国尚未建立环境空气颗粒物化学组分自动监 测系统的相关仪器标准,而颗粒物组分的监测方法原理、仪器设备、技术要求、检测方法等 均与环境空气颗粒物自动监测系统有显著差异,无法完全参照《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021)<sup>[57]</sup>的相关要求来开展性能检 测工作,因此,亟需出台针对颗粒物组分自动监测系统的技术特点制定的科学、可操作的仪 器标准。

环境空气颗粒物有机碳和元素碳自动监测系统的运行状况和数据质量等对开展环境空 气颗粒物组分分析具有重要影响,其性能质量将在很大程度上决定监测数据的可靠程度。制 订环境空气颗粒物有机碳和元素碳仪器技术标准,可以约束和引导企业研发和生产高质量的 仪器,为保证仪器的一致性、运行稳定性、数据准确性提供技术依据,还可以对市场上安装 的环境空气颗粒物有机碳和元素碳自动监测系统进行性能评判,指导和规范环境空气颗粒物 有机碳和元素碳自动监测系统的生产、质控、检测等关键环节,提高环境空气颗粒物有机碳 和元素碳自动监测系统行业整体技术水平,保障在线监测数据的可靠性,更好地为环境管理 服务。

#### 3 国内外相关分析方法及标准研究

#### 3.1 主要分析方法研究

早在 20 世纪 70 年代,国际上就开展了对 OC、EC 的相关研究。准确测定气溶胶中 OC 和 EC 的浓度,对评估碳质气溶胶的辐射强迫机理及其对人类和生态环境的危害、认识灰霾 的理化特性和形成机制、研究污染物的源解析和大气化学反应等都具有重要意义。

#### 3.1.1 碳质气溶胶的测量方法

纯净的 EC 是吸光的,但并非所有具有吸光性的含碳物质都是 EC。研究发现,某些 OC 高聚物棕碳(BrC)和 EC 在结构、光学及热学性质上有很大相似性,其挥发性和吸光性也 没有明显差别<sup>[10]</sup>。如图 1 所示,简单的 OC 分子不具有吸光性,纯净的 EC 具有较大吸光性, 而不吸光的 OC 和纯净的 EC 之间有一个逐渐过渡、连续变化的过程<sup>[30]</sup>。OC 和 EC 并没有 明显的分界线,主要通过不同的操作方法对其进行区分<sup>[31]</sup>,因此,如何准确测定大气气溶 胶中的 OC 和 EC 成为碳质气溶胶研究中的重点和难点。目前国际上还没有公认的标准方法,

主要的测定方法有热学分解法、光学分析法和热学-光学法,其中,热学-光学法又可以分为 热学分解-光学校正法(简称热学-光学校正法)<sup>[32]</sup>和热学分解-光学衰减法(简称热学-光学 衰减法)。

#### 3.1.2 热学分解法

热学分解法是最早用来测量大气气溶胶中 OC 和 EC 的方法,主要依据 OC 和 EC 热学性质的不同对两者加以划分,是后来产生的热光分析法的基础。其主要原理是:采集大气颗粒物到石英膜上,在一定的载气环境下对膜进行程序加热,使颗粒物中的碳质组分依次从膜上逸出;逸出的物质在高温氧化炉(含有氧化铜、二氧化锰等催化剂)被氧化,最终转化为CO2或 CH4<sup>[32]</sup>,进入红外光谱仪等检测器进行测定<sup>[33]</sup>。

热学分解法利用了不同碳质气溶胶的热学性质差异将其区分,但其存在一个难以解决的问题:在热分解过程中,当温度到达一定值(300 ℃左右)后,部分 OC 会碳化生成 EC,导致测定结果的不准确<sup>[34]</sup>。

#### 3.1.3 光学分析法

光学分析法是利用光学原理测定大气颗粒物中吸光性碳质气溶胶的方法,其时间分辨率高,操作较为简便。常见的光学分析法有拉曼分光法、光声光谱法、光吸收法和光反射法等<sup>[31,32,35]</sup>。目前常用的商品化仪器主要有以下几种:

a) 七波段黑碳仪(如 Aethalometer,美国 Magee 公司),工作波长为 370 nm,470 nm, 520 nm,590 nm,660 nm,880 nm 和 950 nm,采样介质为玻璃纤维滤膜;仪器利用 BC 强 大的光吸收性,基于比尔-朗伯定律,通过对比初始光强和透过滤膜后的光强,将光学衰减 量换算成 BC 的浓度。

b) 多角度吸收光度计(如 Multi Angle Absorption Photometer, MAAP, 美国 Thermo 公司),工作波长为 670 nm,采样介质为玻璃纤维滤膜;仪器将光吸收和光散射两种技术结合起来,从 0°、130°、165°三个角度连续检测膜上入射光的透射和反射光强,再利用校正系数折算得到 BC 的含量。

c) 光声光谱仪(如 Photoacoustic Spectroscopy, PAS, 美国 DRI 公司), 黑碳颗粒物吸收一定频率的调制光,产生热量并迅速传递给周围大气,使周围空气产生周期性的压力变化, 形成声波, 声学共鸣器将对应的声压信号转换成电信号, 再根据电信号强度计算出 BC 的浓度。仪器 BC<sup>[36]</sup> 的最低检出限为 40 ng/m<sup>3</sup>(以碳计)。

光学分析法操作简便、成本较低且对气体的吸光性不敏感,但其仅能得到吸光性碳质气 溶胶(EC)的浓度,无法得出 OC 的结果;另一方面,在 EC 的测定过程中,该方法默认 BC (EC)是唯一的吸光性物质,因而忽略了一部分 OC 高聚物、尘土矿物、硫酸盐等具有 光吸收性或散射性的物质的干扰<sup>[29]</sup>;该方法还假设 EC 的吸光系数为常量,且不受湿度等外 界条件变化的影响<sup>[37,38,39]</sup>。因此,BC 的测量结果具有一定的误差。

#### 3.1.4 热学-光学法

#### 3.1.4.1 热学-光学校正法

热学法无法解决 OC 碳化的问题,但由于其碳化产物也具有吸光性,可以使用光学方法 对这部分裂解碳进行校正,减少 OC 碳化产生的误差。这种热学分解结合光学校正的方法即 为目前最为成熟的热学-光学校正法。它基于以下三个假设<sup>[3,10,21]</sup>:第一,碳质气溶胶样品中 的 EC 是唯一的吸光性物质,其吸光率在高温分解前保持不变;第二,由 OC 碳化生成的 EC (optical pyrolyzed carbon, OPC)先于颗粒物中原有的 EC (Native EC, NEC)氧化分解; 第三,OPC 在分析过程中的吸光率保持不变,且始终等同于 NEC 的吸光率。三点假设是热 学-光学校正法使用的前提,然而事实上该假设并不能够成立。研究发现,并非所有具有吸 光性的含碳物质都是 EC;颗粒物被采集到石荚膜表面后,随着温度的升高,无氧环境下产 生的 OPC 一部分会附着在石荚膜表面,还有一部分会深入滤膜层<sup>[3]</sup>;在有氧环境下加热时, 大部分附着在膜表面的 EC(NEC 和一部分 OPC)会先于膜内部的 OPC 氧化分解<sup>[10]</sup>,即 OPC 和 NEC 的分解并没有先后顺序之分;此外,OPC 的吸光系数在分析过程中会发生一定的变 化,不同来源的 OC 产生的 OPC 也具有一定差异,在大多数情况下,OPC 和 NEC 的吸光系 数并不相等<sup>[40]</sup>。因此,热学-光学校正法仍无法避免出现一定的误差,尽管如此,由于其对 OC 的碳化进行了修正,目前仍是应用最为广泛且最被认可的方法。

根据光学修正方法的不同,热学-光学校正法又可以分为热学-光学透射法 (Thermal-Optical Transmittance, TOT)和热学-光学反射法(Thermal-Optical Reflectance, TOR)<sup>[3,41]</sup>。具体原理如图 3 所示:采集到的气溶胶颗粒附着在石英滤膜上,激光发射器发 射一束光,使其能够透过滤膜或被滤膜反射,利用激光检测器对透射光或反射光进行检测。 升温阶段开始前,检测器记录滤膜原始透射或反射光强,随着碳质气溶胶在无氧环境下被加 热,一部分 OC 碳化为 OPC,导致膜厚度方向(或表面)的黑度逐渐增大,检测到的透射 或反射光强逐渐降低;碳化阶段结束后,向载气中加入氧气,OPC 逐渐被氧化,膜厚度方 向(或表面)的黑度开始下降,透射或反射光强逐渐增大;当光强恢复到升温阶段开始前时, 即认为无氧阶段生成的 OPC 被全部除去,即膜上的残余碳全部是原始样品中的 EC,样品中 的 OC 被完全分解,该时刻即对应 OC 和 EC 分割点。



#### 图 3 热学-光学校正法中 TOT 法和 TOR 法测量原理图

#### 3.1.4.2 热学-光学衰减法

热学-光学衰减法将热学分解法与光学分析法结合,用热学分解法直接测量颗粒物中 TC 的含量,用光学衰减法测量颗粒物中 BC 的含量,再通过 BC 含量间接计算得到 EC 的含量, 最后用 TC 减去 EC 得到 OC 的含量(见图 4)。具体如下:一路环境空气通过样品采集单元, 颗粒物被石英滤膜截留,TC 在高温条件下和干洁环境空气中转化为 CO<sub>2</sub>,利用 CO<sub>2</sub>浓度检 测器检测 CO<sub>2</sub>,计算得到 TC 的含量;另一路环境空气通过样品采集单元,颗粒物被玻璃纤 维滤纸带截留,通过测量颗粒物样品的光学衰减率得到 BC 的含量,再根据 BC 和 EC 的换 算系数(换算系数一般由当地实际测试结果或文献资料确定),换算得到 EC 的含量;最后 用 TC 减去 EC,得到 OC 的含量。



①总碳测量原理图



②黑碳测量原理图

图 4 热学-光学衰减法测量原理图(①为总碳测量原理,②为黑碳测量原理)

9

#### 3.1.5 不同分析方法的比较

OC 和 EC 只是基于不同操作方法得到的概念,并没有绝对的定义,因而其结果受不同操作方法的影响很大<sup>[10]</sup>。1999年,欧洲 16 家实验室对 9 种不同的碳质组分分析方法进行了比对<sup>[42]</sup>,其中包括热分解法中的 VDI2465 法、两步法、元素分析法、多步程序升温法,以及热学-光学校正法中的 TOT 法和 TOR 法等。实验结果表明:TC 结果具有较好的一致性,不同实验方法之间的相对标准偏差小于 11%;EC 结果在不同方法之间的差异较大,相对标准偏差达到 46%;热学-光学校正法得到的 EC 结果更为准确。IMPROVE 网的观测结果表明,基于 TOR 法的 IMPROVE 方法得到的 EC 结果是基于 TOT 法的 STN 方法测量结果的 5 倍左右<sup>[3]</sup>。郇宁等人<sup>[43]</sup>使用 TOT 法、TOR 法、光学法和热学法对北京地区气溶胶离线样品进行比对分析,发现 TOT 法和 TOR 法测得的 TC 结果具有较好的一致性,两者的线性拟合系数 R<sup>2</sup>达到 0.98;TOR 法测得的 EC 结果是 TOT 法的 121%~158%;光学法测得的 BC 与热学-光学校正法测得的 EC 有很好的线性拟合结果;与 TOR 法相比,TOT 法测得的 EC 结果更接近于热分解法中的 CHN 法结果。

作为碳质气溶胶分析方法中最为成熟且应用最广的 TOT 法和 TOR 法,其原理基本相同, 但得到的 OC 和 EC 结果仍有较大差异,尤其对于含量较低的 EC,在不同实验方法中的结 果差异可达到 7 倍<sup>[32]</sup>。Chow 等<sup>[4]</sup>对石英膜表面和横截面在不同温度下的碳化情况进行研究, 发现膜上颗粒物的分布会对透射光和反射光产生不同影响, TOR 法的分割点位置由分布在 膜表面的 OPC 决定, TOT 法的分割点位置由分布在整个膜内部的 OPC 决定;由于石英膜 具有一定的吸附性,当 OC 在无氧条件下热解吸时,一部分会挥发出来进入滤膜深层并发生 裂解:当向载气中加入氧气时,滤膜表面的 EC (OPC+NEC)会先于膜内部的 OPC 释放。 因此,透射激光通常会晚于反射激光恢复到初始值,即 TOT 法的分割点位置后于 TOR 法分 割点位置。申永等人<sup>[1,44]</sup>对 TOT 法和 TOR 法从理论角度进行了研究,如图 5 所示,石英滤 膜及其上的颗粒物不仅对激光有吸收作用,还有前向和背向散射作用:透射光主要受滤膜及 颗粒物对光的吸收和前向散射作用影响,反射光主要受滤膜表层颗粒物对光的背向散射影响; 滤膜内部微小粒子对入射光的散射和吸收作用可以通过库贝尔卡-蒙克(Kubelka-Munk. K-M)理论进行描述: 该理论假设光具有多重散射性,即发射光在被观察之前已在不同粒 子之间进行了多次反射,因此可利用粒子的光散射系数和光吸收系数对光的反射和透射行为 进行描述。假设滤膜的捕集效率是一个常数,计算可得滤膜上颗粒物分布由表及里呈指数衰 减<sup>[1]</sup>,由此可见,当滤膜上捕集等量颗粒物时,颗粒物深入滤膜的有效深度越大,分布在膜 内部的颗粒物越多,即附着在滤膜表层的颗粒物就越少,此时滤膜具有较高的反光率:此外, 如果颗粒物中吸光物质的总光学厚度越大,则颗粒物的背向散射也会增加,这同样会导致滤 膜反光率升高;而膜的透光率几乎和颗粒物在滤膜上的有效渗入深度无关。以上基于光学原 理的分析表明,TOT 法受其他条件影响较小,较 TOR 法更能准确评估滤膜上总颗粒物的量。 Chen 等人<sup>[11]</sup>还通过测量反射光和透射光估测了滤膜表面和内部的 OC 对碳化的贡献。



图 5 碳质气溶胶分析仪激光光路机理<sup>[44]</sup>

虽然在光学原理的解释上 TOT 法比 TOR 法看似更加合理,但 Chow 等人<sup>[4]</sup>研究发现, TOR 法的测量结果受升温程序中最高温度的高低影响较小,而 TOT 法的测量结果受升温程 序中最高温度的高低影响很大;当使用高温升温程序(最高温度 920 ℃)时,TOT 法得到 的 EC 结果是低温升温程序(最高温度 800 ℃)的 2 倍。究竟 TOT 法和 TOR 法哪种更加合 理,目前仍有较大的争议,并没有得到一致的结论<sup>[21]</sup>。

由此可见,除了光学校正引起的差异,升温程序的不同也会导致碳质气溶胶解吸和碳化 过程的差异,进而影响 OC 和 EC 结果的准确性。升温程序包括两个部分,一是各个升温阶 段的温度,二是各个温度阶段的保持时间。表1总结了一些常见的热光分析法的升温程序, 其中,与其他几种方法明显不同,IMPROVE 法各个温度的停留时间并非固定,而是由碳信 号决定的,即当每阶段碳信号回到基线后才开始下一个温度梯度。Schauer 等<sup>[45]</sup>对 ACE-Asia 期间的碳质气溶胶采用不同升温程序进行分析后发现,对相同的环境样品而言,EC 浓度会 随着无氧阶段最高温度值的升高而下降,即无氧阶段的最高温度梯度与样品得到的 EC 浓度 呈负相关。因此在实际应用中,需要根据样品的特性选择合适的升温程序,使碳质气溶胶的 分离达到最优的效果。

升温程序	9C 数数	OC 温度梯度/°C	OC 梯度时间/s	EC 阶段载 气	EC 温度梯度/°C	EC 梯度时间/s	光学校正 方法	检测器/物 质	参考文献
IMPROVE	He	120,250,450,550	FID 恢复基线	98%Не 2%О <sub>2</sub>	550,700,800	FID 恢复基线	TOR	FID/CH4	[4,5]
NIOSH5040	He	250,500,650,850	60,60,60,90	98%Не 2%О <sub>2</sub>	650,750,850,940	30,30,30,>120	TOT	FID/CH4	[46]
IĐO	He	600	可变	98%He 2%O <sub>2</sub>	400,500,600	100,120,>200	TOR	FID/CH4	[34]
NTS	He	310,480,615,900	60,60,60,90	98%He 2%O <sub>2</sub>	600,675,750,825,920	45,45,45,45,120	TOT	FID/CH4	[30]
HK GL (HK)	He	350,550,850	70,70,110	95%He 5%O <sub>2</sub>	550,600,700,750,800,850	10,50,40,30,30,70	TOT	FID/CH4	[9]
HKUST-3(HK)	Не	250,500,650,850	150,150,150,150	99%Не 1%О <sub>2</sub>	650,750,850,890	150,150,150,150	TOT	FID/CH4	[40]
CalTech(ACE-Asia)	Не	310,450,575,870	60,60,60,90	$90\%N_2$ 10%O <sub>2</sub>	550,625,700,775,850,900	45,45,45,45,45,120	TOT	FID/CH4	[47]
MSC1(Canada)	He	250,450,550,900	150,150,180,90	90%He $10%$ O <sub>2</sub>	550,700,800	240,210,150	TOT	FID/CH4	[48]
RU/OGI(Atlanta)	Не	逐步升到 700	N/A	90%Не 10%О2	逐步升到 850	N/A	TOT	FID/CH4	[49]
LBL	$\mathbf{O}_2$	连续(25-825)	10 °C/min	$O_2$	连续(25-825)	10 °C/min	TOT	NDIR/CO2	[50,51,52]
RT quartz	Не	1,600,840,0,550,5	10,95,90,28	90%He $10%$ O <sub>2</sub>	550,650.870	35,45,110	TOT	NDIR/CO2	[53]
注: FID 为氢火焰离	子化检测	测器, NDIR 为非色情	散红外检测器, N/	A 代表不适用。					

