《环境空气 颗粒物 (PM₁₀和 PM_{2.5}) 中有机碳和元素 碳的测定 热光分析法》 (征求意见稿)

编制说明

《环境空气 颗粒物 (PM10 和 PM2.5) 中有机碳和元素碳的测定 热光

分析法》标准编制组

二〇二五年五月

项目名称:环境空气 颗粒物 $(PM_{10} \rightarrow PM_{2.5})$ 中有机碳和元素碳的

测定 热光分析法

项目统一编号: 2017-8

承担单位:中国环境科学研究院、北京市生态环境监测中心

编制组主要成员:白志鹏、安欣欣、王静、杨文、耿春梅、王歆华、

赵雪艳、杨柳、王小菊、王婉、王琴

中国环境监测总站技术管理负责人: 赵淑莉

环境标准研究所技术管理负责人: 雷晶

生态环境监测司项目负责人: 仇鹏

1	项目	背景	1
	1.1	任务来源	1
	1.2	工作过程	1
2	标准	制订的必要性分析	3
	2.1	有机碳和元素碳的来源和环境影响	3
	2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要	4
	2.3	我国现行标准的实施情况和存在问题	5
3	国内	外分析方法研究和仪器介绍	6
	3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	6
	3.2	国外热光分析方法标准介绍	. 11
	3.3	国内热光分析方法和仪器介绍	. 16
4	标准	制订的基本原则和技术路线	. 18
	4.1	标准制订的基本原则	. 18
	4.2	标准制订的技术路线	. 18
5	方法	研究报告	19
	5.1	方法研究的目标	. 19
	5.2	术语和定义	20
	5.3	方法原理及升温程序优化研究	. 20
	5.4	干扰和消除	36
	5.5	试剂和材料	37
	5.6	仪器和设备	39
	5.7	样品	39
	5.8	分析步骤	40
	5.9	结果计算与表示	40
	5.10)准确度	41
	5.11	□ 质量保证和质量控制	41
	5.12	2 注意事项	45
6	方法	比对	.46
	6.1	方法比对方案	47
	6.2	方法比对过程及结论	. 48
7	方法	验证	.52
	7.1	方法验证方案	52
	7.2	方法验证过程及结论	. 55
8	与开	题报告的差异说明	. 58
9	标准	征求意见稿审查情况	. 58
1()标/		58
× 1			~ ~ ~

11	标准征求意见情况(送审稿增加内容)	
12	标准技术审查情况(报批稿增加内容)	
13	标准行政审查情况(发布稿增加内容)	
14	参考文献	
附	件一 方法验证报告	

《环境空气 颗粒物 $(PM_{10} n PM_{2.5})$ 中有机碳和元素碳的

测定 热光分析法 (征求意见稿)》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2017 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办科技函(2017) 413 号),按照《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,完成《环境空气 颗粒物中有机碳和元素碳的测定 热光分析法》(项目统一编号:2017-8) 的制订任务及相关技术性工作。由中国环境科学研究院承担制订工作,北京市生态环境监测 中心作为协作单位参与工作。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制组

2017年接到国家生态环境部环境监测司下达的标准制订任务后,中国环境科学研究院 联合北京市生态环境监测中心,成立了由环境科学、环境工程、环境监测、化学、机电一体 化技术和机构学等专业领域研究人员组成的编制小组。

(2) 查阅国内外相关标准和文献资料

2017年~2018年编制组跟踪查阅国内外有关有机碳和元素碳分析的方法、标准(美国、欧洲、法国及国内)和相关文献,认真分析研究各个方法的异同和依据,梳理总结热光分析 法不同升温程序和光学校正的差异和特点。研究国内相关环保工作的需求和现行环保标准实 施过程中存在的问题,确定标准制订的技术内容。

(3) 确定研究方法和技术路线

2018 年~2019 年编制组在跟踪调研的基础上拟定标准制订的基本原则、方法和技术依据,确定标准的各项技术指标和实验方法,确定需要解决的主要问题,制定标准制订的技术路线。 2017 年 6 月-10 月,开展多次条件实验,初步探讨各种技术指标,包括:1)滤膜的选择和 烘烤温度和时间;2)空白石英纤维滤膜的 TC 本底值;3)满足仪器分析要求的滤膜单位面 积载尘量范围。撰写标准草案和开题报告。

(4) 召开开题论证会

2018 年 3 月 22 日,生态环境部环境标准研究所在北京组织召开了《环境空气颗粒物中 有机碳和元素碳的测定 热光分析法》开题论证会,有关专家对本标准开题报告的技术路线 和编制内容进行了质询、讨论。提出以下意见和建议:

① 进一步明确本标准的适用范围;

② 在标准编制过程中着重关注原理和方法;

③ 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2010)和《环境保护标准 编制出版技术指南》(HJ 565—2010)对标准文本进行编辑性修改。

1

2018年4月-6月,对开题报告和标准草案进行修改完善,提交上报至生态环境部环境 标准研究所,完成开题。

(5) 开展测试实验

编制组分两个阶段开展测试实验:

阶段 1:2019 年 1 月-9 月,编制组开展测试实验,所用仪器为 DRI2001A,实验内容包括:1)滤膜选择和烘烤时长、烘烤温度实验;2)碳酸盐碳出峰位置表征和加酸实验;3) 仪器温度校准实验;4) 仪器升温程序实验(直接升温和逐步升温)。