表1 常见热学-光学校正法的升温程序表

12

#### 3.2 国内外相关标准研究

#### 3.2.1 国外相关标准研究

经查询国际标准化组织(ISO)、美国、欧盟等主要国家、地区及国际组织的相关标准, 发现目前各主要国家或地区对环境空气颗粒物有机碳和元素碳自动监测系统仪器技术要求 及检测方法方面没有出台相关标准规范或指南,仅有滤膜采样实验室分析有机碳和元素碳的 标准规范。

美国在大气细颗粒物化学成分监测领域的研究比较前沿,已在全国环境监测网范围内开展了对大气细颗粒物化学成分的在线和离线监测,使用的方法有 IMPROVE 方法(美国 EPA 制定)、NIOSH 分析方法(美国国家职业安全卫生研究所分析方法手册)等,这些方法均为 热学-光学校正法。其中,NIOSH 方法适用于手工和自动监测,其他方法均只适用于手工滤 膜采样分析。在自动监测仪器技术要求及检测方法方面,美国 EPA 只针对 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>等基础参数的自动监测仪器开展了认证检测,对于细颗粒物成分分析的自动监测仪器,并没有开展过认证检测。欧盟大气气溶胶超级站网络针对欧洲环境监测需求设计了 EUSSAR-2 协议,该方法同样为热学-光学校正法,采用透射光(TOT)测定 OC 和 EC,至 今仍应用于欧盟大气气溶胶超级站监测网。

#### 3.2.2 国内相关标准研究

我国目前没有发布针对颗粒物有机碳和元素碳在线分析仪器的仪器标准,仅发布了针对 大气颗粒物有机碳和元素碳的分析方法标准和技术规范(表 2)。中国气象局 2007 年发布了 《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法》(QX/T 70 - 2007)<sup>[54]</sup>,对利用热学-光学校正法测定大气颗粒物中有机碳和元素碳的离线方法进行了规定(表 3),也规定了一 些技术要求及性能指标,但未列出具体的操作方法;2019 年发布了《大气气溶胶碳组分膜 采样分析规范》(QX/T 508 - 2019)<sup>[55]</sup>,对大气气溶胶组分膜采样分析的试剂和气体、仪器 和材料、采样、分析、仪器校准、结果计算、数据质量控制和注意事项进行了规定(表 4); 这两个标准都是针对热学-光学校正法的实验室离线分析规范。2023 年,生态环境部发布了 《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测系统技术规范》(HJ 1327-2023) <sup>[56]</sup>,规定了环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳连续自动监测系统的安装、调试、试 运行与验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断等技术要求,该标 准原理包括热学-光学校正法和热学-光学衰减法两种(表 5)。

序号	标准名称	标准编号	适用范围
1	大气气溶胶碳组分膜采 样分析规范	QX/T 508-2019	<ol> <li>1.本标准规定了大气气溶胶碳组分膜采样分析的试剂和气体、仪器和材料、采样、分析、仪器校准、结果计算、数据质量控制和注意事项;</li> <li>2.本标准适用于采用热光分析法对大气气溶胶碳组分的膜采样分析。</li> </ol>
2	大气气溶胶元素碳与有 机碳测定——热光分析 方法	QX/T 70-2007	<ol> <li>1.本标准规定了利用热光分析方法进行大气气溶胶 元素碳与有机碳的测定,包括技术要求、安装环境、 实验方法、数据及记录格式等;</li> <li>2.本标准适用于气象及相关行业测定大气气溶胶元</li> </ol>

表 2 我国现行有关环境空气颗粒物有机碳和元素碳测量的标准规范

序号	标准名称	标准编号	适用范围
			素碳与有机碳的浓度。
3	环境空气颗粒物(PM <sub>2.5</sub> ) 中有机碳和元素碳连续 自动监测技术规范	НЈ 1327-2023	<ol> <li>本标准规定了环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机 碳和元素碳连续自动监测系统的方法原理与系统组 成、技术性能、安装、调试、试运行与验收、系统 日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性 判断等技术要求;</li> <li>本标准适用于采用热学-光学校正法或热学-光学 衰减法的环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素 碳连续自动监测系统。</li> </ol>

## 表 3 大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法(QX/T 70-2007)

工作原理	热学-光学校正法(实验室分析)			
	TC 测量范围	$0.05 \ \mu g/cm^2 \sim 750 \ \mu g/cm^2$		
	检出限	0.93 µg/cm <sup>2</sup>		
	精密度	约 10%		
++	准确度	2%~6%		
<b>拉</b> 本要求及性能指标	工作气体	氦气(纯度 99.999%)、氦氧混合气(氦气 90%、 氧气 10%)、氢气(纯度 99.999%)、合成空气(氦 气 79%、氧气 21%)、氦甲烷混合气(氦气 95%、 甲烷 5%)以及一种驱动气体(如氦气)		
	环境条件	15 °C∼30 °C		

# 表4 大气气溶胶碳组分膜采样分析规范(QX/T 508-2019)

工作原理	热学-	-光学校正法(实验室分析)			
仪器组成	主机、氧化炉、检测器、 选配还原炉。	激光探测器等部分组成,根据检测器的不同,可			
	TC 测量范围	$0.05 \ \mu g/cm^2 \sim 750 \ \mu g/cm^2$			
甘来西北乃州能比圩	检出限	0.93 µg/cm <sup>2</sup>			
12小女小及住肥111小	精密度	约 10%			
	正确度	2%~6%			
	三峰检测	<5%。			
仪器稳定性检查	单点(10 μL)检测	3 次相对标准偏差<5% 3 次相对误差不超过±5%			
仪器空白分析	滤膜样品开始分析前应对, 应小于 0.5 µg/cm <sup>2</sup> 。	膜托或者空白石英纤维滤膜进行分析, TC 测量值			
样品分析	每分析 10 个样品,随机抽取 1 个进行重复性分析, TC、OC、EC 两次分析 结果间的相对偏差应分别在±5%、±10%、±20%范围内。				
建立校准曲线	分别取 3 μL、5 μL、10 μL 溶液,慢慢滴在空白石英 挥发后进行分析,以有机 值为横坐标,以标准溶液	、15 μL、20 μL的邻苯二甲酸氢钾或者蔗糖标准 纤维滤膜上,在氦气环境下,待膜片上水分完全 碳和元素碳的响应峰面积之和与校正峰面积的比 中碳的质量为纵坐标,做线性拟合得到校准曲线。			

#### 表 5 环境空气颗粒物(PM2.5)中有机碳和元素碳连续自动监测系统技术规范(HJ 1327-2023)

适用范围	热学-光学校正法或热学-光学衰减法(连续自动监测)
方法原理	热学-光学校正法、热学-光学衰减法的元素碳、有机碳连续自动监测
仪器组成	包括样品采集单元、分析单元、数据处理单元、辅助设备等

	温度、大气 压示值误差	分别在±2 ℃范围内和在±1 kPa 范围内
	采样流量	平均流量偏差在±5%范围内;流量相对标准偏差≤2%;平均流量示值误差在 ±2%范围内
	辅助气体流	线性相关系数应满足 r≥0.999, 斜率应满足 0.95≤k≤1.05, 截距应满足-1
技术要求 和性能指 标	量	$mL/min \leq b \leq 1 mL/min$
	空白	热学-光学校正法的 TC 系统空白≤2 µg/m <sup>3</sup> , 热学-光学衰减法的 TC 系统空白≤ 1 µg/m <sup>3</sup> , 热学-光学衰减法的 EC 系统空白应在±0.5 µg/m <sup>3</sup> 范围内; TC 仪器空 白≤0.3 µg
	检出限	热学-光学校正法采样体积为 0.32 m <sup>3</sup> (实际状态),热学-光学衰减法采样体积 为 1 m <sup>3</sup> (实际状态),TC 检出限≤1 μg/m <sup>3</sup>
	校准曲线	相关系数应满足 r≥0.995, 斜率应满足 0.9≤k≤1.1, 截距应满足-1 µg≤b≤1 µg
	精密度	针对含碳量 10 μg 的标准物质,相对标准偏差≤5%
	正确度	针对含碳量 10 μg 的标准物质,相对误差在±10%范围内
	三峰测试	热学-光学校正法在无氧、有氧和内标三个阶段的 CO₂峰面积相对标准偏差≤ 5%
安装、调试	、试运行与验	包括监测点位、采样口位置满足 HJ 655 要求, 仪器站房条件、安装要求、调试
收		验收均有详细规范
系统日常运行维护		站房、仪器巡检,热学-光学校正法和热学-光学衰减法仪器日常维护要求
质量保证	和质量控制	校准曲线、中间浓度点、采样流量、辅助气体流量、仪器空白、精密度、正确 度等指标的核查和校准
数据有	效性判断	判断数据有效性的具体要求

#### 3.2.3 国内相关标准与本标准的关系

因国内外尚未出台环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统的仪器标准, 本标准制订过程中参考了环境空气颗粒物有机碳和元素碳自动监测及实验室测定的相关标 准规范,具体如下:

关于环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳的分析方法,目前我国已有两个实验室 分析标准,均为气象行业标准,分别为《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法》 (QX/T 70-2007)和《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019),本标准与 两个标准的关系详见表 6,因本标准针对自动监测,所规定的技术要求未直接引用上述两标 准,但方法原理一致,均为热学-光学校正法;检出限、正确度要求基本为相同水平,精密 度(<5%)优于上述两个标准(<10%)。

关于环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 有机碳和元素碳自动监测的相关标准,2023 年生态环境 部发布了《环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 有机碳和元素碳连续自动监测系统技术规范》 (HJ 1327-2023),本标准与上述标准的关系详见表 6。首先,本标准与上述标准在原理上略有 差异,本标准仅包括热学-光学校正法,HJ 1327 包括了热学-光学校正法和热学-光学衰减 法两种原理。因为热学-光学校正法原理的分析单元是由单台仪表 (环境空气颗粒物有机碳 和元素碳自动监测仪)组成,而热学-光学衰减法原理的分析单元是由两台仪表 (环境空气 颗粒物总碳分析仪和环境空气颗粒物黑碳仪)组成,两者在原理上有较大差异。针对热学-光学校正法原理的仪器,除了考核正确度、精密度、漂移等衡量数据质量的指标外,还应针 对核心部件制定相应的检测项目,如激光稳定性指标 (考核仪器激光发射器和接收器的稳定 性),样品炉温度偏差指标 (考核仪器对不同梯度温度的控温准确性),三峰测试指标 (考 核内标气定量的稳定性和氧化炉的氧化效率),而上述指标并不适用于热学-光学衰减法的 仪器。另一方面,针对热学-光学衰减法的仪器,除了考核正确度、精密度、漂移等衡量数 据质量的指标外,还应针对黑碳仪制定特定的检测项目,如中性滤光片的准确性、各个波段 光源的稳定性、双点位对"负载效应"的补偿效果,BC和EC的相关性等,而上述指标并 不适用于热学-光学校正法的仪器。综上,编制组认为,应对热学-光学校正法和热学-光学 衰减法原理的环境空气颗粒物(PM2.5)有机碳和元素碳自动监测系统分别制定仪器标准, 可以更有针对性的指导仪器的生产和检测。在热学-光学校正法的仪器指标设置上,本标准 包括了HJ1327所列举的绝大部分检测项目,且部分指标(如精密度、线性度、溶蚀器吸收 效率、数据有效率等指标)技术要求有所收严。此外,与HJ1327相比,还增设了24h漂 移、电压影响测试、环境温度影响测试、激光稳定性、平行性和7d漂移的指标,对仪器的 性能有更全面的考核。与HJ1327相比,本标准未设置辅助气体流量指标,是由于该指标的 测试需要对设备内部管路进行拆卸,而内部管路包含石英材质的样品炉和氧化炉,拆卸的过 程中可能会造成石英管的破损,此外,辅助气体流量的稳定性可以通过其他指标如三峰测试 的结果进行反映,因此,编制组未设置该指标。

对比项	本标准	《大气气溶胶元素碳 与有机碳测定——热 光分析方法》(QX/T 70-2007)	《大气气溶胶碳组 分膜采样分析规 范》(QX/T 508-2019)	环境空气颗粒物 (PM <sub>2.5</sub> )中有机 碳和元素碳连续 自动监测系统技 术规范(HJ 1327-2023)
适用范围	规定了环境空气颗 粒物(PM <sub>2.5</sub> )有机碳 和元素碳自动监测 系统(热学-光学校正 法)的原理与组成、 技术要求、性能指标 和检测方法。 适用于环境空气颗 粒物(PM <sub>2.5</sub> )有机碳 和元素碳自动监测 系统(热学-光学校正 法)的设计、生产和 检测	规定了利用热光分析 方法进行大气气溶胶 元素碳与有机碳的测 定,包括技术要求、 安装环境、实验方法 和数据及记录格式 等。 适用于气象及相关行 业测碇和有机碳的浓度	规定了大气气溶胶 组分膜和、仪器 和材料、采样、、分 析、计算、之事项。 适用于对大气和法常的 展采样分 析	规颗中碳系与术调验运保制判求适于热学的机结的统能、、维和数等。用学一环(PM2.5)素测理技、与常量控性要学可减额的机结的。我们们就不是一个的人。我们们就是一个的人。我们们就是一个的人。我们们就是一个的人。 是一个人,我们们就是一个人。我们就是一个人。我们就是我们们就是一个人。 是一个人,我们就是一个人。我们就是我们们就是一个人。" 是一个人,我们就是一个人。我们就是我们们就是我们的人。 是一个人,我们就是我们的人。 是一个人,我们就是我们的人。 是一个人,我们就是我们的人。 是一个人,我们就是我们的人。 是一个人,我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 是一个人,我们就是我们的人。 我们就是我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的人。 我们就是我们的我们,我们就是我们的,我们就是我们就是我们的,我们就是我们的,我们就是我们就是我们的,我们就是我们的,我们就是我们的,我们就是我们就是我们的我们就是我们就是我们就是我们的,我们就是我们就是我们就是我们就是我们的我们就是我们的,我们就是我们的我们也能是我们的,我们就是我们就是我们就是我们就是我们的,我们就是我们就是我们就是我们的,我们就是我们的我们也能是我们,我们就是我们也能是我们的,我们就是我们的,我们也能是我们的,我们也能是我们的,我们就是我们的我们就是我们还你们我们也能是我们的你们,我们也能是我们的,你们就是我们也能是我们也能是我们也能是我们的,我们也能是我们的你们就是我们也能是我们的你们也能是我们的你们也能是我们的你们也能是我们们就是我们们也能是我们的你们也能是我们的你们也能是我们们也能是我们也能是我们们也能是我们也能是我们们也能是我们们也能是我们们也能是我们也能是我
方法原理	热学-光学校正法的 元素碳和有机碳自 动监测	热学-光学校正法的 元素碳和有机碳实验 室分析	热学-光学校正法 的元素碳和有机碳 实验室分析	热学-光学校正 法、热学-光学衰 减法的元素碳和 有机碳自动监测
仪器组成	样品采集单元、分析 单元、数据处理单元 及其他辅助设备	主机和分析单元	主机和分析单元	样品采集单元、 分析单元、数据 处理单元、辅助 设备等

表 6 本标准与其他标准的关系

Ā	†比项	本标准	《大气气溶胶元素碳 与有机碳测定——热 光分析方法》(QX/T 70-2007)	《大气气溶胶碳组 分膜采样分析规 范》(QX/T 508-2019)	环境空气颗粒物 (PM <sub>2.5</sub> )中有机 碳和元素碳连续 自动监测系统技 术规范(HJ 1327-2023)
测	量范围	0 μg/m <sup>3</sup> ~130 μg/m <sup>3</sup> (按照采样体积 0.32 m <sup>3</sup> 计算,为0 μg~41.6 μg)	0.05 μg/cm <sup>2</sup> ~ 750 μg/cm <sup>2</sup> (按照膜面积 1 cm <sup>2</sup> 计算,为 0.05 μg~750 μg)	0.05 μg/cm <sup>2</sup> ~ 750 μg/cm <sup>2</sup> (按照膜面积 1 cm <sup>2</sup> 计算,为0.05 μg~750 μg)	无
	温度、 大气压 示值误 差	分别在±2 ℃和±1 kPa 范围内	无	无	分别在±2 ℃和 ±1 kPa 范围内
	采样流 量	平均流量偏差在 ±5%范围内;流量相 对标准偏差≤2%;平 均流量示值误差在 ±2%范围内	无	无	平均流量偏差在 ±5%范围内;流 量相对标准偏差 ≤2%;平均流量 示值误差在±2% 范围内
技术要求和性能指	辅助气 体流量	无	无	无	线性相关系数应 满足 $r \ge 0.999$ , 斜率应满足 0.95 $\le k \le 1.05$ ,截距 应 满 足 $-1$ mL/min $\le b \le 1$ mL/min
	系统空白	≪2 μg/m <sup>3</sup>	无	无	热学-光学校正 法: TC 系统空白 ≤2 µg/m <sup>3</sup> , 热学-光学衰减 法: TC 系统空白 ≤1 µg/m <sup>3</sup> , EC 系 统空白在±0.5 µg/m <sup>3</sup> 范围内
	仪器空 白	≪0.3 μg	无	<0.5 μg/cm <sup>2</sup> (按照 膜面积 1 cm <sup>2</sup> 计算, 为 0.5 μg)	≪0.3 μg
标	TC 检 出限	≤1 µg/m <sup>3</sup> (按照采样 体积 0.32 m <sup>3</sup> 计算, 为 0.32 µg)	0.93 μg/cm <sup>2</sup>	0.93 μg/cm <sup>2</sup> (按照膜 面积 1 cm <sup>2</sup> 计算,为 0.93 μg)	$\leqslant 1 \ \mu g/m^3$
	线性度	$r \ge 0.995,$ $0.95 \le k \le 1.05,$ $-1 \ \mu g \le b \le 1 \ \mu g$	无	r≥0.999	<i>r</i> ≥0.995, 0.9≤ <i>k</i> ≤1.1, −1 μg≤ <i>b</i> ≤1 μg
	精密度	针对含碳量 16.8 μg 的标准物质,相对标 准偏差≤5%	未标明标准物质含碳 量,精密度约10%	未标明标准物质含 碳量,精密度约10%	针 对 含 碳 量 10 μg 的标准物质, 相对标准偏差≤ 5%
	正确度	针对含碳量 16.8 μg 的标准物质,相对误 差在±5%范围内	未标明标准物质含碳 量,正确度为 2%~ 6%	未标明标准物质含 碳量,正确度为 2%~6%	针 对 含 碳 量 10 μg 的标准物质, 相 对 误 差 在 ± 10%范围内
	三峰测 试	无氧、有氧和内标三 个阶段的 CO₂峰面 积相对标准偏差≤ 5%	无	在无氧阶段、有氧 阶段和内标峰阶段 分别得到三个峰面 积,峰面积的相对 标准偏差应<5%。	热学-光学校正 法在无氧、有氧 和内标三个阶段 的 CO₂峰面积相 对标准偏差≪5%
	24 h 漂	零点: ±0.5 µg,	无	无	无

对比项		本标准	《大气气溶胶元素碳 与有机碳测定——热 光分析方法》(QX/T 70-2007)	《大气气溶胶碳组 分膜采样分析规 范》(QX/T 508-2019)	环境空气颗粒物 (PM <sub>2.5</sub> )中有机 碳和元素碳连续 自动监测系统技 术规范(HJ 1327-2023)
	移	20%量程: ±1 μg, 80%量程: ±2 μg			
	电压影 响	±5%	无	无	无
	环境温 度影响	±1 μg/℃	无	无	无
	激光稳 定性	≤10%	无	无	无
	样品炉 温度偏 差	±10%	无	无	±10%
	平行性	OC: ≤15%, EC: ≤20% TC: ≤15%	无	无	无
	7 d 漂 移	零点: ±1 µg, 80%量程: ±3 µg	无	无	无
	有效数 据率	≥96%	无	无	≥75%
	溶蚀器 吸收效 率	≥85%	无	无	≥70%

#### 3.3 国内外相关仪器调研

目前市场上常见的颗粒物有机碳和元素碳自动监测系统从原理上可分为热学-光学校正 法和热学-光学衰减法。其中,热学-光学校正法颗粒物有机碳和元素碳监测系统使用更为广 泛。

目前市售的国内外主要设备包括:(1)热学-光学校正法,其原理主要用热氧化法直接 测量颗粒物中 OC、EC 的含量。环境空气通过样品采集单元,颗粒物被滤膜截留,在高温 条件纯氮气环境中,OC 转化为 CO<sub>2</sub>和少量 OPC,在氦氧混合气环境中 OPC 与 EC 转化为 CO<sub>2</sub>,利用非色散红外检测器(NDIR)检测不同阶段的 CO<sub>2</sub>,经光学校正 OPC 后计算得到 样品中 OC、EC 的含量。该类原理的设备主要有美国 Sunset 的 Model 4、河北先河的 Model 4 (美国 Sunset Model 4 国产化)、中节能的 TR20N9、杭州聚光的 OCEC-100、武汉天虹的 TH-2015S、中国科学院安光所的 AGHJ-OCEC-II 等多种型号仪器:(2)热学-光学衰减法, 其原理主要用热氧化法直接测量颗粒物中 TC 的含量,用光学衰减法间接测量 EC 的含量, TC 减去 EC 得到 OC 的含量。一路环境空气通过样品采集单元,颗粒物被滤膜截留,在高 温条件下空气环境中,TC 转化为 CO<sub>2</sub>,利用非色散红外检测器(NDIR)检测 CO<sub>2</sub>,计算得 到 TC 的含量;另一路环境空气通过样品采集单元,颗粒物被纸带截留,测量光学衰减量得 到 BC 的含量,再根据 BC 与 EC 的定量关系,计算样品中 EC 的含量,定量关系对于不同 的设备有所区别,还与不同城市的污染来源特征有关系,应根据设备的具体要求进行定量换 算,或在该城市开展手工监测比对,根据手工与自动的结果来确定定量关系。该类原理的设 备主要有美国 MAGEE 的 CASS、迈特高的 CASS(美国 MAGEE CASS 国产化)、杭州朋普 的 ACCM-100 等型号仪器。两种原理仪器的具体信息可见表 7。

表7 常见颗粒物有机碳和元素碳自动监测系统

	0.0	0.0						00	<u>с </u> , н	
单元信息	$\frac{(0.2\sim300)}{\text{M}}$	$\frac{(0.2\sim300)}{\mu_{i}}$ 8 L/min	(0~100) μg 8 L/min	(0~360) μg 8 L/min	(0~240) μg 8 L/min	(0~150) μg 8 L/min	(0~150) μg 8 L/min	(0.2~300) µ <sub>1</sub> 8 L/min	Image:       (0.3~300)         Image:       16.7 L/min         Image:       (0.01~100)         Image:       (2~5)L/min	$\mathbb{H}$ : $(0 \sim 300)$ $\mathbb{H}$ : $16.7 \text{ L/min}$ $\mathbb{H}$ : $(0 \sim 100)$
采样	测量范围: 采样流量: :	测量范围: 采样流量::;	测量范围: 采样流量::;	测量范围: 采样流量::;	测量范围: 采样流量::;	测量范围: 采样流量::;	测量范围: 采样流量::;	测量范围: 采样流量::;	TC 测量范目 hg TC 彩样流量 TC 米样流量 iBC 测量范目 hg/m <sup>3</sup> BC 米样流量	TC 剡量范目 hug TC 彩样流量 TC 米样流量 tBC 测量范目 hug/m <sup>3</sup> BC 妥林兹昌
检测器	NDIR/CO2	NDIR/CO2	NDIR/CO2	NDIR/CO2	NDIR/CO2	NDIR/CO2	NDIR/CO2	NDIR/CO2	TC: NDIR/CO <sup>2</sup> 留C: 光敏二极	TC: NDIR/CO <sub>2</sub> 留C: 光电二极 管
仪器外部 校准方式	蔗糖溶液、环 境样品膜	蔗糖溶液、环 境样品膜	蔗糖溶液、环 境样品膜	蔗糖溶液、环 境样品膜	蔗糖溶液、环 境样品膜	蔗糖溶液、环 境样品膜	蔗糖溶液、环 境样品膜	蔗糖溶液、环 境样品膜	TC: 蔗糖溶 液、环境样品 膜 BC: 原厂滤 光片	TC: 蔗糖溶 液、环境样品 膜 BC: 原厂滤 光片
仪器内部 校准方式	定量环+内标气 (CH4)	定量环+内标气 (CH4)	定量环+内标气 (CH4)	定量环+内标气 (CH4)	定量环+内标气 (CH4)	定量环+内标气 (CH4)	定量环+内标气 (CH4)	定量环+内标气 (CH4)	N/A	N/A
滤膜材质	石荚膜	石英膜	石英膜	石英膜	石荚膜	石英膜	石荚膜	石英膜	TC:石英 膜 BC:玻璃 纤维滤膜	TC:石英 膜 BC:玻璃 纤維滤膜
是否具备 溶蚀器	挹	围	围	围	围	围	围	围	見	卍
监测因子	OC、EC、 TC	OC、EC、 TC	OC, EC, TC	OC、EC、 TC	OC, EC, TC	OC、EC、 TC	OC, EC, TC	OC, EC, TC	oc, Bc (EC),TC	OC, BC (EC), TC
工作原理	热学-光学校正法 (TOT)	热学-光学校正法 (TOT)	热学-光学校正法 (TOT)	热学-光学校正法 (TOT 和 TOR)	热学-光学校正法 (TOT)	热学-光学校正法 (TOT 和 TOR)	热学-光学校正法 (TOT)	热学-光学校正法 (TOT和TOR)	热学-光学衰减法	热学-光学衰减法
仪器型号	Model 4	Model 4	AGHJ - OCEC - II	OCEC-100	EA-32	TR20N9	LFOEC-2018	TH-2015S	CASS	ACCM-1000
単し	美国	田 王	田	田 王	王 王	田	田 王	田田	E E E E E E E E E E E E E E E E E E E	王 王
生产厂家	Sunset Laboratory Inc.	河北先河环保科技股份有限 公司	中国科学院合肥物质科学研 究院	聚光科技(杭州)股份有限 公司	北京怡孚和融科技有限公司	中节能数字科技有限公司	力合科技(湖南)股份有限 公司	武汉天虹环保产业股份有限 公司	北京迈特高科技术有限公司	杭州朋谱科技有限公司

20

#### 4 标准制订的基本原则和技术路线

#### 4.1 标准制订的基本原则

本次标准制订以科学性、先进性和可操作性为原则,按照《生态环境标准管理办法》(生态环境部令(2020)17号)的有关要求,将标准管理技术化和规范化,在我国现有标准、规范的基础上,编制本标准。标准制订的基本原则如下:

主要功能、指标体现现有技术水平的科学性、先进性,满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求;检测方法科学、具有可操作性和普遍适用性,易于推广;为环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)仪器选型提供技术支撑;引导仪器生产厂商对仪器性能和功能提升与改进。

本标准在制订过程中将管理技术化和规范化,不但考虑标准的先进性,而且还考虑标准 的可操作性以及标准的前瞻性。有关环境空气颗粒物有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)的技术要求和检测方法,是在国内外主流设备性能测试方法的基础上,结合对 国内外主流设备技术水平的调研,广泛征求意见后制订的。

#### 4.2 标准制订的适用范围和主要技术内容

本标准规定了环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)的原理与组成、技术要求、性能指标和检测方法。本标准适用于环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>) 有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)的设计、生产和检测。

由于目前环境管理和研究更关注 PM2.5 的组分,且市面上仪器均是针对细颗粒物(PM2.5) 中 OC、EC 开展监测的设备,因此本标准适用范围为环境空气颗粒物(PM2.5)有机碳和元 素碳自动监测系统。本标准在原理上也做了限定,仅适用于热学-光学校正法原理,这是由 于热学-光学校正法和热学-光学衰减法原理的颗粒物有机碳和元素碳监测系统,其检测方法 目前并不完全通用。热学-光学校正法设备的 TC 测量准确性判定有较为成熟的判定方法, 目前已发布的标准中,中国气象局 2007 年发布的《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热 光分析方法》(QX/T 70-2007)<sup>[54]</sup>和《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019) [55]均使用较为稳定且浓度已知的含碳物质(如蔗糖溶液或邻苯二甲酸氢钾溶液)对 TC 测量 准确性进行判定。热学-光学校正法设备的 OC 和 EC 分割点的准确性虽然目前没有公认的直 接判定方法,但可以通过激光稳定性和样品炉温度偏差等指标进行间接判断。目前市面上热 学-光学衰减法的设备经调研后只有两款,进一步调研后发现,针对热学-光学衰减法设备的 EC (BC)测量单元,目前各公司使用原厂配套的中性滤光片对光源稳定性和线性进行测试, 但不同厂家的滤光片并不通用,且滤光片只能对光源的稳定性和线性进行判定,不能对 BC (EC)的定量准确性进行判定, BC 和 EC 的系数也不是一个确定的数值, 要根据经验值或 手工自动数据比对后拟定;此外,热学-光学衰减法设备是两台独立设备(总碳仪和黑碳仪) 的组合,每台设备独立使用一根采样管,每根采样管对应一个细颗粒物切割器,两台设备的 两个切割器型号并不一致,不能完全保证采集样品的一致性。综上,编制组认为,基于当前 研究水平和技术现状, 宜先开展热学-光学校正法环境空气颗粒物 (PM2.5) 有机碳和元素碳

自动监测系统的检测方法研究。待热学-光学衰减法颗粒物有机碳和元素碳监测系统的仪器

21

技术水平和检测方法研究水平发展更为成熟后,再逐步开展相关研究和标准制修订工作。

标准主要技术内容包括:标准的适用范围、规范性引用文件、术语和定义、系统组成与 原理、技术要求、性能指标、检测方法和相关附录。

#### 4.3 标准制订的技术路线

#### 4.3.1 标准制定工作方法

编制组对于环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 有机碳和元素碳自动监测技术 (热学-光学校正法) 进行了研究,结合国内外的文献标准和本单位编制仪器技术要求及检测方法标准的经验制定 本标准。标准制订严格遵守《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环规法规〔2020〕4 号)的有关要求。

前期调研环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳的理化性质、主要污染来源和环境 危害等,查阅相关标准方法,研究国内外环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监 测方法以及仪器设备的最新进展等。

在完成基本资料查询后,开展仪器设备和标准物质/标准样品的调研,并购置测试所需要的标准物质/标准样品,调研市场中现有环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)的性能参数和技术情况,初步拟定环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)的技术要求和检测方法。

建立比对测试平台,开展相应检测方法和性能指标的验证试验,进一步确定性能指标、 检验方法的可操作性。

## 4.3.2 研究内容技术路线图

研究内容技术路线见图 6。



图 6 研究内容技术路线图

#### 5 方法研究报告

#### 5.1 适用范围

本标准规定了环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)的原理与组成、技术要求、性能指标和检测方法。

本标准适用于环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)的设计、生产和检测。

本标准所述的"环境空气颗粒物"特指环境空气细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>),原因如下:(1)PM<sub>2.5</sub>为影响我国秋、冬季环境空气质量的首要污染物,开展 PM<sub>2.5</sub>中化学成分的监测为 PM<sub>2.5</sub>来 源解析提供了重要支撑;(2)环境空气颗粒物中以空气动力学直径小于 2.5 µm 的颗粒态为 主,2.5 µm 以上的比重较小,且 2.5 µm 以上的颗粒物组分主要为矿物质等,监测 PM<sub>10</sub>化学 构成对污染来源分析意义不大;(3)国家要求开展的大气颗粒物组分监测特指对细颗粒物组 分的监测,《生态环境监测规划纲要(2020—2035)》明确提出:"颗粒物组分监测覆盖全部 PM<sub>2.5</sub>超标城市",国家生态环境监测方案中提出的组分监测工作要求均为对 PM<sub>2.5</sub>中组分的 监测,本标准针对 PM<sub>2.5</sub>的组分,与环境管理需求一致。

本标准在原理上也做了限定,仅适用于热学-光学校正法原理的有机碳和元素碳自动监测系统,详细解释见 4.2 部分。

#### 5.2 规范性引用文件

本标准引用了《环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)采样器技术要求及检测方法》(HJ 93), 具体引用内容为 HJ 93 中切割器性能检测方法的相关要求。

#### 5.3 术语和定义

本标准一共有8条术语和定义,分别是:

a) 有机碳 organic carbon; OC

环境空气颗粒物中烃、烃的衍生物、多功能团的烃衍生物和高分子化合物等有机物中的 碳组分(除另有说明,结果以碳计)。

该定义参考《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"有机碳"的定义,《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"有机碳"的定义为"环境空气颗粒物中烃、烃的衍生物、多功能团的烃衍生物和高分子化合物等有机物中的碳组分。"本标准与其保持一致。

b) 元素碳 elemental carbon; EC

环境空气颗粒物中高聚合的、黑色的,在400 ℃以下很难被氧化,在常温下表现出惰性、憎水性、不溶于任何溶剂的碳组分(除另有说明,结果以碳计)。

该定义参考《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"元素碳"的定义。《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自 动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"元素碳"的定义为"环境空气颗粒物中高聚合的、 黑色的,在 400 ℃以下很难被氧化,在常温下表现出惰性、憎水性、不溶于任何溶剂的大 气含碳组分。"本标准与其保持一致。

c) 总碳 total carbon; TC

环境空气颗粒物中 OC 和 EC 的总和(除另有说明,结果以碳计)。

该定义参考《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"总碳"的定义。《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动 监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"总碳"的定义为"环境空气颗粒物中 OC 和 EC 的总 和。"本标准与其保持一致。