阶段 2: 2020 年 3 月-6 月,进一步完善实验方案,涉及修改升温程序,增加滤膜数量, 增加分析仪器种类等。即在多个实验室,使用手工和自动碳分析仪器(DRI2015, Sunset M5L 和 Sunset M4)开展测试实验。

2019-2020两年间,共测试滤膜样品 1000 余次,分析历史滤膜 2000 余张,根据碳组分数据分析结果总结得出新的升温程序和光学校正方法(本标准命名为 COTP)。

(6) 开展比对实验

编制组分两个阶段开展比对实验:

阶段 1: 2018 年 7 月-2019 年, 开展原程序(IMPROVE_A 和 NIOSH870)的比对实验, 获得的有效滤膜样品(历史滤膜和新采样滤膜)在北京市生态环境监测中心、天津师范大学、 中国环境科学研究院、中国计量科学研究院和黑龙江省环境监测中心站,利用 DRI2001A, DRI2015, Sunset M5L 和 Sunset M4 碳分析仪进行测试,其中自动监测仪器(Sunset M4)同 期采样,分析结果参与比对。

阶段 2: 2020 年 5 月-6 月,开展新程序的比对实验,获得的有效滤膜样品(历史滤膜和新采样滤膜)在北京市生态环境监测中心、中国环境科学研究院、中国计量科学研究院、河北正态环境检测有限公司和国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司,利用DRI2001A,DRI2015,Sunset M5L 和 Sunset M4 碳分析仪进行测试,其中自动监测仪器(Sunset M4) 同期采样,分析结果参与比对。

2018-2020年间,在不同单位不同碳分析仪之间共开展 500 余次比对实验。

(7) 开展方法验证实验

编制组分两个阶段开展方法验证实验:

阶段 1: 2020 年 7 月-8 月,在选择的 7 个验证单位利用实验测试后优化的升温程序和 光学校正方法(新程序 COTP),测试方法检出限、精密度和正确度,并出具方法验证报告。

阶段 2:2021 年 4 月 1 日新版《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020) 正式实施。按照监测司要求,本标准需要按照 HJ168—2020 进行修改。故编制组在 2021 年 6 月开展方法验证的补充实验,主要是补做加标回收实验和标准曲线中间点浓度实验。考虑 到样品滤膜需要均匀分配,只能选择其中的 5 个验证单位开展实验,补充正确度数据,并重 新出具方法验证报告。

(8) 修改并提交征求意见稿

2020年9月,完成征求意见稿和编制说明。2020年9月-11月期间,编制组内多次修改 讨论,并请两位行内专家把关提意见。2020年12月1日提交征求意见稿和编制说明。

2021年4月接到监测司通知,按照HJ168—2020对标准文本和编制说明进行修改,并

补做验证实验。2021年9月30日再次提交征求意见稿和编制说明。

2022年6月-2023年1月,根据函审专家意见修改征求意见稿。2023年1月17日第三次提交征求意见稿和编制说明。

2024年7月29日, 第四次提交征求意见稿和编制说明。

2024年12月3日收到三位函审专家意见,对文本和编制说明继续修改,2025年2月14日提交修改稿。

(9) 召开征求意见稿技术审查会

2025 年 4 月 25 日,中国环境监测总站在北京组织召开了《环境空气颗粒物中有机碳和 元素碳的测定 热光分析法》征求意见稿技术审查会。有关专家对标准文本、标准主要技术 内容和方法验证报告等进行了质询、讨论。提出以下意见和建议:

① 建议标准名称修改为环境空气颗粒物 (PM₁₀和 PM_{2.5}) 中有机碳和元素碳的测定 热光分析法;

② 进一步完善编制说明中样品保存时间和方法检出限的确定依据;

③ 进一步完善标准文本中的术语和定义、方法原理、分析步骤、质量保证和质量控制 等的部分文字表述;

④ 按照 HJ 168—2020 和 HJ 565—2010 的规定对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2025 年 5 月,按照专家组提出的意见,编制组对标准文本和编制说明内容进行了详细的修改。

2 标准制订的必要性分析

2.1 有机碳和元素碳的来源和环境影响

2.1.1 有机碳和元素碳的来源

含碳组分是环境空气颗粒物中的重要组分,在 PM_{2.5}中占比一般在 20%~90%之间,包 括有机碳(organic carbon, OC)、元素碳(elemental carbon, EC)和碳酸盐碳(carbonate carbon, CC)^[1-3]。CC 在颗粒物中占 TC 的比例通常小于 5%^[4],且部分碳酸盐或碳酸氢盐组分会在 OC/EC 测量过程中分解产生少量 CO₂/CO 逸出,若没有特别要求一般不专门测量。故环境 空气颗粒物中多报出 OC 和 EC 组分。

OC 指颗粒物中烃、烃的衍生物、多功能团和高分子化合物等有机物中的碳组分,包括 一次有机碳(Primary organic carbon, OC_{pri})和二次有机碳(Secondary organic carbon, OC_{sec})。 OC_{pri}是由源直接排放/释放的,不经过化学反应,主要是由富含碳的燃料在低温条件下的燃 烧过程(如化石燃料燃烧、生物质燃烧)排放、非燃烧过程(主要指生物体、植物残片、土 壤形成腐殖质等过程)释放形成; OC_{sec}则是气态有机污染物(如碳氢化合物等)通过光化 学反应等途径形成的含碳产物。