实际情况中,总碳的主要成分除了有机碳、元素碳,还有少量的碳酸盐碳。然而,由于

24

碳酸盐碳含量极少,在 PM2.5、 PM10 中的质量浓度通常不超过 5%,一般可以忽略。

d) 光学裂解碳 optical pyrolyzed carbon; OPC

在高温下裂解转化成 EC 的 OC,通过光学方法测定。

该定义参考《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"光学裂解碳"的定义。《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"光学裂解碳"的定义为"在高温下裂解转化成 EC 的 OC,通过光学方法测定。"本标准与其保持一致。

e) 标准状态 standard state

温度为 273.15 K, 压力为 101.325 kPa 时的状态。

该定义参考《环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》 (HJ 653-2021)<sup>[57]</sup>中"标准状态"的定义。《环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监 测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021)中"标准状态"的定义为"温度为 273.15 K, 压力为 101.325 kPa 时的状态。"本标准与其保持一致。

f) 实际状态 actual state

温度为实际环境温度,压力为实际环境大气压时的状态。本标准中 OC、EC 和 TC 的浓度值均为实际状态浓度值。

该定义参考《环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》 (HJ 653-2021)<sup>[57]</sup>中"实际状态"的定义。《环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监 测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021)中"实际状态"的定义为"温度为实际环境温 度,压力为实际环境大气压时的状态。"本标准与其保持一致。

g) 热学-光学校正法 thermal-optical correction method

基于 OC 和 EC 物理化学特性的差异和热解过程中光学特性的变化,将升温热解和光学 校正结合起来测量滤膜样品中 OC 和 EC 含量的方法。

该定义参考《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019)<sup>[55]</sup>中"热光分析法"的定义,同时参考《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"热学-光学校正法"方法原理的描述。《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019)<sup>[55]</sup>中"热光分析法"的定义为"基于大气气溶胶粒子中碳组分的物理化学特性的差异和热解过程中光学特性的变化,将升温热解和光学分割结合起来测量滤膜样品中有机碳和元素碳含量的方法"。本标准将QX/T 508 定义中的"大气气溶胶粒子中碳组分"替换为"OC 和 EC",与本标准题目保持一致;将"分割"替换为"校正",与 HJ 1327 中"热学-光学校正法"保持一致。

h) 零采样分析 analysis without sampling

监测系统不进行采样(或采样时长为0),直接运行升温程序的分析过程。

该定义在实际检测经验的基础上提出,设置该术语,便于对下文检测方法中的"零采样 分析"内容进行理解。

#### 5.4 原理与组成

#### 5.4.1 原理

本标准中有机碳和元素碳监测系统的原理为热学-光学校正法。编制组调研了目前市场 上采用热学-光学校正法原理的主流的有机碳和元素碳监测系统(表7),将原理归纳为:环 境空气通过样品采集单元,颗粒物被滤膜截留,在高温条件下,无氧环境中(如纯氦气环境 等)OC转化为CO<sub>2</sub>和少量OPC,在有氧环境中(如氦/氧混合气环境等)OPC与EC转化 为CO<sub>2</sub>,利用非色散红外(Non-dispersive Infrared, NDIR)检测器检测不同阶段生成的CO<sub>2</sub>。 在光学校正过程中,利用透射激光(或反射激光)全程照射样品,以初始光强信号作为参考, 当OC开始裂解时,光强信号下降,随着氧气的不断通入,光强信号回升,将光强信号恢复 到初始值的时间点作为OC和EC的分割点(如图7),即分割点之前检测到的为OC,之后 检测到的为EC。OC和EC分析阶段结束后,检测内标气CH4生成的CO2含量,再结合OC 和EC分析阶段生成的CO2含量,通过内标或校准曲线可定量得到OC和EC的质量,最后 根据采样体积计算得到OC和EC的浓度。

表 7 中常见热学-光学校正法原理的有机碳和元素碳自动监测系统都满足本标准方法原理的表述。在光学校正过程中,所有型号设备均具备透射激光,部分在透射激光的基础上同时具备反射激光。



图 7 0C 和 EC 分割点示意图

#### 5.4.2 系统组成

根据系统硬件情况,将系统分为样品采集单元、样品分析单元、数据处理单元、气源单 元及其他辅助设备四个主要部分,如图8所示。



图 8 系统组成示意图

#### 5.4.2.1 样品采集单元

样品采集单元将环境空气颗粒物进行切割分离,并将目标颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)输送到样品 分析单元。该部分由采样入口、切割器、采样管、溶蚀器等组成。溶蚀器内置碳膜(块)等 吸附材料,可以去除采样空气中和颗粒物吸附的挥发性有机物和半挥发性有机物。表7中常 见热学-光学校正法原理的有机碳和元素碳自动监测系统均配置有溶蚀器。

#### 5.4.2.2 样品分析单元

样品分析单元对采集到滤膜上的颗粒物中的 OC 和 EC 进行测量。该部分由反应炉(样品炉和氧化炉)、非色散红外检测器、激光发射与接收模块、内标气定量环等组成。其中:

- a) 反应炉按照设定的温度将颗粒物样品中的碳组分转化为 CO<sub>2</sub>,包括样品炉和氧化炉: 样品炉内有样品炉管,样品炉管内放置滤膜,系统按照设定的升温程序对滤膜逐级 升温;氧化炉内有氧化炉管,氧化炉管内填充催化剂,高温时可将进入其中的含碳 物质氧化为 CO<sub>2</sub>。
- b) 非色散红外检测器用于测定 OC、EC 和内标气 CH4 的氧化产物 CO2 的浓度。编制 组对常见热学-光学校正法原理的有机碳和元素碳自动监测系统的 CO2 浓度检测器 原理进行调研,目前检测器原理均为 NDIR。
- c)激光发射与接收模块由激光发射器和激光接收器等组成。激光发射器持续向采样滤 膜发射一束光,激光接收器检测经滤膜透射或反射后的光强信号;监测系统应具备 透射激光接收器,可选择性具备反射激光接收器。目前,尚未有明确的结论表示透 射激光校正法和反射激光校正法两种方法到底哪种更加科学,编制组调研了目前市 场上主流的热学-光学校正法有机碳和元素碳自动监测系统(表7),在光学校正过 程中,所有型号设备均具备透射激光,部分型号设备在透射激光的基础上同时具备 反射激光。为了便于各系统测试数据结果的比较,本标准规定监测系统应具备透射 激光接收器,可选择性具备反射激光接收器。
- d)编制组对常见热学-光学校正法原理的有机碳和元素碳自动监测系统进行调研后发现,常见的有机碳和元素碳自动监测系统均采用内标定量方式,即使用内标气定量 环截取固定体积的内标气 CH4。因此,本标准规定内标气定量环用于截取固定体积的内标气 CH4。

#### 5.4.2.3 数据处理单元

数据处理单元对数据进行显示、采集、处理、存储和传输。

#### 5.4.2.4 气源单元

气源单元由载气、内标气和管路等组成,用于提供监测系统运行所需的气源。

#### 5.4.2.5 其他辅助设备

其他辅助设备包括安装仪器所需要的机柜或平台、安装固定装置、采样泵、流量校准适 配器、滤膜等。 5.5 技术要求

技术要求部分包括外观要求、工作条件、安全要求、功能要求4个方面。

外观要求:规定了系统的铭牌信息、外观、警示标识等要求。由于监测系统测试时炉温 较高,且会发射对人的眼睛有伤害的激光,因此特别规定了高温、激光等危险部位应具有警 示标识这一要求。

工作条件:针对室外切割器部分和室内仪表部分,分别提出环境温湿度、电源等要求。本标准中的环境温湿度要求及电压要求与《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021)<sup>[57]</sup>保持一致。《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中,要求站房温度控制在 20 ℃~30 ℃范围内,相对湿度不高于 80%。本标准中,仪器正常工作环境温度要求在 15 ℃~35 ℃范围内,相对湿度不高于 85%,与 HJ 1327 虽然有一定差异,但并无矛盾:本标准是针对监测仪器性能提出的要求,HJ 1327 是针对站房环境提出的要求,本标准中要求的仪器正常工作的环境温湿度范围,是基于对仪器正常工作的环境条件的调研结果,且性能指标中设定的环境温度影响测试指标,对 15 ℃~35 ℃范围内温度变化对仪器读数的影响进行了测试。本标准中要求的仪器正常工作的环境温湿度范围等工作的环境温湿度范围,可以保证仪器满足实际站房安装的要求。

安全要求:规定了绝缘电阻、绝缘强度和激光安全的要求。绝缘电阻和绝缘强度要求与 《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021) <sup>[57]</sup>保持一致。由于监测系统正常工作时会发出激光,激光长期照射人的眼睛会造成一定危 害,为避免此现象发生,特对激光安全进行了要求。即监测系统在工作过程中,应保证激光 在封闭系统内,避免对人体造成伤害。

功能要求:一共提出7条功能要求。其中切割器、溶蚀器、滤膜和气源4条要求针对系统的单独部件提出,相应检测方法也只针对单独部件进行。质控和校准功能、数据处理单元、断电恢复功能3条要求针对整套系统提出,具体如下:

a) PM<sub>2.5</sub>切割器性能要求

与《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021)<sup>[57]</sup>5.4.6.2 PM<sub>2.5</sub>切割器性能要求一致。

b) 溶蚀器吸收效率要求

环境空气中的挥发性有机物及半挥发性有机物如果在采样过程中直接进入系统,可能会 附着在石英膜上,干扰测量结果。为了减少挥发性有机物及半挥发性有机物对测量结果产生 的影响,需要使用溶蚀器去除采样空气和细颗粒物上吸附的挥发性有机物及半挥发性有机物。 为了测试溶蚀器的去除效果,设置溶蚀器吸收效率这一要求。验证测试时,编制组设计了两 种测试方案。

方案 1: 取下采样入口和 PM<sub>2.5</sub> 切割器,在采样管进气口安装颗粒物高效过滤器,确保 接口不漏气。待测仪器运行稳定后,按照与实际监测相同的测量条件测试环境空气,记录每 次输出的 TC 小时浓度值,连续测量 7 次,并计算数据平均值。然后取下溶蚀器,用洁净的 不锈钢管或软管代替连接,按照与实际监测相同的测量条件测试环境空气,记录每次输出的 TC 小时浓度值,连续测量 7 次。计算溶蚀器安装时和取下后仪器 TC 小时浓度值平均值的 比值,作为溶蚀器吸收效率的结果,测试结果见表8。

序号	仪器编号	溶蚀器吸收效率测试
1	A-1	77.3%
2	A-2	94.2%
3	B-1	74.3%
4	C-1	76.9%
5	C-2	81.3%
6	E-1	81.3%
7	G-1	71.5%
8	G-2	69.6%

表8 溶蚀器吸收效率测试结果(测试方案1)

方案2: 按图9方式连接,将10 nmol/mol挥发性有机物标气通入环境空气挥发性有机物 自动监测系统,标气输出流量与有机碳和元素碳监测系统采样流量一致。环境空气挥发性有 机物自动监测系统运行稳定后,连续测试3组挥发性有机物小时浓度并计算所取得数据平均 值。



图 9 未安装溶蚀器时示意图 (测试方案 2)

将溶蚀器安装到挥发性有机物自动监测系统进气口,如图 10 所示,再通入 10 nmol/mol 挥发性有机物标气,标气输出流量与有机碳和元素碳监测系统采样流量一致。挥发性有机物 自动监测系统运行稳定后,连续测试3组挥发性有机物小时浓度并计算所取得数据平均值。 计算未安装溶蚀器时3次挥发性有机物小时浓度平均值和安装溶蚀器后3次挥发性有机物小 时浓度平均值之差,得到溶蚀器吸收的挥发性有机物浓度,再除以未安装溶蚀器时3次挥发 性有机物小时浓度平均值,得到溶蚀器吸收效率。



图 10 安装溶蚀器后示意图(测试方案 2)

编制组用型号 G 的溶蚀器和 10 nmol/mol 的 PAMs 57 标气开展了测试,测试结果如表 9 所示。可以看出,溶蚀器对 PAMs 57 中大部分组分的吸收效率都在 90%以上,但对低碳组分如乙烷、乙烯和乙炔的吸收效率较低。低碳组分沸点较低,不易被溶蚀器中的吸附材料吸附,但同时也不易被有机碳元素碳监测自动系统的滤膜吸附,在实际监测过程中,厂家会通

过在升温程序前用氦气载气对监测系统内部管路进行常温吹扫的方式,将管路中的挥发性有机物气体排出。因此,尽管溶蚀器对低碳组分如乙烷、乙烯和乙炔的吸收效率较低,这些组分也会在测试前的吹扫阶段被排出,避免对颗粒物中 OC 和 EC 的测量产生干扰。

11. 6 4/m	未安装溶蚀		安装溶蚀器	后/nmol/mol		溶蚀器吸收
化合物	器时 /nmol/mol	第1次	第2次	第3次	平均值	效率
乙烷	9.97	9.36	9.40	9.46	9.41	5.7%
乙烯	9.53	8.75	8.82	8.87	8.81	7.5%
丙烷	10.72	0.41	0.60	1.26	0.76	92.9%
丙烯	10.56	0.04	0.09	0.22	0.12	98.9%
异丁烷	10.59	0.15	0.13	0.13	0.14	98.7%
正丁烷	10.65	0.07	0.06	0.06	0.06	99.4%
乙炔	10.22	9.73	9.83	10.03	9.86	3.5%
反-2-丁烯	10.23	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
1-丁烯	10.08	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
顺-2-丁烯	10.13	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
环戊烷	10.42	0.04	0.04	0.04	0.04	99.6%
异戊烷	10.33	0.01	0.01	0.01	0.01	99.9%
正戊烷	10.15	0.01	0.01	0.01	0.01	99.9%
3-甲基戊烷	10.35	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
反-2-戊烯	10.24	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
1-戊烯	10.19	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
顺-2-戊烯	10.56	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
2,2-二甲基丁烷	10.09	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
2,3-二甲基丁烷	10.54	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
2-甲基戊烷	10.01	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
1-己烯	10.92	0.01	0.00	0.01	0.01	99.9%
正己烷	10.07	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
异戊二烯	10.15	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
甲基环戊烷	10.53	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
2,4-二甲基戊烷	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
苯	10.42	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
环己烷	10.48	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
2-甲基己烷	9.34	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
2,3-二甲基戊烷	10.39	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
3-甲基己烷	10.08	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
2,2,4-三甲基戊烷	10.47	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
正庚烷	10.47	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%

表9 溶蚀器吸收效率测试结果(测试方案 2, PAMS 57 测试结果)

	未安装溶蚀			溶蚀器吸收		
化合物	器时 /nmol/mol	第1次	第2次	第3次	平均值	效率
甲基环己烷	10.99	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
2,3,4-三甲基戊烷	10.72	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
甲苯	10.09	0.00	0.12	0.00	0.04	99.6%
2-甲基庚烷	10.71	0.00	0.07	0.00	0.02	99.8%
3-甲基庚烷	10.49	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
正辛烷	10.05	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0%
乙苯	10.45	0.18	0.29	0.21	0.23	97.8%
间、对一二甲苯	10.47	0.21	0.32	0.17	0.23	97.8%
苯乙烯	10.60	0.29	0.40	0.31	0.33	96.9%
邻二甲苯	10.42	0.10	0.19	0.13	0.14	98.7%
正壬烷	10.19	0.09	0.19	0.18	0.15	98.5%
异丙苯	10.13	0.27	0.24	0.17	0.23	97.8%
正丙苯	10.09	0.33	0.33	0.26	0.31	97.0%
间、对乙基甲苯	10.25	0.88	0.05	0.07	0.33	96.7%
1,3,5-三甲基苯	10.01	0.19	0.16	0.13	0.16	98.4%
邻乙基甲苯	10.03	0.44	0.40	0.38	0.41	95.9%
正癸烷	10.16	0.56	0.49	0.43	0.49	95.1%
1,2,3-三甲基苯	10.37	0.30	0.28	0.23	0.27	97.4%
1,2,4-三甲基苯	9.96	0.37	0.32	0.26	0.32	96.8%
间二乙基苯	9.84	0.63	0.40	0.25	0.43	95.7%
对二乙基苯	10.29	0.54	0.43	0.25	0.41	96.0%
正十一烷	10.39	1.31	1.18	0.85	1.11	89.3%
正十二烷	10.43	4.05	3.91	2.67	3.54	66.0%

针对溶蚀器对高碳组分挥发性有机物的去除效率,国外也有相关研究。Pavel Mikuska<sup>[59]</sup> 等用环形溶蚀器对半挥发性有机物(如单萜等)和挥发性有机物(如丙酮、苯、甲苯、二甲 苯等)进行了测试,测试中气体流速为16.6 L/min,测试结果如表10 所示,可以看出,溶 蚀器对半挥发性有机物(如单萜等)和挥发性有机物(如丙酮、苯、甲苯、二甲苯等)的吸 收效率可以达到95%以上。

化合物	溶蚀器吸收效率
单萜	99.1%
辛烷	99.1%
壬烷	97.8%
癸烷	95.4%
丙酮	99.9%

表 10 溶蚀器吸收效率测试结果 (测试方案 2, 文献结果)

化合物	溶蚀器吸收效率
苯	99.9%
甲苯	99.8%
二甲苯	99.2%

方案1是《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>"6.2.2.2.5 溶蚀器吸收效率"中规定的测试方法,该方法只需要额外增加一 个颗粒物高效过滤器即可开展测试,无需准备挥发性有机物自动监测系统和挥发性有机物标 气,更适合运行维护时使用。然而,方案1不能够保证在同一个基准条件下对不同型号有机 碳和元素碳自动监测系统的溶蚀器进行性能评估,原因如下:方案1中,针对同一监测系统, 溶蚀器取下前和取下后,监测系统采集的气体为不同时段的环境空气,而不同时段的环境空 气中挥发性有机物及半挥发性有机物的浓度并不相同。当环境空气中挥发性有机物及半挥发 性有机物的浓度波动较大时,按照方案1得到的溶蚀器去除效率结果并不能反映溶蚀器对实 际环境空气中挥发性有机物及半挥发性有机物的去除能力。而方案2使用浓度已知的挥发性 有机物标气进行测试,该方法不受环境空气中挥发性有机物及半挥发性有机物的浓度变化的 影响,可保证不同型号的溶蚀器在不同时间、不同地点的评价标准一致,更能反映溶蚀器的 真实去除效果,有利于在同一水平条件下评价各型号溶蚀器的吸收效率。综上,编制组选择 方案2作为测试方法。由于测试时使用标气流量较大,为了减少污染,选择高碳组分甲苯作 为代表气体进行测试,要求溶蚀器吸收效率应≥85%。

测试结果如表 11 所示,可以看出,参与验证的 5 个型号溶蚀器吸收效率均未超出指标 要求,认为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	未安装溶蚀器时 /nmol/mol	安装溶蚀器后/nmol/mol	溶蚀器吸收效率
B-1	9.67	0.49	94.9%
C-1	9.75	0.23	97.7%
E-1	9.81	0.07	99.3%
G-1	9.77	0.56	94.3%
H-1	9.51	0.06	99.4%
技术要求		≥85%	

表 11 溶蚀器吸收效率测试结果(用甲苯开展测试)

#### c) 滤膜要求

《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021)<sup>[57]</sup>"滤纸带(膜)要求"规定:"在仪器正常采样流量下,采样滤纸带(膜)对 空气动力学直径为 0.3 μm 颗粒物的截留效率≥99.7%。"《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机 碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中对采用热学-光学校正法原理的监 测系统要求如下:"滤膜对 0.3 μm 颗粒物截留效率≥99.7%,TC 本底值应≤0.1 μg/cm<sup>2</sup>,且 使用石英滤膜。"《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>和 PM<sub>10</sub>)采样器技术要求及检测方法》(HJ 93-2013) "滤膜要求"规定:"采样滤膜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、聚四氟乙烯、混合纤维素等有机滤膜。滤膜应厚薄均匀,无针孔、无毛刺。PM<sub>10</sub>滤 膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率≥99%, PM<sub>2.5</sub>滤膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率≥ 99.7%。"

本标准结合 HJ 653、HJ 2023 和 HJ 93 的要求,分别对滤膜的材质、颗粒物的截留效率 和 TC 本底进行了限定,此外,在调研中发现,热学-光学校正法有机碳和元素碳自动监测 系统常用的升温程序中,最高温度在 550 ℃~900 ℃范围内(表1),因此,本标准规定"滤 膜为石英滤膜,应在不低于 900 ℃的测试环境下正常工作。在系统正常采样流量下,滤膜 对空气动力学直径为 0.3 µm 颗粒物的截留效率≥99.7%。滤膜 TC 本底值≤0.1 µg/cm<sup>2</sup>。滤膜 应厚薄均匀,无针孔、无毛刺。"

d) 气源要求

为了减少载气和内标气对结果产生的干扰,需要对气源进行要求。

e) 质控和校准功能要求

根据系统结构和系统运行中必要的质控手段,要求系统具备多点校准功能和三峰测试功能。

f) 数据处理单元要求

数据处理单元要求参照《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求 及检测方法》(HJ 653-2021)<sup>[57]</sup>和《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动 监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)<sup>[58]</sup>要求,主要包括:

- 1) 具备显示、记录和输出附录 B 所列测量数据和参数的功能,且应符合附录 B 的要求。在《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)<sup>[58]</sup>5.1.4.3(2)、(3)、(4)、(7)的基础上,结合监测系统的功能和生态环境管理工作的需要,提出相应要求。附录 B 规定了监测系统数据记录和处理要求,包括数据格式要求、数据记录要求和数据处理要求,在数据储存时间上,提出具备 1 a 以上数据储存能力的要求,与管理需求相匹配。在系统参数方面,将系统参数分为修正参数、测量参数和分析方法参数三类。修正参数包括校准曲线的斜率和截距,用于对监测系统建立校准曲线或开展线性度评估;测量参数用于对环境温度、环境大气压、流量等传感器进行定期检定校准;分析方法参数为该系统独有的参数,包括采样时长、升温程序和氧化炉设置温度,尤其是升温程序,对于 EC 和 OC 的热解及定量非常重要。
- 具备数据的标记功能,应能标记维护、校准、故障或其他异常情况。参照《环境空 气颗粒物(PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021)
   [<sup>57]</sup> 5.1.4.3 要求。
- 3) 具备 OC 和 EC 分割点修改功能:当对分割点进行修改后,监测系统应保留分割点 修改前和修改后的 OC 和 EC 浓度数据,并对分割点修改前和修改后的 OC 和 EC 浓度数据进行标识。
- 4) 具备显示和设置系统时间的功能。该要求参照《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)<sup>[58]</sup>5.1.4.3(1)。

- 5) 具备数字信号输出功能。该要求参照《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO) 连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)<sup>[58]</sup>5.1.4.3(5)。
- 6) 具备中文操作界面。该要求参照《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)<sup>[58]</sup>5.1.4.3(6),具备中文操作界面,更便于对仪器的操作。
- 7) 具备显示软件版本号功能,应能记录和查询历史软件版本号及升级时间、当前软件版本号及升级时间。由于软件算法对于数据结果有较大影响,参照《环境空气颗粒物(PM10和 PM2.5)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021)<sup>[57]</sup> 5.4.1.4,结合生态环境管理工作的需要,提出相应要求。
- 8) 具备系统软件升级信息自动备份功能,确保原有信息不被覆盖。结合生态环境管理 工作的需要,本标准增加该技防要求。
- 9) 软件应对全部人员的控制操作自动记录、保存,形成系统操作日志。操作日志不可 修改、删除,保存时限不得少于1a。操作日志的记录内容应至少包括:登录操作、 工作状态、运行维护、参数修改、时间修改、监测系统校准、软件升级等,以及相 关操作的用户、时间、内容、数值或状态前后变化情况等。参照《环境空气颗粒物 (PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021)<sup>[57]</sup> 5.4.1.4 要求,结合生态环境管理工作的需要,提出相应要求。
- 10) 软件具备安全管理功能。操作人员需使用用户名或账号和相应密码登录或注销后, 才能进入和退出软件控制界面。应具备至少两级的系统操作使用管理权限。参照《固 定污染源烟气(SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物)排放连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 76-2017)附录 B.5 数据软件功能要求:"软件应具备至少两级的系统操作使用管理 权限"。
- g) 断电恢复功能要求

断电恢复功能要求与《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及 检测方法》(HJ 653-2021)<sup>[57]</sup> 5.4.4 断电恢复功能要求一致,监测系统断电后,应能自动保 存数据,恢复供电后监测系统应自动启动,并恢复正常工作状态。

#### 5.6 性能指标

#### 5.6.1 检测项目及指标要求

本标准一共有18项检测指标,详见表12。

表 12 检测项目及指标要求

检测项目	技术要求	对应标准中检测方法
TC 检出限	$\leq 1 \ \mu g/m^3$	7.2
仪器空白	≪0.3 μg	7.3
系统空白	$\leq 2  \mu g/m^3$	7.4
正确度	±5%	7.5
精密度	≤5%	1.5

赵	立测项目	技术要求	对应标准中检测方法	
斜率		1±0.05		
线性度	截距	±1 μg	7.6	
	相关系数(r)	≥0.995		
	零点	±0.5 μg		
24 h 漂移	20%量程	±1 μg	7.7	
	80%量程	±2 μg		
温度测量示值误	· 差	±2 °C	7.8	
大气压测量示值	误差	±1 kPa	7.9	
	平均流量偏差	±5%		
流量测试	流量相对标准偏差	≤2%	7.10	
	平均流量示值误差	±2%		
电压影响		±5%	7.11	
环境温度影响		±1 μg/℃	7.12	
三峰测试		≤5%	7.13	
激光稳定性		≤10%	7.14	
样品炉温度偏差		±10%	7.15	
	OC	≤15%		
平行性	EC	≤20%	7.16	
	TC	≤15%		
7 1 ) 西 4 夕	零点	±1 µg	7 17	
/ ɑ 淙移	80%量程	±3 µg	/.1/	
有效数据率	•	≥96%	7.18	

#### 5.6.2 测量量程

市面上不同设备的量程范围不同(见表 7),测量最大值从 100 μg~360 μg 不等,按照 每小时 40 min 采样时间,8 L/min 的采样流量计算,测量最大值为 313 μg/m<sup>3</sup>~1125 μg/m<sup>3</sup>。 国家大气颗粒物组分监测网秋冬季重污染阶段碳组分统计结果显示,TC 最高浓度为 116 μg/m<sup>3</sup>、OC 最高浓度为 73 μg/m<sup>3</sup>、EC 最高浓度为 43 μg/m<sup>3</sup>,为了保证监测系统能有效 监测环境空气颗粒物有机碳和元素碳,本标准规定监测系统的TC 测量范围为 0 μg/m<sup>3</sup>~ 130 μg/m<sup>3</sup>,按照每小时 40 min 采样时间,8 L/min 的采样流量计算,得到含碳量范围为 0 μg~ 41.6 μg (TC),调研的产品(见表 7)都能够满足该量程范围。

#### 5.6.3 参与验证的仪器

2021年~2022年,编制组选取了目前国内外使用较为广泛的热学-光学校正法环境空气 颗粒物有机碳和元素碳自动监测系统共8个型号(每个型号2台样机),在北京市昌平区兴 寿镇中国环境监测总站环境监测仪器适用性检测基地开展性能指标验证测试。参与验证的仪 器信息见表13。

生产 厂家	产地	<ul><li>仪器编</li><li>号</li></ul>	工作原理	监测因 子	是否具备 溶蚀器	滤膜 材质	检测器	采样单元信息		
	× 모	A-1	热学-光学校正法	oc 、	н	石英	NEE (GO	测量范围: (0.2~300)		
A	天国	A-2	(TOT)	EC \ TC	定	膜	NDIR/CO <sub>2</sub>	μg 采样流量:8L/min		
D	+ E	B-1	热学-光学校正法	oc 、	н	石英	NER (GO	测量范围: (0.2~300)		
В	甲国	B-2	(TOT)	EC \ TC	是	膜	NDIR/CO <sub>2</sub>	μg 采样流量: 8 L/min		
C	山田	C-1	热学-光学校正法	oc 、	旦	石英	NDIR/CO.	测量范围: (0~360) µg		
	千旦	C-2	(TOT和TOR)	EC , TC		膜	NDIR/CO <sub>2</sub>	采样流量: 8 L/min		
П	山国	D-1	热学-光学校正法	oc 、	昰	石英	NDIR/CO	测量范围: (0~240) µg		
		D-2	(TOT)	EC , TC	Æ	膜	膜 INDIRCOO2	采样流量: 8 L/min		
F	中国	E-1	热学-光学校正法	oc 、	昰	石英	NDIR/CO2	测量范围: (0~150) μg		
		E-2	(TOT和TOR)	EC , TC	<i>Æ</i>	膜		采样流量: 8 L/min		
F	中国	F-1	热学-光学校正法	oc 、	昰	石英	NDIR/CO2	测量范围: (0~100) μg		
1		F-2	(TOT)	EC \ TC	EC , TC	EC \ TC		膜	NDIK/CO <sub>2</sub>	采样流量: 8 L/min
G	山国	G-1	热学-光学校正法	oc 、	旦	石英	NDIP/CO.	测量范围: (0~150) μg		
		G-2	(TOT)	EC, TC	Æ	膜		采样流量: 8 L/min		
<sub>11</sub>	十日	H-1		oc 、		石英	英 Junua (and	测量范围: (0.2~300)		
П	中国	Н-2	(TOT和TOR)	EC, TC	定	膜	NDIK/CO <sub>2</sub>	μg 采样流量:8L/min		

表 13 参与验证测试的仪器清单

#### 5.7 检测方法

#### 5.7.1 检测用标准溶液

《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法》(QX/T 70-2007)<sup>[54]</sup>和《大气气 溶胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019)<sup>[55]</sup>中,校准及测试使用的标准溶液有两种, 分别是蔗糖溶液(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>)和邻苯二甲酸氢钾溶液(KHP)。由于邻苯二甲酸氢钾(KHP) 水解呈酸性,长期使用会导致脆化,容易破损;此外,在对不同型号的监测系统进行性能评 价时,选择一种标准物质开展检测更能保证检测结果的可比性。综上,编制组选择稳定性高 的蔗糖溶液作为标准溶液,对有机碳和元素碳监测系统进行检测。由于目前并没有稳定的元 素碳标准物质,无法对有机碳和元素碳监测系统元素碳的测量结果进行直接检验,本标准通 过激光稳定性、三峰测试及样品炉温度偏差等指标,对元素碳进行间接的检验。

为了便于检测的操作,本标准规定了检测用蔗糖溶液的浓度。结合有机碳和元素碳自动 监测系统的测量量程,以及有机碳和元素碳自动监测系统使用的蔗糖溶液浓度的调研情况, 本标准规定检测用蔗糖溶液为 4.21 μg/μL±0.5 μg/μL。在配制溶液时,可以用分析天平称取 1 g 分析纯级蔗糖,用超纯水稀释后转移至 100 mL 容量瓶内,得到的蔗糖溶液浓度即为 4.21 μg/μL。环境空气颗粒物有机碳和元素碳监测系统量程最大值为 130 μg/m<sup>3</sup>,按照每小 时 40 min 采样时间,8 L/min 的采样流量计算,含碳量为 41.6 μg,对应浓度 4.21 μg/μL 的 蔗糖溶液体积为 9.9 μL,记为 10 μL。因此,在下文的检测方法中,开展 20%量程、40%量 程、60%量程、80%量程和满量程测试时,分别对应使用体积 2 μL、4 μL、6 μL、8 μL 和 10 μL 浓度 4.21 μg/μL 的蔗糖溶液。

根据《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法》(QX/T 70-2007)<sup>[54]</sup>和《大 气气溶胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019)<sup>[55]</sup>的要求,配制溶液的蔗糖试剂应为优 级纯,实验用水应为超纯水(水温 25 ℃时电阻率≥18 MΩ·cm)。

需要说明的是,《环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》 (HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中提及了标准膜,HJ 1327 对标准膜的定义为"可用于校准仪器,测定 TC 的含量。优先使用可溯源至权威计量机构的标准膜"。在标准溶液的定义中规定"在不具 备标准膜时可使用蔗糖或邻苯二甲酸氢钾试剂配制标准溶液校准仪器"。编制组调研后发现, 目前标准膜一般由环境空气颗粒物采样滤膜制成,且实际使用场景较少。标准膜在检测时存 在以下不足:1)标准膜成分会随时间和温度变化,需要在冰箱储存且在较短的时间内完成 使用;2)标准膜并没有办法溯源到准确的浓度,目前定性和定量依靠实验室热学-光学校正 法颗粒物有机碳元素分析仪的测量结果,存在一定误差;3)标准膜由实际环境空气颗粒物 采样滤膜制成,而环境空气颗粒物浓度在实时变化,不同标准膜之间的组分和含量存在差异, 因此,基于不同标准膜得到的检测结果,不利于检测工作可比性。综上,编制组仅使用蔗糖 标准溶液开展检测工作。