EC 指颗粒物中高聚合的,在 400℃以下很难被氧化,在常温下表现出惰性、憎水性、 不溶于任何有机溶剂的碳组分。EC 主要来源于一次排放,来源分为自然源和人为源。自然 源主要指自然界的生物质燃烧;人为源主要指来自人为燃烧过程,如人类工、农业活动过程 中煤或木材等生物质的不完全燃烧,交通运输中机动车的汽油、柴油不完全燃烧等,EC 大 部分主要是人为源产生,通常被认为是人为污染影响程度的示踪物^[5]。

2.1.2 有机碳和元素碳的环境、气候和健康影响

气溶胶光吸收和光散射之和称为消光,较低湿度下大气颗粒物消光对降低大气能见度贡献可达 90%甚至 95%以上。大气颗粒物可以直接和间接影响气候,通过对太阳辐射的吸收和散射,分别有降温和升温作用。

OC 可以直接或间接地影响地球辐射平衡: OC 气溶胶会降低大气的能见度(有光散射作用); OC 能吸收硫酸盐和硝酸盐而改变吸湿特征,增加大气中云凝结核(CCN)数目; OC 和 EC 混合后, EC 的吸光效应得到了增强;有机硝酸盐等有机碳化合物、棕碳等也有吸光性^[1]。EC 与 CO₂、CH₄等温室气体类似,通过吸收地球向外辐射的长波辐射导致温室效应,进而使全球增温。EC 已成为仅次于二氧化碳引起全球增温的另一重要组分^[6]。美国 EPA 发布的 ISA for PM 2019 版中也给出 EC (也称 BC)是环境空气颗粒物中最主要的吸光物质。

OC 中含有的多氯联苯、多环芳烃和多氯代二苯并二噁英等有毒有害成分,具有潜在的 致畸、致突变、致癌性,具有明确的人类健康风险。EC 表面具有很好的吸附活性,有利于 大气化学反应,其吸附的有毒、有害物质经呼吸系统进入人体,对人体健康产生危害^[7,8]。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

大气污染与防治已经越来越受到国家的重视,以 PM2.5和 O3 为主的复合污染态势依然 严重,且污染成因复杂。进入大气环境的各类污染物,在阳光的照射下会发生复杂大气光化 学反应,在静稳天气、逆温层等不利气象条件下,污染物难以扩散并持续累积,最终引发区 域性大气污染事件。地形地貌、气象气候等因素是大气污染的重要影响因素;聚集度较高、 排放强度较大的各类源产生的二氧化硫、氮氧化物、VOCs、NH3、沙/粉尘和细颗粒物等都 是造成大气污染的主要原因。

2013年国务院发布了《大气污染防治行动计划》(国发〔2013〕37号,简称"大气国十 条")的通知,标志着治理雾霾已成为我国治理环境问题的重点工作之一。"十三五"期间我 国建立了大气颗粒物组分监测网,从此开始了 PM2.5 化学组分的监测工作。2014 年起我国主 要城市逐步开展了 PM25来源解析工作,各地以手工监测为主,开展水溶性离子、碳质组分、 元素组分、多种有机物单体等的测试,获得当地 PM25组分特征。2016 年原环境保护部下发 了《2016年京津冀及周边区域颗粒物组分监测网手工监测方案》和《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>的通知》(环办监测函〔2016) 1942 号),于当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 年到 2018 年,京津冀及周边大气颗粒物组分连续自动监测网系统建成后可覆盖京津冀及周 边区域共 31 个城市合计 38 个点位。2018 年国务院发布《关于印发打赢蓝天保卫战三年行 动计划的通知》(国发〔2018〕22 号〕,要求在京津冀及周边、汾渭平原等重点区域开展 颗粒物组分监测, 实现细颗粒物和臭氧协同控制的目标。 生态环境部于 2019 年和 2020 年下 发《关于印发<2019年国家大气颗粒物组分监测方案>的通知》(环办监测函〔2019〕324 号)、《关于印发<2020年国家大气颗粒物组分监测方案 >的通知》(环办监测函〔2019〕 899 号),文件要求大气颗粒物组分监测范围包括京津冀及周边、汾渭平原、长三角、长江 中游城市群、成渝、东北、西北、粤闽及其他具备条件的区域,涉及的区域逐渐扩大,也说

4

明党中央国务院对大气污染防治工作的高度重视。2023年国务院发布《空气质量持续改善行动计划》(国发〔2018〕22号〕的通知,坚持稳中求进工作总基调,协同推进降碳、减污、扩绿、增长,以改善空气质量为核心,以减少重污染天气和解决人民群众身边的突出大气环境问题为重点,以降低细颗粒物(PM_{2.5})浓度为主线,大力推动氮氧化物和 VOCs 减排。可看出大气污染防治的重点已从颗粒物向臭氧转变,更注重细颗粒物与臭氧协同监测工作。

我国关于颗粒物和气体的标准很早就有:《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)对环 境空气中的主要污染物(SO₂、NO₂、CO、O₃、PM₁₀、PM_{2.5}、TSP、NO_x、Pb 和 BaP)的限 值进行了规定,并给出了相应的手工和自动分析方法。2016年生态环境部发布了环境空气 颗粒物中水溶性阴阳离子的监测分析方法标准,分别是《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子 (Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的测定 离子色谱法》(HJ 800-2016)和《环境空气 颗 粒物中水溶性阴离子(F⁻、Cl⁻、Br、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄²⁻、SO₃⁻²和 SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》 (HJ 799—2016)。2017年生态环境部发布了环境空气颗粒物中无机元素的监测分析方法 标准,分别有《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 830—2017)和《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 829—2017)。2023年生态环境部发布了无机元素、水溶性离子和有机碳元素碳的连续自动 监测技术规范,标准号分别为 HJ 1329—2023, HJ 1328—2023和 HJ 1327—2023。可见,环 境空气颗粒物中的三大组分之无机元素和水溶性离子都有配套的手工和自动监测方法规范, 但是对于三大组分之一的碳组分的测定标准还不完善。