#### 5.7.2 TC 检出限

检出限是指用特定方法在给定的置信度内能够检出被分析物质的最低浓度,是衡量一个分析方法及测试仪器灵敏度的重要指标。本标准 TC 检出限的指标限制和检测方法和《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"TC 检出限"一致。具体检测方法如下:取下采样入口和 PM<sub>2.5</sub>切割器,在采样管进气口安装颗粒物高效过滤器,确保接口不漏气。待测仪器运行稳定后,按照与实际监测相同的测量条件测试环境空气,记录每次输出的 TC 小时浓度值,连续测量 7 次,计算 7 个 TC 小时浓度值的标准偏差,再乘以相应的倍数(当测试 7 次时, t=3.143),即为 TC 检出限的结果。

本标准中 TC 检出限指标要求为≤1 µg/m<sup>3</sup>,测试结果如表 14 所示,可以看出,参与验证的 10 台设备均未超出指标要求,认为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	TC 检出限/µg/m <sup>3</sup>
B-1	0.4
B-2	0.5
C-1	0.5
C-2	0.6
E-1	0.7
E-2	0.6
G-1	0.8
G-2	0.2
H-1	0.5
Н-2	0.04

表 14 TC 检出限测试结果

仪器编号	TC 检出限/µg/m <sup>3</sup>
技术要求	≤1

#### 5.7.3 仪器空白

仪器空白可以评估仪器低浓度监测时的准确性,也可以反映仪器内部是否洁净及是否有漏气。具体检测方法如下:待测仪器运行稳定后,将滤膜及仪器内的含碳物质烧出。接着仪器进行零采样分析,记录其测量的 TC 质量。重复零采样分析 7 次,计算 TC 质量平均值。

《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019)<sup>[55]</sup>中的仪器空白分析中,规定 "滤膜样品开始分析前应对膜托或者空白石英纤维膜进行分析,TC测量值应小于 0.5 µg/cm<sup>2</sup> (滤膜面积为 1 cm<sup>2</sup>),否则应重复进行仪器空白分析,或者检查分析仪器的气密性、膜托清 洁程度等。"本标准检测限值为≤0.3 µg,与《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳 连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"仪器空白"指标限值一致,比 QX/T 508-2019 要求更为严格。测试结果如表 15 所示,可以看出,参与验证的 16 台设备均未超出指标要求, 认为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	仪器空白/µg
A-1	0.06
A-2	0.07
B-1	0.13
B-2	0.14
C-1	0.14
C-2	0.13
D-1	0.03
D-2	0.04
E-1	0.09
E-2	0.08
F-1	<0.01
F-2	0.01
G-1	0.05
G-2	0.03
H-1	0.04
Н-2	0.07
技术要求	≤0.3

表 15 仪器空白测试结果

#### 5.7.4 系统空白

系统空白在仪器空白的基础上,进一步反映包含样品采集单元和样品分析单元是否洁净

及是否有漏气。本标准系统空白的指标限制和检测方法和《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有 机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>中"热学-光学校正法系统空白" 一致。具体检测方法如下:取下采样入口和 PM<sub>2.5</sub>切割器,在采样管进气口安装颗粒物高效 过滤器,确保接口不漏气。待测仪器稳定后,按照与实际监测相同的测量条件测试环境空气, 记录每次输出的 TC 小时浓度值,连续测量 7 次,计算平均值作为系统空白。

本标准中规定系统空白指标要求为≤2 µg/m<sup>3</sup>。测试结果如表 16 所示,可以看出,参与 验证的 10 台设备均未超出指标要求,认为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	系统空白/µg/m <sup>3</sup>
B-1	1.0
В-2	1.2
C-1	0.7
C-2	0.7
E-1	0.7
E-2	1.1
G-1	1.6
G-2	1.1
H-1	0.2
Н-2	0.2
技术要求	≤2

表 16 系统空白测试结果

#### 5.7.5 正确度和精密度

正确度是指在相同测试条件下,多次重复测定的平均值与参考量值的一致程度。精密度 反映的是测量系统随机误差的大小,即在规定的测试条件下,同一个均匀样品,经多次测定 所得结果之间的接近程度。正确度和精密度指标的设定参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、 NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)<sup>[58]</sup>、《环境空气颗 粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>和《大气气溶 胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019)<sup>[55]</sup>。本标准正确度和精密度的检测方法与 HJ 1327-2023<sup>[56]</sup>"正确度"和"精密度"测试方法基本一致,不同之处在于:本标准选择 4 μL 浓度为 4.21 μg/μL 的蔗糖溶液进行测试,含碳量为 16.82 μg; HJ 1327-2023 选择含碳量约为 10.0 μg 的标准样品进行测试。本标准选择 4 μL 蔗糖溶液,是因为仪器标准较多选择 50%仪 器满量程开展正确度测试(如 HJ 654 示值误差指标),结合市面上常见 10 μL 微量注射器的 刻度标识方式(图 11),偶数体积有更好的滴定效果,因此选择 4 μL 蔗糖溶液进行测试。 本标准正确度指标限制为±5%,与 HJ 1327-2023 的±10%相比更为严格。本标准精密度指 标限制与 HJ 1327-2023 一致,均为≤5%。测试结果如表 17 所示,参与验证的 10 台设备正 确度和精密度均未超出指标要求,认为这两个指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。



仪器编号	正确度	精密度
B-1	-1.9%	2.0%
B-2	-0.4%	2.1%
C-1	-0.3%	2.2%
C-2	1.3%	2.2%
E-1	1.1%	0.7%
E-2	2.4%	1.2%
G-1	-2.0%	0.8%
G-2	-3.0%	2.8%
H-1	-1.3%	2.7%
Н-2	0.5%	3.1%
技术要求	±5%	≤5%

表 17 正确度和精密度测试结果

#### 5.7.6 线性度

线性度可以反映仪器 NDIR 检测器在量程范围内的测量 CO<sub>2</sub> 的响应是否稳定和准确。 本标准中测试方法与《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019)<sup>[55]</sup> "8.2 分析 仪器校准"中测试方法以及《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技 术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup> "校准曲线"相似。与 QX/T 508<sup>[55]</sup>不同之处在于,QX/T 508<sup>[55]</sup> 侧重标准曲线绘制,本标准侧重线性度考核,所以标准曲线的纵坐标并不相同。与 HJ 1327 不同之处在于:1) HJ 1327 未规定具体浓度点,仅规定第二个浓度点含碳量应低于 5 μg, 最高浓度点应高于 40 μg 且高于当地 TC 的最高浓度水平,本标准规定了测试用蔗糖溶液的 浓度和体积,更便于对不同型号仪器开展统一测试和性能评价;2) HJ 1327 回归曲线的斜 率 k 要求为 1±0.1,本标准回归曲线的斜率 k 要求为 1±0.05,更为严格。

本标准中回归曲线的斜率 k 指标要求为 1±0.05, 截距 b 指标要求为±1 µg, 相关系数 r 指标要求为≥0.995。测试结果如表 18 所示,参与验证的 16 台设备均未超出指标要求,认 为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	斜率	截距/µg	相关系数
A-1	0.990	0.5	1.000
A-2	0.995	0.3	1.000
B-1	0.987	0.01	0.999
B-2	0.975	0.2	1.000
C-1	0.995	0.03	1.000

表 18 线性度测试结果

仪器编号	斜率	截距/µg	相关系数
C-2	0.990	0.2	1.000
D-1	1.002	< 0.01	1.000
D-2	1.010	-0.5	1.000
E-1	1.009	0.1	1.000
E-2	1.001	0.2	1.000
F-1	0.968	0.7	1.000
F-2	1.025	-0.04	1.000
G-1	0.999	0.2	1.000
G-2	0.974	0.3	1.000
H-1	0.993	< 0.01	1.000
Н-2	1.011	-0.3	0.999
技术要求	1±0.05	±1	≥0.995

#### 5.7.7 24 h 漂移和 7 d 漂移

仪器的漂移可以反映仪器在短期和长期运行过程中的性能是否稳定,24h漂移设置了零 点漂移、20%量程漂移和80%量程漂移,测试方法参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、 O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)<sup>[58]</sup>,指标要求设置为±0.5 μg, ±1 μg 和±2 μg; 7d漂移设置了零点漂移和80%量程漂移,测试方法同样参考 HJ 654<sup>[58]</sup>, 指标要求设置为±1 μg,±3 μg。测试结果如表 19 和表 20 所示,参与24h漂移指标验证的 16 台设备中,3 台 24h 80%量程漂移超出指标要求;参与7d漂移指标验证的16 台设备中, 1 台 7d 80%量程漂移超出指标要求,认为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	24h零点漂移/μg	24 h 20%量程漂移/μg	24h 80%量程漂移/μg
A-1	-0.03	-0.9	1.2
A-2	-0.02	0.3	1.3
B-1	-0.05	-0.2	-0.4
В-2	0.07	-0.4	0.7
C-1	-0.12	-0.2	0.6
C-2	-0.07	-0.1	0.9
D-1	-0.03	-1.0	-2.7
D-2	-0.09	0.6	6.6
E-1	0.03	0.2	0.5
E-2	0.02	-0.2	0.4
F-1	0.04	-0.4	-4.1
F-2	-0.05	0.3	-1.3
G-1	0.11	0.3	0.6

表 19 24 h 漂移测试结果

仪器编号	24h零点漂移/μg	24 h 20%量程漂移/μg	24h 80%量程漂移/μg
G-2	-0.05	0.2	0.8
H-1	-0.04	1.0	-1.6
Н-2	0.05	-0.4	1.0
技术要求	$\pm 0.5$	±1	$\pm 2$

# 表 20 7 d 漂移测试结果

仪器编号	7 d 零点漂移/µg	7 d 80%量程漂移/μg
A-1	0.1	-1.4
A-2	-0.04	1.6
B-1	0.10	-0.5
B-2	0.10	-0.4
C-1	-0.10	1.0
C-2	-0.20	0.9
D-1	-0.10	2.2
D-2	-0.20	-5.5
E-1	0.02	0.9
E-2	0.04	-0.6
F-1	-0.10	1.9
F-2	0.10	2.0
G-1	-0.10	0.8
G-2	-0.10	0.7
H-1	-0.10	-2.9
Н-2	0.03	-2.3
技术要求	±1	$\pm 3$

## 5.7.8 温度测量示值误差

温度测量示值误差按照《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求 及检测方法》(HJ 653-2021)<sup>[57]</sup>的相关要求进行测试,限值为±2 ℃,与 HJ 653<sup>[57]</sup>要求一致。 测试结果如表 21 所示,参与验证的 10 台设备均未超出指标要求,认为该指标设置较合理, 仪器性能满足标准要求。

仪器编号	温度测量示值误差/℃		
B-1	-0.5		
В-2	-0.4		

表 21 温度测重示值误差测试结验
-------------------

仪器编号	温度测量示值误差/℃
C-1	-0.6
C-2	-0.4
E-1	1.4
E-2	1.0
G-1	-0.8
G-2	0.3
H-1	0.5
Н-2	-0.3
技术要求	$\pm 2$

## 5.7.9 大气压测量示值误差

大气压测量示值误差按照《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021)<sup>[57]</sup>的相关要求进行测试,限值为±1 kPa,与 HJ 653<sup>[57]</sup>要求一致。测试结果如表 22 所示,参与验证的 3 台设备均未超出指标要求,认为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

心思疤号	测试结果/kPa				
仅命拥与	80 kPa	90 kPa	100 kPa	环境大气压	106 kPa
A-1	-0.3	-0.2	-0.1	0.1	0.4
C-1	0.1	/	0.1	0.1	0.1
E-1	0.3	0.3	-0.3	-0.1	0.0
技术要求			±1		

表 22 大气压测量示值误差测试结果

#### 5.7.10 流量测试

流量测试参考《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021)<sup>[57]</sup>。测试结果如表 23 所示,参与验证的 16 台设备均未超出指标要求,认为该指标设置较合理,仪器性能满足要求。

仪器编号	平均流量偏差	流量相对标准偏差	平均流量示值误差
A-1	-0.1%	0.6%	0.3%
A-2	0.1%	0.5%	0.3%
B-1	-0.2%	0.3%	0.4%
В-2	-0.2%	0.4%	0.5%
C-1	0.8%	0.2%	0.8%

表 23 流量测试结果

仪器编号	平均流量偏差	流量相对标准偏差	平均流量示值误差
C-2	-0.4%	0.2%	0.4%
D-1	1.7%	0.5%	1.5%
D-2	1.5%	0.6%	1.3%
E-1	0.3%	0.4%	0.3%
E-2	0.2%	0.3%	0.1%
F-1	0.1%	0.4%	0.1%
F-2	-0.3%	0.6%	0.3%
G-1	-0.4%	0.2%	0.3%
G-2	-0.1%	0.2%	0.5%
H-1	0.5%	0.4%	0.5%
Н-2	-0.7%	0.4%	0.7%
技术要求	±5%	≤2%	±2%

#### 5.7.11 电压影响

电压影响参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)<sup>[58]</sup>。针对我国电压具体情况,规定测试方法如下:改变电压分别为高于和低于 220 V 电压的 10%,即 198 V 与 242 V 时,对检测结果的影响。本标准指标要求为±5%,测试结果如表 24 所示,参与验证的 16 台设备有 1 台超出指标要求,认为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

表 24 电压影响测试结果

仪器编号	电压影响测试结果
A-1	1.5%
A-2	3.9%
B-1	-0.8%
B-2	1.9%
C-1	-2.1%
C-2	-1.0%
D-1	1.0%
D-2	2.7%
E-1	-2.0%
E-2	1.6%
F-1	-7.5%
F-2	-0.7%
G-1	2.6%
G-2	-2.7%
H-1	2.6%

仪器编号	电压影响测试结果	
Н-2	1.4%	
技术要求	$\pm 5\%$	

#### 5.7.12 环境温度影响

仪器的激光检测器及 NDIR 检测器都受温度影响较大,为保证监测的有效性,控制仪器 的环境温度影响在一定的范围内是很有必要的。设备正常工作的温度为 15 ℃~35 ℃,因 此温度试验变化范围为 15 ℃~35 ℃。测试方法参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、 O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)<sup>[58]</sup>,本标准指标要求为 ±1 μg/℃。测试结果如表 25 所示,参与验证的 16 台设备均未超出指标要求,认为该指标 设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	环境温度影响测试结果/µg/℃	
A-1	0.2	
A-2	0.3	
B-1	-0.1	
B-2	0.1	
C-1	0.02	
C-2	0.01	
D-1	0.03	
D-2	0.2	
E-1	0.01	
E-2	0.01	
F-1	0.2	
F-2	0.1	
G-1	0.04	
G-2	0.03	
H-1	0.1	
Н-2	0.2	
技术要求	±1	

表 25 环境温度影响测试结果

#### 5.7.13 三峰测试

由于有机碳和元素碳自动监测系统在每个工作周期中,都会通入固定量的内标气,内标 气全部转换为 CO<sub>2</sub>,作为样品 OC 和 EC 的定量标准。为了测试设备定量环能否每次都释放 同等体积的内标气,同时测试氧化炉的催化氧化性是否稳定,设置了三峰测试项目。检测方 法和指标限值与《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)<sup>[56]</sup>一致,指标要求为≤5%,测试结果如表 26 所示,参与验证的 16 台设备均未 超出指标要求,认为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	三峰测试结果
A-1	0.4%
A-2	0.2%
B-1	0.2%
B-2	0.4%
C-1	0.6%
C-2	0.7%
D-1	1.0%
D-2	0.9%
E-1	0.1%
E-2	0.3%
F-1	0.8%
F-2	0.3%
G-1	0.7%
G-2	1.1%
H-1	1.8%
Н-2	1.2%
技术要求	≼5%

表 26 三峰测试结果

#### 5.7.14 激光稳定性

样品 OC 和 EC 分割点由仪器的激光响应变化进行判断,因此,激光的稳定性是保证分割点准确的前提。设置激光稳定性这一指标,检测方法如下:待测仪器运行稳定后,将滤膜及仪器内的含碳物质烧出。仪器进行零采样分析,记录分析过程中仪器输出的每秒激光光强信号,选取分析过程中相同时间间隔的 20 个激光光强信号(20 个激光光强信号需覆盖整个零采样分析过程),计算相对标准偏差作为激光稳定性结果。本标准指标要求为≤10%,测试结果如表 27 所示,参与验证的 16 台设备均未超出指标要求,认为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	相对标准偏差	
A-1	4.8%	
A-2	5.1%	
B-1	1.8%	
B-2	1.8%	

表 27 激光稳定性测试结果

仪器编号	相对标准偏差
C-1	3.1%
C-2	1.5%
D-1	4.1%
D-2	4.1%
E-1	1.0%
E-2	0.8%
F-1	0.7%
F-2	6.1%
G-1	1.0%
G-2	0.6%
H-1	2.3%
Н-2	2.0%
技术要求	≤10%

#### 5.7.15 样品炉温度偏差

本标准适用于热学-光学校正法原理,温度的控制是否精准,将影响测试的结果。仪器 应按照设定升温程序对滤膜进行梯度加热,如果显示温度与设置温度偏差太大,不仅会影响 测量结果,还可能造成加热炉丝由于热量过大发生熔断的现象。结合常见的升温程序表(表 1),升温程序可大致划分为3个温度范围,分别为200℃~500℃、500℃~800℃和≥ 800℃,在这3个范围中各选择1个温度档作为测试温度。由于样品炉温度升温过程受比例 -积分-微分(proportion-integral-differential,PID)控制器控制,监测系统升温后,不能立即 到达设定温度,因此选择每个温度档后30%时长的秒级温度数据进行统计和计算,本标准 指标要求为±10%,测试结果如表28所示,参与验证的12台设备均未超出指标要求,认 为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	程序温度档	设定温度/℃	输出温度/℃	温度偏差
	200 °C~500°C	475	480.1	1.1%
A-1	500 °C~800°C	615	610.7	-0.7%
	≥800 °C	870	863.7	-0.7%
A-2	200 °C~500°C	475	480.1	1.1%
	500 °C~800°C	615	610.7	-0.7%
	≥800 °C	870	866.6	-0.4%
	200 °C~500°C	475	461	-3.0%
B-1	500 °C∼800°C	750	744.5	-0.7%
	≥800 °C	850	844.6	-0.6%
В-2	200 °C~500°C	475	458.2	-3.5%

表 28 样品炉温度偏差测试结果

仪器编号	程序温度档	设定温度/℃	输出温度/℃	温度偏差
	500 °C~800°C	750	744.0	-0.8%
	≥800 °C	850	844.5	-0.7%
	200 °C∼500°C	450	422	-6.2%
C-1	500 °C~800°C	700	710.5	1.5%
	≥800 °C	850	835.4	-1.7%
	200 °C~500°C	450	427.4	-5.0%
C-2	500 °C~800°C	700	706.5	0.9%
	≥800 °C	850	829.6	-2.4%
	200 °C∼500°C	480	454.6	-5.3%
E-1	500 °C~800°C	615	591.9	-3.7%
	≥800 °C	850	833.7	-1.9%
	200 °C~500°C	480	461.6	-3.8%
E-2	500 °C~800°C	615	597.2	-2.9%
	≥800 °C	850	839.1	-1.3%
	200 °C~500°C	400	386.8	-3.3%
G-1	500 °C~800°C	650	643.2	-1.0%
	≥800 °C	850	834.7	-1.8%
	200 °C∼500°C	400	392.5	-1.9%
G-2	500 °C~800°C	650	643.8	-1.0%
	≥800 °C	850	844.1	-0.7%
	200 °C∼500°C	380	372.9	-1.9%
H-1	500 °C~800°C	600	576.8	-3.9%
-	≥800 °C	840	838.8	-0.1%
	200 °C~500°C	380	377.9	-0.6%
Н-2	500 °C~800°C	600	587.3	-2.1%
	≥800 °C	840	839.6	-0.1%
技术要求	±10%			

#### 5.7.16 平行性

平行性是判断一个企业生产的同型号仪器测量同一样品的结果是否一致的重要指标,从 我国环境管理的角度而言,为保证同类系统间数据的可比性,非常有必要设置该性能指标。

检测方法:在同一试验环境条件下,将2台仪器的采样口调整到同一高度,仪器采样口 之间的距离为1m~2m,采样方向保持一致,待仪器校准和设置后进行平行性测试。每天 测试24h,每小时采样时间≥30min,记录每台仪器输出的环境空气中OC、EC和TC小时 浓度,计算浓度日均值。连续测试8周,期间每7d可以对仪器开展1次日常维护,不允许 对仪器开展检修及更换主要零部件等操作。将低于0.7µg/m<sup>3</sup>的OC小时浓度、低于0.3µg/m<sup>3</sup> 的EC小时浓度和低于1µg/m<sup>3</sup>的TC小时浓度作为异常值舍弃,除异常值和每周维护日的 数据外,所有监测数据均需参与计算(沙尘、扬尘天气除外)。计算 2 台仪器 OC、EC 和 TC 浓度日均值的相对标准偏差,进而计算得到两台仪器 OC、EC 和 TC 的平行性。

参考"TC 检出限"测试方法,得到 OC 和 EC 检出限,如表 29 所示。根据测试结果,规定在平行性测试中,将低于 0.7 μg/m<sup>3</sup>的 OC 小时浓度、低于 0.3 μg/m<sup>3</sup>的 EC 小时浓度和低于 1 μg/m<sup>3</sup>的 TC 小时浓度作为异常值舍弃,可以避免过低浓度影响平行性结果。

仪器编号	TC 检出限/µg/m <sup>3</sup>	OC 检出限/µg/m <sup>3</sup>	EC 检出限/µg/m <sup>3</sup>
B-1	0.36	0.35	0.00
B-2	0.48	0.48	0.03
C-1	0.80	0.55	0.24
C-2	0.61	0.50	0.21
E-1	0.75	0.65	0.10
E-2	0.61	0.49	0.14
G-1	0.83	0.46	0.51
G-2	0.25	0.20	0.21
H-1	0.48	0.52	0.08
Н-2	0.04	0.03	0.03
范围	0.04~0.83	0.03~0.65	0.00~0.51

表 29 检出限结果

本标准平行性指标要求为 OC ≤ 15%, EC ≤ 20%, TC ≤ 15%, 测试结果如表 30 所示, 参与验证的 8 个型号(每个型号 2 台)设备中, 1 个型号 OC 平行性不满足指标要求, 3 个 型号 EC 平行性不满足指标要求,认为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	OC	EC	TC
A-1 和 A-2	8.9%	6.4%	7.2%
B-1 和 B-2	3.6%	6.3%	3.6%
C-1 和 C-2	6.9%	14.0%	6.7%
D-1 和 D-2	12.3%	42.8%	10.9%
E-1 和 E-1	6.1%	20.6%	5.8%
F-1 和 F-2	15.2%	20.9%	10.5%
G-1 和 G2	4.5%	10.3%	4.8%
H-1 和 H-2	7.3%	15.9%	7.3%
技术要求	≤15%	≤20%	≤15%

表 30 平行性测试结果

#### 5.7.17 有效数据率

有效数据率是反映仪器运行性能的重要指标。在进行仪器平行性测试的同时,考察待测

仪器的有效数据率。检测方法为:待测监测系统运行稳定后,开始连续 8 周的运行,期间每 7 d 可以对监测系统进行 1 次日常维护,不允许对监测系统进行检修及更换主要零部件等操作。除维护日数据外,所有监测数据均需纳入统计,计算仪器的有效数据率。本标准指标要求为≥96%,测试结果如表 31 所示,可以看出,参与验证的 16 台设备均未超出指标要求,认为该指标设置较合理,仪器性能满足标准要求。

仪器编号	有效数据率
A-1	96.5%
A-2	96.7%
B-1	>99.9%
B-2	>99.9%
C-1	>99.9%
C-2	>99.9%
D-1	97.4%
D-2	97.4%
E-1	>99.9%
E-2	>99.9%
F-1	99.0%
F-2	99.0%
G-1	>99.9%
G-2	>99.9%
H-1	>99.9%
Н-2	>99.9%
技术要求	≥96%

表 31 有效数据率测试结果

#### 6 方法验证

#### 6.1 方法验证方案

本标准验证工作由标准编制单位组织,在总站昌平区兴寿镇适用性检测基地开展了8 个型号热学-光学校正法有机碳和元素碳自动监测系统的验证测试。参与验证的技术人员均 为具备有机碳和元素碳自动监测系统相关检验经验的技术人员。

本标准的验证方案是:1)对照标准中仪器原理、组成和功能等要求对不同型号热学-光学校正法有机碳和元素碳监测自动系统进行检查;2)按照标准的技术指标和检测方法对 热学-光学校正法有机碳和元素碳自动监测系统逐一进行相关性能测试,汇总分析测试结果 并与标准中的技术指标要求进行比较评判,验证标准中各性能指标的科学性和合理性。

#### 6.2 方法验证过程

(1) 方法验证的主要过程

本次标准的方法验证工作主要由标准编制单位组织集中验证完成,验证过程中在统一 的实验条件下使用不同型号仪器,按照标准编制文本中要求的仪器技术指标和检测方法至少 进行了3台(套)以上的仪器的验证测试,得到了大量的仪器测试基础数据,在此基础上汇 总结果,形成《方法验证报告》。

(2)标准编制验证数据的统计和汇总

标准编制组对热学-光学校正法有机碳和元素碳自动监测系统性能指标验证测试数据汇 总结果:共验证技术指标 18 项,8 个不同型号(共 16 台)国产和进口有机碳和元素碳监测 系统经过测试,绝大部分符合标准中的技术指标要求。

(3)《方法验证报告》见附件1。

#### 7 标准名称修改说明

本标准名称为《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校 正法)技术要求及检测方法》,与《关于开展〈河流水生态环境质量监测与评价技术指南〉 等28项标准规范制修订工作的通知》(监测函[2020]4号)文件中《环境空气颗粒物有机碳 元素碳连续自动监测系统技术要求及检测方法》的标准名称稍有区别,改动原因如下:

- a) 2022年9月2日,总站科技处组织召开标准征求意见稿的站内预审会,专家建议 将标准名称更改为"环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳元素碳连续自动监测系统技 术要求及检测方法",编制组按要求进行修改。
- b) 2024年8月30日,征求意见稿函审专家回复意见"本标准规定仅适用热学-光学校正法原理的设备,与已经颁布并正式实施的《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳连续自动监测技术规范》(HJ 1327-2023)在标准衔接配套存在不一致。为形成细颗粒物碳组分自动监测系统从技术要求、性能检测,到安装调试、日常运行质控管理等全程序质量闭环管理,建议标准编制组针对国内碳组分自动监测设备检测原理和方法开展调研,如需要针对不同检测原理的设备分别制定系统技术要求和检测方法标准,建议将本标准名称增加'热学-光学校正法'描述。"编制组在标准编制说明"4.2标准制订的适用范围和主要技术内容"中补充针对热学-光学校正法和热学-光学衰减法分别开展研究的原因,并将标准名称更改为《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳连续自动监测系统(热学-光学校正法)技术要求及检测方法》。
- c) 2024年11月15日召开的"生态环境监测司2024年第11次司务会"上,监测司 认为当前自动监测规范及仪器标准的标准名称中,存在"自动监测"、"在线监测"、 "连续自动监测"等多种表述,应将自动监测相关标准名称进行统一。编制组按 要求将标准名称修改为《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统 (热学-光学校正法)技术要求及检测方法》,并对标准及编制说明中相关内容进行 同步修改。

d) 2024年12月3日召开的征求意见稿技术审查会上,专家建议将标准名称建议修改为"环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法) 技术要求及检测方法",在"有机碳元素碳"中间增加"和"的表述,编制组按照 征求意见稿技术审查会的专家意见,对标准名称进行修改。

#### 8 标准征求意见稿技术审查情况

#### 8.1 征求意见稿站内审议会

按照《中国环境监测总站环境保护标准制修订工作管理办法》的要求,2022年9月2 日,中国环境监测总站科技处组织召开《环境空气颗粒物有机碳元素碳连续自动监测系统技 术要求及检测方法》标准征求意见稿的站内审议会,专家对标准征求意见稿及编制说明进行 了审议,提出如下审议意见:

编制组对相关标准方法、国内外仪器的性能及应用情况开展的调研较全面,汇报内容、 标准文本及编制说明较全面,满足标准征求意见稿的要求,建议:

1、把标准名称更改为"环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳元素碳连续自动监测系统技术 要求及检测方法";

2、进一步完善标准文本内容,提高文本编制的规范性。

编制组按照征求意见稿站内审议会的专家意见,对标准及编制说明的内容和格式进行了 修改完善。

#### 8.2 征求意见稿技术审查会

2024 年 12 月 3 日,生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会, 对《环境空气颗粒物有机碳元素碳连续自动监测系统技术要求及检测方法》的征求意见稿及 编制说明进行了审议,专家组通过了该标准的征求意见稿技术审查,并提出以下意见:

4、标准名称建议修改为"环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)技术要求及检测方法";

5、 编制说明中进一步补充溶蚀器功能说明及吸收效率要求确定依据;

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

编制组按照征求意见稿技术审查会的专家意见,对标准文本及编制说明的内容和格式进行了修改和完善。具体修改内容如下:

- 将标准名称修改为"环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学 -光学校正法)技术要求及检测方法",并同步修改标准文本及编制说明中相关表述;
- 2、在编制说明"5.5 技术要求 b)溶蚀器吸收效率要求"中进一步补充溶蚀器功能说 明及吸收效率要求确定依据;
- 3、将标准文本"7检测方法"中"竖直滤膜"表述删除,减少歧义;
- 4、将标准文本附录 B"表 B.3 时间标签一览表"中"描述与示例"部分内容修改,与 HJ 653 保持一致;

- 5、将标准文本 "5.4.5 质控和校准功能要求"中 "5.4.3"和 "5.4.4"内容分别调整至 "4.2.3 c)"和 "5.4.6.3";
- 6、在编制说明表6中进一步补充相关标准适用范围内容;
- 7、按照《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

#### 9 标准实施建议

由于尚未出台热学-光学校正法有机碳和元素碳监测系统的统一升温程序,目前各仪器的升温程序并不完全一致,虽然升温程序的差异对环境空气颗粒物中 TC 的影响不大,但对 OC 和 EC 有较大的影响,升温程序的差异会导致 OC 和 EC 测试数据在不同的仪器之间出现差异。建议尽快出台适用于我国环境空气质量的热学-光学校正法环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统分析方法。

由于目前并没有稳定的元素碳标准物质,无法对该系统元素碳测定结果进行直接检验, 本标准通过激光稳定性、三峰测试及样品炉温度偏差等指标,对元素碳进行间接的检验。虽 然目前市面上有一些仪器公司自制的颗粒物"标准膜片",但只是通过采集颗粒物浓度的方 式进行制作,准确度难以衡量,均一性难以保证,且不易储存。希望尽快研制出可溯源的均 一性环境空气颗粒物有机碳、元素碳标准物质,将更有利于仪器的检测和数据的统一。

针对采用热学-光学衰减法原理的环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统,进一步研究相关仪器技术要求和检测方法,形成该原理设备的仪器技术标准,服务管理需求。

本标准规定了环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)的原理与组成、技术要求、性能指标和检测方法。各仪器生产厂商在研发、生产和检验环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)时应严格执行本标准;各检测机构在对该系统进行性能检测时也应严格按照本标准的规定要求进行。

10 参考文献

[1] 申永 2011. 气溶胶碳成分测量中热光透射法和反射法对比研究 [M]. 中国科学院研究 生院.

[2] 王腾骄, 吴建会 2014. 含碳气溶胶采样偏差评估方法研究进展. 环境污染与防治 [J], 36: 76-80.

[3] CHOW J C, WATSON J G, PRITCHETT L C, et al. 1993. The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies. Atmospheric Environment [J], 27A: 1185-1201.

[4] CHOW J C, WATSON J G, CROW D, et al. 2001. Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. Aerosol Science and Technology [J], 34: 23-34.

[5] CHOW J C, WATSON J G, CHEN L W A, et al. 2004. Equivalence of Elemental Carbon by Thermal/Optical Reflectance and Transmittance with Different Temperature Protocols. Environmental Science & Technology [J], 38: 4414-4422.

[6] CHOW J C, WATSON J G, CHEN L W A, et al. 2005. Refining temperature measures in thermal/optical carbon analysis. Atmospheric Chemistry And Physics [J], 5: 2961-2972.

[7] HITZENBERGER R, LARSON S, DILLNER A, et al. 1999. Intercomparison of measurement methods for black carbon aerosols. Atmospheric Environment [J], 33: 2823–2833.

[8] BRINK H T, MAENHAUT W, HITZENBERGER R, et al. 2004. INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. Atmospheric Environment [J], 38: 6507-6519.

[9] 刘巧铃 2010. 在线气溶胶碳质组分 (OCEC) 分析仪的研制 [M]. 北京大学

[10] 吴琳, 冯银厂, 叶文媛, 等. 2010. 大气颗粒物中碳组分测定结果比较:元素分析和热光 反射方法. 环境科学研究 [J]: 1481-1487.

[11] CHEN L W A, CHOW J C, WATSON J G, et al. 2004. Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis. Journal of Aerosol Science [J], 35: 765-780.

[12] RAMANATHAN V, CARMICHAEL G 2008. Global and regional climate changes due to black carbon. Nature Geoscience [J], 1: 221-227.

[13] WATSON A Y, VALBERG P A 2001. Carbon Black and Soot: Two Different Substances. AIHAJ - American Industrial Hygiene Association [J], 62: 218-228.

[14] KIRCHSTETTER T W, NOVAKOV T, HOBBS P V 2004. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. Journal of Geophysical Research - Atmospheres [J], 109: D21208-n/a.

[15] ANDREAE M O, GELENCSER A 2006. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS [J], 6: 3131-3148.

[16] LACK D A, MOOSM LLER H, MCMEEKING G R, et al. 2014. Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties. Analytical and Bioanalytical Chemistry [J], 406: 99-122.

[17] POSCHL U 2003. Aerosol particle analysis: challenges and progress. Analytical and Bioanalytical Chemistry [J], 375: 30-32.

[18] BOUCHER O 2013. Clouds and aerosols Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change ed TF Stocker, D Qin, GK Plattner, M Tignor, SK Allen, J Boschung, A Nauels, Y Xia, V Bex and PM Midgely [M]. Cambridge: Cambridge University Press.