碳分析的方法复杂多样(热学法、光学法、热光分析法),升温程序(IMPROVE、NOISH 及衍生程序)和光学校正(反射法和透射法)方法也多种多样,各个方法都有其应用的场景 和案例,各有优劣和不确定之处,导致目前国际上没有一个统一公认的参考或者标准方法。 鉴于国内"十三五"、"十四五"以来开展大规模、大范围颗粒物碳组分分析工作,涉及到环保 系统、科研院所、大专院校、气象部门等。目前我国在用的各类空气颗粒物碳分析仪达到百 余台,每年开展颗粒物碳组分分析上万件到数万件,不同的测定方法导致同一样品分析结果 都有差异,直接影响到数据分析如时空 OC/EC 数据对比,影响到数据结果在环境空气质量 管理、气候效应、健康效应等领域的应用。因此国内急需规定一种碳分析的标准方法,通过 方法上的统一,提高数据可比性和结果的可靠性。

2.3 我国现行标准的实施情况和存在问题

除本标准外,我国已发布的颗粒物碳分析相关标准/规范/指南有6项,具体说明如下:

2.3.1 气象行业标准 2 项

QX/T 70—2007^[9]是中国气象局 2007 年发布并开始实施的有机碳和元素碳热光分析法标准。对热光分析法的原理、技术指标、质量控制、仪器维护和数据记录分析做了介绍。QX/T 508—2019^[10]是 2006 年列入中国气象局《2006 年气象行业标准项目计划》(气发〔2006〕78 号)的标准项目,2019 年 9 月 30 日发布,2020 年 1 月 1 日起实施。该标准增加了滤膜采样的介绍,对分析步骤、仪器校准、质量保证和质量控制,以及结果表示等都有详细规定,具有较强的可操作性。

2.3.2 生态环境部标准1项

中国环境监测总站牵头编写的《环境空气颗粒物(PM_{2.5})中有机碳和元素碳连续自动 监测技术规范》(HJ 1327—2023)^[11],于 2023 年 12 月 5 日发布,2024 年 7 月 1 日实施。 该标准规定了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。是针对在线监测环境空气颗粒物中碳组分的标准,与 QX/T 508—2019 共同起到了互补 作用,具有较强的可操作性。

2.3.3 中国环境监测总站发布的三个技术文件

中国环境监测总站根据业务需要组织制定了系列大气颗粒物组分监测技术规范,其中涉及 OCEC 手工和在线监测指标要求的相关文件有:《大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规定(第一版)》(2019 年 5 月),《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》(2020 年 5 月),《国家大气颗粒物组分网手工监测作业指导书(第一版)》(总站气字[2021]49 号)。该三文件是在现有仪器和标准的基础上,结合实际操作情况,针对操作步骤、质控方法和技术指标等进行规定。

2.3.4 本标准的工作重心

对现行标准的实施情况进行总结后发现国内的标准/规范对操作规程、质控手段均有较 为详细的规定,具备很好的可操作性。但现有标准/规范均未对热光分析方法升温程序的选 用做出明确规定,不同升温程序和光学校正方法的差异使用会导致仪器间数据的可比性降低, 不利于短期和长期监测数据的深入分析研究。本标准在深入分析国内相关标准/规范的基础 上,工作重心放在如何统一升温程序和光学校正方法,提高碳分析仪器间测定 OC、EC 结 果的可比性和数据的可靠性,以进一步解决热光分析方法存在的问题。

3 国内外分析方法和仪器介绍

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 碳组分测量方法介绍

20世纪70年代,美国科学家就环境空气颗粒物中含碳组分的分析开始展开研究^[12],80年代初该工作得到国际上的广泛重视。由于EC在结构、光学以及热学性质上和某几种高聚合性(包括高聚合OC)有机物不易区分,导致EC和OC中的高聚合部分在挥发性以及对光的吸收作用过程没有明显分割点。在分析OC、EC过程中,不同仪器和分析方法给出的分割点差异显著,可比性较差。因此,如何可靠测量OC、EC的浓度值一直是大气科学研究的难点和待完善解决的问题。采集到滤膜上的颗粒物中碳组分的测试方法有很多,概括起来分为热学法(Thermal Method)、光学法(Optical Method)和热光分析法(Thermal-Optical Method)。

(1) 热学法

热学法即通过加热颗粒物样品滤膜,通过测量燃烧氧化后的 CO2 的量,来计算从颗粒

物中析出的碳含量,即碳的直接测量方法。热学法中比较常见的有法国的两步法(France Two-Step)和德国的 VDI(Verein Deutscher Ingenieure)方法。

两步法由法国气候与环境科学实验室的 H. Cachier 等学者于 80 年代末提出^[13]。在两步 法中,首先将采集了颗粒物的滤膜分为两部分,其中一部分滤膜在纯氧环境中首先于 340 ℃ 加热两个小时以测定 OC,然后于 1000 ℃加热约 10 min 以测定 EC 和 CC 之和(第一步); 另一部分滤膜在纯氧环境中首先于 460 ℃加热一个小时以去除 OC 和 EC,再于 1000 ℃加热 以测定 CC (第二步)。两步法中的第二步实际上是为了消除 CC 对 EC 测定的影响。针对 CC 的问题,Lavanchy et al^[14]将两步法中 EC 的测定温度从 1000℃降低到 650℃以达到避免 碳酸盐分解的目的,从而简化了两步法。

德国的 VDI 方法分为 VDI-1 和 VDI-2 两种^[15,16]。VDI-1 方法中,也是将采集了颗粒物的滤膜分为两部分,第一部分滤膜用于测定总碳(TC);另一部分滤膜在室温下用等体积混合的甲苯和 2-丙醇萃取 24 小时以去除部分 OC(这部分 OC 被定义为可萃取 OC), 萃取之后的滤膜首先在纯氮环境下干燥;然后在纯氮环境中于 200 ℃加热 1 min、再于 500 ℃ 加热 7 min,以测定不可萃取 OC;最后在纯氧环境中于 650 ℃加热以测定 EC。TC 与 EC 之 差即 OC。VDI-1 方法的一个显著特点是 OC 被分为可萃取和不可萃取两部分。VDI-2 方法 则相对简单,滤膜首先在惰性环境中通过两阶段升温被加热到 620 ℃以测定 OC,然后在氧 化性环境中被加热到 700 ℃以测定 EC。

(2) 光学法

采集的颗粒物样品滤膜一般呈灰色至黑色,这主要是由于颗粒物中存在 EC (或叫 BC), 负载的 EC/BC 越多,滤膜颜色越深。而 EC/BC 具有吸光性,故可以通过光学方法对 EC/BC 进行测定^[17]。

美国 Magee 科技公司的黑碳仪 (Aethalometer) 可测量收集到滤膜上的颗粒物的吸光率, 认为单位面积膜上 BC 的沉积量 m_{BC} 与光学衰减量 ATN 呈线性关系。

美国 DRI(Desert Research Institute)的声学共鸣器(Photoacoustic Analyzer, PA)可现 场测量大气的吸光率。因 BC 具有强烈的吸收作用,气溶胶会因此吸光并产生热,并迅速地 传递给周围空气,空气热膨胀后压力增大,PA 可以把变化的声压信号通过麦克放大传出,可以通过声压值来获知 BC 的量。

Thermo 公司的 5021 型多角度吸收光度计(Multi Angel Absorption Photometer, MAAP)则 是通过同时测量采集到玻璃纤维滤膜上的 BC 对光的吸收和散射,通过校正系数的折算获得 气溶胶中 BC 含量的连续数据。

(3) 热光分析法

大量研究都已表明部分 OC 也具有吸光性,与 BC/EC 结合后,由于成分、粒径、内混和外混的变化,光学性质会更复杂。另外,OC 在热法加热过程中会焦化裂解,形成裂解有机碳 (Pyrolyzed Organic Carbon, POC),POC 的吸光性和热稳定性都与 EC 接近。若不进行修正,POC 会被误划分为 EC。因此,POC 是影响 OC、EC 准确分割的一个主要因素。 热光分析法是通过采用发射特定波长的光,测量样品滤膜在升温加热过程中由于裂解导致的反射光强或透射光强的变化,从而确定 OC 和 EC 的分割点,通过减去 POC,得出校正后的 EC^[18-21]。 当前研究表明热光分析法的建立需要基于两点假设:1)由 OC 裂解炭化而来的 EC 要 先于原有的 EC 发生氧化分解;2)由 OC 炭化产生的 EC 与原有的 EC 具有相同的光吸收系 数。两点假设的提出,是为了保证光学校正的裂解碳(optical pyrolyzed carbon, OPC,本标 准涉及到光学方法确定的 POC,因此用 OPC 表述)全部是 OC 的一部分,不含 EC。但实 际上 OPC 和 EC 的炭化速度和吸光系数是不同且多变的,两点假设的不确定性导致在测量 中存在诸多问题,进而衍生出很多方法拟解决这些问题。从根本上说,在分子水平上精细区 分颗粒物中的 OC 组分和 EC 成分是长期方向,但在没有更合适的方法用于碳分析的情况下, 热光分析法还是目前国际上使用最多、公认较成熟的碳分析方法。目前国内外常用的热光分 析法包括 IMPROVE、NIOSH、STN、ACE-Asia、MSC、HKUST 和 EUSAAR 等分析协议/ 程序,这些升温程序和光学校正方法有所不同,详见表 3-1。

	00 阶段(姑复)	OC 阶段各	EC 阶段(*10%	EC 阶段各	推荐		
热光分析法	UC 所投(纯氦)	温度梯度停	氧气)温度梯度	温度梯度停	光学	代表文献	
	温度梯度(℃)	留时间(s)	(°C)	留时间(s)	校正		
		碳信号回到		碳信号回到			
		基线或斜率		基线或斜率			
IMPROVE	120,250,450,550	为零之后才	550,700,800	为零之后才	反射	Chow,1993	
		进入下一个		进入下一个			
		温度梯度		温度梯度			
IMPROVE_A	140,280,480,580	同上	580,740,840	同上	反射	Chow,2007	
				30 30 60 >1		Birch and	
NIOSH	250,500,650,850	60,60,60,90	650,750,850,940	20	透射	Cary,1996-19	
				20		98	
			600 675 750 825	15 15 15 15		Birch and	
STN	310,480,615,900	60,60,60,90	,920	45	透射	Cary,1996-19	
						98	
			550 625 700 775	45 45 45 45		Birch and	
ACE-Asia	340,500,615,870,	60,60,60,90	.850,900	45,120	透射	Cary,1996-19	
			,030,900	13,120		98	
		150 150 180				Birch and	
MSC	250,450,550,900	90	550,700,800	240,210,150	透射	Cary,1996-19	
						98	
		150 150 150		150 150 150		Birch and	
HKUST	250,500,650,850	150	650,750,850,890	150,150,150,	透射	Cary,1996-19	
		150		150		98	
EUSAAR_1	200 300 450 650	120,150,180,	550.850	240 150	透射	Cavalli 2010	
Short	200,500,150,050	180		210,150	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	Cuvalli,2010	
EUSAAR_1	200 300 450 650	180,240,240,	550.850	300 180	透射	Cavalli 2010	
Long	200,500,150,050	240		500,100	22/11	Cuvalli,2010	
EUSAAR 2	200.300.450.650	120,150,180,	500.550.700.850	120,120,70,8	透射	Cavalli.2010	
2007211(_2	200,500,150,050	180	200,220,700,020	0		Cuvani,2010	

表 3-1 热光分析法的不同协议相关技术参数对比

注: ^a 代表 EC 阶段即通氧阶段,钢瓶气体配比为 10%的 O₂ 和 90%的 He,实际进到仪器管路后,为了达到 流量平衡,管路内的气体配比是 2% O₂ 和 98%He。

3.1.2 热光分析法主要升温协议/程序介绍

(1) IMPROVE 升温协议/程序

IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments,保护环境能见度跨 机构监测计划)方法形成于 20 世纪 80 年代中期,自 1987 年开始用于美国 IMPROVE 的 PM_{2.5} 观测网络。IMPROVE 程序的主要特点是采用反射修正,以及纯 He 阶段采用的最高温度是 550°C。 IMPROVE 升温程序中各个阶段的温度最初是由 DRI/OGC(Desert Research Institute/Oregon Graduate Center)碳分析仪中的温度传感器测量的。美国沙漠研究所的 Chow Judith 等通过温度指示化合物对 DRI/OGC 碳分析仪温度测量的准确性重新进行了评价,结果表明,温度传感器低估了样品的实际温度,而且样品的实际温度和传感器测量的温度呈现 显著的线性关系(R²=0.997):样品实际温度(℃)=传感器测量温度(℃)×1.024+19.9。Chow Judith 通过上述线性关系对 IMPROVE 升温程序进行了修正(将传感器测量的各个阶段的温度换算成了样品的实际温度),并将修正后的程序命名为 IMPROVE_A。IMPROVE_A 升温程序为:在无氧环境下由低温逐步升温到 580°C(温度梯度分别为:140°C(OC1),280°C(OC2),480°C(OC3),580°C(OC4)),OC 组分逸散出来;在含 2%氧气环境下由 580°C逐步升温到 840°C (温度梯度分别为: 580°C(EC1),740°C(EC2)和 840°C(EC3)),EC 组分逸散出来。逸散出的碳及碳组分先被加热氧化为 CO₂ (催化剂为 MnO₂),然后再被还原成 CH₄,通过 氢火焰离子化检测器 (FID) 定量检测。

升温使 OC 逸散过程中,温度升高到一定阶段,部分 OC 会转化成 EC,把转化成 EC 的这部分 OC 称为 OPC。测量过程中可同时检测滤膜对激光束的反射或透射光强,最终通过反射法确定 OC 与 EC 的分界点。另外,需要说明的是 IMPROVE(或 IMPROVE_A)各温度梯度的停留时间由碳信号决定(碳信号回到基线或斜率为零之后才进入下一个温度梯度),可以相对准确分析出各个温度碳组分的浓度,缺点是分析时间较长。一般环境样品分析时长30min,当遇到重污染天气环境样品或者某些污染源的样品时,分析时长可达 40-50min。分析时间重复性不好。

(2) NIOSH 升温协议/程序

NIOSH(National Institute for Occupational Safety and Health)程序形成于 20 世纪 90 年 代中期,由此衍生出的程序有 STN、ACE-Asia、MSC 和 HKUST。其中 STN 程序最初被应 用于美国 STN PM_{2.5}观测网络;ACE-Asia 程序最初被应用于国际大型研究计划 ACE-Asia; MSC 和 HKUST 程序分别由加拿大学者和中国香港学者建立。NIOSH 等程序的主要特点是 采用透射光修正,纯 He 阶段最高温度是 850℃或更高。升温程序为:无氧环境下首次程序 升温至 850℃,滤膜上的 OC 被氧化,在此炉温下保持一段时间,然后开始冷却,至大约 500℃, 进入有氧环境后进行二次程序升温。在二次程序升温过程中,滤膜上的 EC 被氧化,生成的 CO₂进入非色散红外检测器(NDIR)定量检测。NIOSH 及其衍生程序的停留时间都是固定 的。固定的停留时间可以保证分析速度,提高工作效率,时间重复性好,但当滤膜碳负载较 高时,由于反应时间短,可能会影响定量分析各个温度的碳组分浓度。

(3) EUSAAR 升温协议/程序

EUSAAR(European Supersites for Atmospheric Aerosol Research)方法是欧盟资助的欧洲大气气溶胶研究超级站点项目在 20 个高质量背景点监测分析比较后确定的升温程序,主要用于空气质量和全球气候相关的气溶胶监测。现常用的是改进后的 EUSAAR_2 升温程序,特点是纯 He 阶段采用的最高温度 650℃,透射法修正,停留时间也是固定的。

3.1.3 热光分析法存在的问题介绍

前面提到由于 OPC 的存在,会导致热光分析法测得的 OC、EC 结果具有不确定性,即 部分 OC 进入 EC 阶段,或者 EC 提前在 OC 阶段反应。主要影响因素包括升温程序和光学 校正方法等。当然样品不同来源成分的影响也不容忽视。

(1) 升温程序的影响

升温程序主要包括两个部分,一是各个升温阶段采用的温度,二是在各个阶段的停留时间。虽然停留时间对碳质组分的解析也有影响^[29],但是升温程序中最为核心的参数设置是纯He阶段采用的最高温度,即惰性阶段的峰值温度。在如表 3-1 所示的几种重要的热-光学分析方法中,惰性阶段峰值温度以IMPROVE 的 550℃(或 IMPROVE_A 的 580℃)和 NIOSH的 850℃为代表。已有研究表明,对环境样品而言,EC 测量结果均随惰性阶段峰值温度的升高而下降,本标准的实验研究中也发现了此现象。这种现象只发生在 IMPROVE_A 程序中,说明 IMPROVE_A 的惰性峰值温度太低,导致部分 OC 进入有氧 EC 阶段才开始反应。随着惰性峰值温度的升高,进入 EC 阶段的 OC 将重新回到 OC 阶段,导致 OC 浓度升高, EC 浓度降低。研究^[22-24]提出,目前欧盟提出的升温程序 EUSAAR_2 比 IMPROVE 和 NIOSH更具有优势。研究中指出 IMPROVE 升温程序的惰性峰值温度 580℃太低,会导致部分 OC 进入 EC 阶段才反应: NIOSH 升温程序的惰性峰值温度 850℃太高,会使 OPC 提前氧化, 甚至 EC 也提前氧化;而 EUSAAR_2 升温程序的惰性峰值温度为 650℃,最小化了这两种影响。

本标准基于不同温度梯度的设置,针对环境空气颗粒物样品开展了一系列实验研究,得 出惰性峰值温度 650℃更适用,与 Giannoni 等^[22]的研究一致。

(2) 光学校正方法的影响

滤膜的反射率和透射率对 OPC 的响应存在差异。反射率只受滤膜表层 OPC 的影响,而 透射率却受滤膜整个厚度范围内 OPC 的影响。因此在氧化性阶段滤膜的反射率会先于透射 率上升到初始值,即热光反射法(Thermo optical reflection, TOR)的 OC、EC 分割点要比热光 透射法(Thermo optical transmission, TOT)的分割点提前。所以当采用相同的升温程序时, TOR 定义的 EC 浓度要大于 TOT 定义的 EC 浓度。这一发现已经得到了广泛的验证,成为 共识。

(3)升温程序和光学校正方法的协调使用

热光法碳分析仪的不同升温程序和光学校正方法是可以由用户选择调整的。例如,当采用 IMPROVE 的升温程序时,除使用说明书要求的反射率修正,也可以通过透射率进行修正; 当采用 NIOSH 升温程序时,同样可以使用反射率或者透射率进行修正。因此,在表征热光 分析方法时,需要同时明确升温程序和光学校正方法。另外,对于同一个升温程序,在软件 中也可以根据自己的实际需要,样品特征等信息,对温度梯度进行修改。这也导致通过不同 热光学方法测定的碳组分,TC浓度值有较好的一致性,但是OC和EC值却可能有明显的 区别。Schmid et al^[25]和屈文军等^[26]研究中对国际上17个实验室的9种不同方法测试的碳组 分进行比较,认为不同的碳组分测量方法中TC的相对标准偏差为7%~11%,EC的相对标 准偏差达到 36.6%~45.5%。

3.2 国外热光分析方法标准介绍

国外环境空气中有机碳和元素碳的测定标准汇总如表 3-2 所示。其中,美国沙漠研究所和美国国家环境与工业科学研究所分别基于不同的有机碳元素碳分析仪制定了热光分析法的标准操作规程,前者推荐使用 IMPROVE_A 升温程序和反射法进行光学校正,后者推荐使用 NIOSH 升温程序和透射法进行光学校正。以上方法得到美国环境保护署(EPA)的认可和推广使用。

欧洲标准化委员会 2017 年发布了环境空气滤膜上沉积的 EC 和 OC 的测定标准(EN 16909:2017),该标准遵循理事会关于欧洲环境空气质量和更清洁空气的指令(2008/50/EC),自 2010 年 6 月起在农村背景站点和城市背景站点使用的 EUSAAR 升温程序进行石英纤维滤膜上 EC 和 OC 的测定,该标准也适用于其他场地类型。

基于 EN 16909 标准,欧洲标准化委员会、法国、德国、丹麦等欧盟各成员国不同组织制定了多达 42 个环境空气滤膜上测定 OC 和 EC 的标准或指南文件,实现了欧洲各国热光分析方法的统一。

序号	标准号	标准名称	发布单位
1	/	美国沙漠研究所	
2	/	Standard Operating Procedure for the Determination of Organic, Elemental, and Total Carbon in Particulate Matter Using a Thermal/Optical-Transmittance Carbon Analyzer(使用热光透射法碳分析仪测定颗粒物中有机 碳、元素碳和总碳的标准操作规程)	美国国家环境与 工业科学研究所
3	EN 16909:2017	Ambient air — Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters (环境空气. 滤膜上沉积的元素碳(EC)和有机碳(OC)的测定)	
4	PD CEN/TR 16243:2011	Ambient air quality — Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters(环境空气质量 滤膜上沉积的元素碳(EC)和有 机碳(OC)的测定指南)	欧洲标准化委员 会
5	PD CEN/TR 17554:2020	Ambient air — Application of EN 16909 for the determination of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM ₁₀ and PM _{coarse} (环境空气 应用 EN	

表 3-2 国外环境空气中有机碳和元素碳的测定标准简介

序号	标准号	标准名称	发布单位
		16909 测定 PM ₁₀ 和 PM _{coarse} 中的元素碳(EC)和有机 碳(OC))	
6	CEN/TR 17554:2020	Ambient air — Application of EN 16909 for the determination of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM ₁₀ and PM _{coarse} (环境空气 应用 EN 16909 测定 PM ₁₀ 和 PM _{coarse} 中的元素碳(EC)和有机 碳(OC))	
7	CEN/TR 16243:2011	Ambient air quality — Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters(环境空气质量 滤膜上沉积的元素碳(EC)和有 机碳(OC)的测定指南)	
8	NF EN 16909:2017	Air ambiant — Mesurage du carbone élémentaire (EC) et du carbone organique (OC) prélevés sur filtre (环境空气 测定滤膜上沉积的元素碳 (EC) 和有机碳 (OC))	
9	NF X43-041*NF EN 16909:2017	Ambient air — Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters (环境空气 滤膜上收集的元素碳(EC)和有机碳(OC)的测定)	
10	FD X43-032*FD CEN/TR 17554:2021	Ambient air — Application of EN 16909 for the determination of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM ₁₀ and PM _{coarse} (环境空气 应用 EN 16909 测定 PM ₁₀ 和 PM _{coarse} 中的元素碳(EC)和有机 碳(OC))	
11	FD CEN/TR 16243:2011	Ambient air quality — Guide for measuring elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters (环境空气质量 滤膜上沉积的元素碳(EC)和有机碳 (OC)测定指南)	法国标准化协会
12	FD X43-006*FD CEN/TR 16243:2011	Ambient air quality — Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters(环境空气质量 滤膜上沉积的元素碳(EC)和有 机碳(OC)的测定指南)	
13	FD CEN/TR 17554:2021	Ambient air — Application of the EN 16909 standard for the determination of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in the PM ₁₀ and PM _{coarse} fractions (环境空气 应用 EN 16909 标准测定 PM ₁₀ 和 PM _{coarse} 组分中的元 素碳(EC)和有机碳(OC))	
14	DIN EN 16909:2017-06	Ambient air — Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters; German version EN 16909:2017(环境空气 测定滤膜上收集的元 素碳(EC)和有机碳(OC); 德国版本应用 EN 16909: 2017)	德国标准化学会

序号	标准号	标准名称	发布单位
	DINI CENI/TR	Ambient air — Application of EN 16909 for the determination of elemental carbon (EC) and organic	
15	17554-2021_05	carbon (OC) in PM_{10} and PM_{coarse} ; German version	
	17554.2021-05	CEN/TR 17554:2020(环境空气 应用 EN 16909 测定	
		PM10 和 PMcoarse 中的元素碳(EC)和有机碳(OC))	
		Ambient air quality — Guide for the measurement of	
	DIN CEN/TR	elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited	
16	17554-2021-05	on filters; German version CEN/TR 16243:2011(环境空	
	17551.2021 05	气质量 滤膜上沉积的元素碳(EC)和有机碳(OC)的测定	
		指南)	
		Ambient air — Measurement of elemental carbon (EC)	
17	DIN EN 16909·2017	and organic carbon (OC) collected on filters; German	
1,		version EN 16909:2017(环境空气. 滤膜上收集的元素	
		碳(EC)和有机碳(OC)的测定)	
		Ambient air — Application of EN 16909 for the	
	DIN CEN/TR	determination of elemental carbon (EC) and organic	
18	17554:2021-05	carbon (OC) in PM_{10} and PM_{coarse} ; German version	
		CEN/TR 17554:2020(环境空气. 应用 EN 16909 测定	
		PM ₁₀ 和 PM _{coarse} 中的元素碳(EC)和有机碳(OC))	
	DIN CEN/TR 16243:2011	Ambient air quality — Guide for the measurement of	
		elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited	
19		on filters; German version CEN/TR 16243:2011(环境空	
		气质量 滤膜上沉积的元素碳(EC)和有机碳(OC)的测定	
		指南)	
		Ambient air — Measurement of elemental carbon (EC)	
20	DIN EN 16909:2017-06	and organic carbon (OC) collected on filters; German	
		version EN 16909:2017(环境空气 测定滤膜上收集的元	
		素碳(EC)和有机碳(OC))	
		Ambient air — Application of EN 16909 for the	
	DS/CEN/TR	determination of elemental carbon (EC) and organic	
21	17554:2020	carbon (OC) in PM ₁₀ and PM _{coarse} (环境空气 应用 EN	
		16909 测定 PM ₁₀ 和 PM _{coarse} 中元素	
		(OC))	
		Ambient air quality — Guide for the measurement of	
22	DS/CEN/TR	elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited	
	16243:2011	on