[19] 张小曳 2014. 中国不同区域大气气溶胶化学成分浓度、组成与来源特征. 气象学报 [J]: 1108-1117.

[20] BOND T C, BERGSTROM R W 2006. Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review. Aerosol Science & Technology [J], 40: 27-67.

[21] 屈文军 王亚强 王丹盛 2009. 简评碳气溶胶观测研究中的不确定性. 气候与环境研究 [J].

[22] MACIAS E S, ZWICKER J O, WHITE W H Regional Haze Case Studies in the Southwestern U.S. - II. Source Contributions [C]; City. 1987-1997.

[23] VASCONCELOS L A D P, MACIAS E S, WHITE W H 1994. Aerosol composition as a function of haze and humidity levels in the Southwestern U.S. Atmospheric Environment [J], 28: 3679-3691.

[24] KING S M, ROSENOERN T, SHILLING J E, et al. 2007. Cloud condensation nucleus activity of secondary organic aerosol particles mixed with sulfate. Geophysical Research Letters [J], 34.

[25] SELLEGRI K, LAJ P, DUPUY R, et al. 2003. Size - dependent scavenging efficiencies of multicomponent atmospheric aerosols in clouds. Journal of Geophysical Research: Atmospheres [J], 108.

[26] OSTRO B, CHESTNUT L, VICHIT-VADAKAN N, et al. 1999. The impact of particulate matter on daily mortality in Bangkok, Thailand. Journal of the Air & Waste Management Association [J], 49: 100- 107.

[27] 任丽新, 游荣高, 吕位秀, 等. 1999. 城市大气气溶胶的物理化学特性及其对人体健康的 影响. 气候与环境研究 [J]: 67-73.

[28] STEINFELD J I 1998. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. Environment: Science and Policy for Sustainable Development [J], 40: 26-26.

[29] 赵起越, 李新中 2001. 大气颗粒物中含碳组分的分析技术. 岩矿测试 [J], 20: 208-213.

[30] PETERSON M R, RICHARDS M H 2002. Thermal-optical-transmittance analysis for organic, elemental, carbonate, total carbon, and OCX2 in PM2. 5 by the EPA/NIOSH method [C], Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA; City. 83-81.

[31] 郇宁,曾立民,邵敏,等.2006. 北京市冬季 PM2.5 中碳组分的测量与分析. 北京大学 学报(自然科学版)[J]: 265-270.

[32] WATSON J G, CHOW J C, CHEN L W 2005. Summary of Organic and Elemental Carbon/Black Carbon Analysis Methods and Intercomparisons. Aerosol and Air Quality Resarch.Journal Article [J], 5: 65-102.

[33] TANNER R L, GAFFNEY J S, PHILLIPS M F 1982. Determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol samples by thermal evolution. Analytical chemistry [J], 54: 1627-1630.

[34] HUNTZICKER J, JOHNSON R, SHAH J, et al. 1982. Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method [M], Particulate Carbon. Springer: 79-88.

[35] CHOW J C, WATSON J G, DORAISWAMY P, et al. 2009. Aerosol light absorption, black carbon, and elemental carbon at the Fresno Supersite, California. Atmospheric Research [J], 93: 874-887.

[36] ARNOTT W P, MOOSM LLER H, ROGERS C F, et al. 1999. Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosol: instrument description. Atmospheric Environment [J], 33: 2845-2852.

[37] LAVANCHY V, G GGELER H, NYEKI S, et al. 1999. Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch. Atmospheric Environment [J], 33: 2759-2769.

[38] KIRCHSTETTER T W, NOVAKOV T 2007. Controlled generation of black carbon particles from a diffusion flame and applications in evaluating black carbon measurement methods. Atmospheric Environment [J], 41: 1874-1888.

[39] LAROSA L E, BUCKLEY T J, WALLACE L A 2002. Real-time indoor and outdoor measurements of black carbon in an occupied house: an examination of sources. Journal of the Air & Waste Management Association [J], 52: 41-49.

[40] YANG H, YU J Z 2002. Uncertainties in charring correction in the analysis of elemental and organic carbon in atmospheric particles by thermal/optical methods. Environmental Science & Technology [J], 36: 5199-5204.

[41] TURPIN B J, CARY R A, HUNTZICKER J J 1990. An In Situ, Time-Resolved Analyzer for Aerosol Organic and Elemental Carbon. Aerosol Science and Technology [J], 12: 161-171.

[42] SCHMID H, LASKUS L, ABRAHAM H J, et al. 2001. Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. Atmospheric Environment [J], 35: 2111-2121.

[43] 郇宁, 曾立民, 邵敏 2005. 气溶胶中有机碳及元素碳分析方法进展. 北京大学学报 (自 然科学版) [J], 41: 957-964.

[44] PETZOLD A, SCHLOESSER H, SHERIDAN P J, et al. 2005. Evaluation of Multiangle Absorption Photometry for Measuring Aerosol Light Absorption. Aerosol Science & Technology [J], volume 39: 40-51. [45] SCHAUER J J, MADER B T, DEMINTER J T, et al. 2003. ACE-Asia Intercomparison of a Thermal Optical Method for the Determination of Particle-Phase Organic and Elemental Carbon. Environmental Science & Technology [J], 37: 993-1001.

[46] BIRCH M E, CARY R A 1996. Elemental carbon-based method for occupational monitoring of particulate diesel exhaust: methodology and exposure issues. Analyst [J], 121: 1183-1190.

[47] MADER B T, FLAGAN R C, SEINFELD J H 2001. Sampling atmospheric carbonaceous aerosols using a particle trap impactor/denuder sampler. Environmental Science & Technology [J], 35: 4857-4867.

[48] SHARMA S, BROOK J, CACHIER H, et al. 2002. Light absorption and thermal measurements of black carbon in different regions of Canada. Journal of Geophysical Research: Atmospheres [J], 107.

[49] LIM H J, TURPIN B J, EDGERTON E, et al. 2003. Semicontinuous aerosol carbon measurements: Comparison of Atlanta Supersite measurements. Journal of Geophysical Research: Atmospheres [J], 108.

[50] NOVAKOV T 1982. Soot in the atmosphere, Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle GT Wolff, RL Klimish, 19–41 [M]. Plenum, New York.

[51] ELLIS E, NOVAKOV T, ZELDIN M 1984. Thermal characterization of organic aerosols. Science of the Total Environment [J], 36: 261-270.

[52] O'REILLY C A 1978. The intentional distortion of information in organizational communication: A laboratory and field investigation. Human Relations [J], 31: 173-193.

[53] KARANASIOU A, DIAPOULI E, CAVALLI F, et al. 2011. On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols. Atmospheric Measurement Techniques [J], 4: 2409-2419.

[54]中国气象局. 大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法: QX/T 70-2007 [S]. 北京: 气象出版社, 2007.

[55]中国气象局. 大气气溶胶碳组分膜采样分析规范: QX/T 508-2019 [S]. 北京: 气象出版社, 2019.

[56]生态环境部.环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中有机碳和元素碳联系自动监测系统技术规范:HJ 1327-2023 [S].北京:中国环境出版集团出版社, 2023.

[57]生态环境部.环境空气颗粒物(PM10和PM2.5)连续自动监测系统技术要求及检测方法:HJ 653-2021 [S].北京:中国环境出版集团出版社,2021.

[58]环境保护部.环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求 及检测方法:HJ 654-2013 [S].北京:中国环境科学出版社, 2013.

[59]Pavel Mikuska, et.al. 2011. Annular diffusion denuder for simultaneous removal of gaseous organic compounds and air oxidants during sampling of carbonaceous aerosols [J], 714: 68-75.

附件

# 方法验证报告

# 方法名称: 环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 有机碳和元素 碳自动监测系统 (热学-光学校正法) 技术要求及检测方法

项目承担单位:	中国环境监测总站									
验证单位:										
项目负责人及职称:		张杨(高级工程师)								
通讯地址及电话:	北京市朝阳区安外大羊坊八号院乙 电话: 010-84943139									
报告编写人及职称:										
报告日期:	2022	年	8	月	15	日				

58

#### 1 验证测试依据

《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)技术要求及检测方法》。

#### 2 验证测试时间及地点

2021年~2022年,编制组选取了目前国内外使用较为广泛的热学-光学校正法环境空气 颗粒物有机碳和元素碳自动监测系统共8个型号(每个型号2台样机),在北京市昌平区兴 寿镇中国环境监测总站适用性检测基地开展性能指标验证测试。

#### 3 验证测试方法

选取 8 个型号环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法),对《环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)技术要求及检测方法》 "6 性能指标"中 TC 检出限等 18 项指标开展性能检测,具体步骤如下:

(1)保证验证测试地点工作条件和仪器外观、工作条件、安全情况、功能情况满足征求意见稿 "5 技术要求"的相关规定。

(2)按照标准文本"7检测方法"中各项指标的检测方法开展测试,以仪器每个检测 周期自动记录的最终结果作为每次测试的测定值,并按检测方法中的公式计算每台仪器每项 性能指标的检测结果。每项性能指标检测期间,若某台仪器出现故障无法继续完成测试,则 终止该台仪器的测试。

#### 4 验证仪器基本情况

本标准验证测试共选取了目前国内外使用较为广泛的 8 个型号 (每个型号 2 台样机)热 学-光学校正法环境空气颗粒物有机碳和元素碳自动监测系统。选择验证测试的仪器的原则 为: (1)基本能够覆盖目前国内外主流环境空气颗粒物热学-光学校正法有机碳和元素碳自 动监测系统; (2)仪器满足本标准中系统组成与原理、技术要求等基本要求; (3)生产厂 家能够配合完成验证测试工作。

#### 5 仪器验证数据汇总

环境空气颗粒物热学-光学校正法有机碳和元素碳自动监测系统验证数据汇总表见附表。

技术要求及检测方法指标验证数据汇总
(热学-光学校正法)
环境空气颗粒物有机碳和元素碳自动监测系统(
<b>쭷</b> 表

											1	1				1	1	1		
冬	逬	~	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	-	<u> </u>	-	<u> </u>	<u> </u>	~	3台超出	<u> </u>	~	~	<u> </u>	<u> </u>	1台超出		
i] H	仪器 H-2	0.04	0.07	0.2	3.1%	0.5%	1.011	-0.3	666.0	0.05	-0.4	1.0	-0.3	~	-0.7%	0.4%	0.7%	1.4%		
公言	仪器 H-1	0.5	0.04	0.2	2.7%	-1.3%	0.993	< 0.01	1.000	-0.04	1.0	-1.6	0.5	~	0.5%	0.4%	0.5%	2.6%		
公司 G	仪器 G-2	0.2	0.03	1.1	2.8%	-3.0%	0.974	0.3	1.000	-0.05	0.2	0.8	0.3	/	-0.1%	0.2%	0.5%	-2.7%		
	仪器 G-1	0.8	0.05	1.6	0.8%	-2.0%	0.999	0.2	1.000	0.11	0.3	0.6	-0.8	/	-0.4%	0.2%	0.3%	2.6%		
F 仪器	仪器 F-2	/	0.01	/	/	/	1.025	-0.04	1.000	-0.05	0.3	-1.3	~	/	-0.3%	0.6%	0.3%	-0.7%		
公司	仪器 F-1	/	< 0.01	/	~	~	0.968	0.7	1.000	0.04	-0.4	-4.1	~	/	0.1%	0.4%	0.1%	-7.1%		
] E	仪器 E-2	0.6	0.08	1.1	1.2%	2.4%	1.001	0.2	1.000	0.02	-0.2	0.4	1.0	/	0.2%	0.3%	0.1%	1.6%		
公司	仪器 E-1	0.7	0.09	0.7	0.7%	1.1%	1.009	0.1	1.000	0.03	0.2	0.5	1.4	-0.3	0.3%	0.4%	0.3%	-2.0%		
D	仪器 D-2	/	0.04	~	~	~	1.010	-0.5	1.000	-0.09	0.6	9.9	~	/	1.5%	0.6%	1.3%	2.7%		
公司	仪器 D-1	/	0.03	~	~	~	1.002	< 0.01	1.000	-0.03	-1.0	-2.7	~	/	1.7%	0.5%	1.5%	1.0%		
c	仪器 C-2	0.6	0.13	0.7	2.2%	1.3%	066.0	0.2	1.000	-0.07	-0.1	0.9	-0.4	/	-0.4%	0.2%	0.4%	-1.0%		
公司	仪器 C-1	0.5	0.14	0.7	2.2%	-0.3%	0.995	0.03	1.000	-0.12	-0.2	0.6	-0.6	0.1	0.8%	0.2%	0.8%	-2.1%		
В	仪器 B-2	0.5	0.14	1.2	2.1%	-0.4%	0.975	0.2	1.000	0.07	-0.4	0.7	-0.4	~	-0.2%	0.4%	0.5%	1.9%		
公司	仪器 B-1	0.4	0.13	1.0	2.0%	-1.9%	0.987	0.01	666.0	-0.05	-0.2	0.4	-0.5	/	-0.2%	0.3%	0.4%	-0.8%		
A	仪器 A-2	/	0.07	/	~	~	0.995	0.3	1.000	-0.02	0.3	1.3	~	/	0.1%	0.5%	0.3%	3.9%		
公司	仪器 A-1	/	0.06	~	~	~	0.990	0.5	1.000	-0.03	-0.9	1.2	~	0.4	-0.1%	0.6%	0.3%	1.5%		
本标准	限值	1≥	≪0.3	≈2	≤5%	$\pm 5\%$	$1\pm0.05$	1+1	≥0.995	$\pm 0.5$	1  -	+2	+2	+	$\pm 5\%$	≪2%	土2%	±5%		
車	赵	µg/m <sup>3</sup>	рц	µg/m³	~	~	~	рц	~	вщ	gu	b B B	°c	kPa		~	~	~		
[       	则项目	检出限	<b>署空白</b>	充空白	密度	确度	斜率	截距	相关系 数 (r)	零点	20%量 程	80%量 程	则量示值 吴差	玉测量示 误差	平均流 量偏差	流量 本 で 新 作 御	平均流 量示值 误差	玉影响		
检测		TC	TC 公開		仪晶	系约	精	正利	47	这件	度		24	u 漂移	温度》	大气1		流量测	」 近	电压

後	注	/	/	/	/	1型号超出	<ul><li>●型号超出</li></ul>	/	/	1台超出	/	
公司 H	仪器 H-2	0.2	1.2%	2.0%	-2.1%	%	%6.	9%6	0.03	-2.3	> 99.9%	
	仪器 H-1	0.1	1.8%	2.3%	-3.9%	7.3	15.9	7.7	-0.1	-2.9	> 99.9%	
G	仪器 G-2	0.03	1.1%	0.6%	-1.9%	%	3%	%	-0.1	0.7	> 99.9%	
公	仪器 G-1	0.04	0.7%	1.0%	-3.3%	4.5	10.	4.8	-0.1	0.8	> 99.9%	
i] F	仪器 F-2	0.1	0.3%	6.1%	~	2%	%6	5%	0.1	2.0	%0.66	
公司	仪器 F-1	0.2	0.8%	0.7%	/	15.	20.	10.	-0.1	1.9	%0.66	
ij E	仪器 E-2	0.01	0.3%	0.8%	-3.8%	%	%	8%	0.04	-0.6	< 99.9%	
公司	仪器 E-1	0.01	0.1%	1.0%	-5.3%	6.1	20.	5.8	0.02	0.9	> 99.9%	
] D	仪器 D-2	0.2	0.9%	4.1%	~	3%	8%	10.9%	-0.2	-5.5	97.4%	
公司	仪器 D-1	0.03	1.0%	4.1%	~	12.7	42.3		-0.1	2.2	97.4%	
] c	仪器 C-2	0.01	0.7%	1.5%	-5.0%	%	%0	%	-0.2	0.0	> 99.9%	
公	仪器 C-1	0.02	0.6%	3.1%	-6.2%	6.9	14.	6.7	-0.1	1.0	> 99.9%	
ij B	仪器 B-2	0.1	0.4%	1.8%	-3.5%	%	%	%	-0.1	-0.4	> 99.9%	
公	仪器 B-1	-0.1	0.2%	1.8%	-3.0%	3.6	6.3	3.6	0.1	-0.5	> 99.9%	
j A	仪器 A-2	0.3	0.2%	5.1%	-0.5%	9%(	%	7.2%	-0.04	1.6	96.7%	
公	仪器 A-1	0.2	0.4%	4.8%	-6.1%	8.5	6.4		0.1	-1.4	96.5%	
本标准限值		+1	<i>≰5</i> %	≤10%	$\pm 10\%$	≪15%	≰20%	<b>≤</b> 15%		+1	≫96%	
单位		μg/°C	~	~	~		~	~	вщ	<u>8</u>	~	<b>尾相关测试</b>
顶目		高 高 高 成 論 の CC		oc	EC	TC	零点	80%量 程	数据率	"广为未开展		
3	極後	环境汕	11	激光	样品头	<del>ال</del> ا	-			<sup>p</sup> <定 で で で で で で	有效	注: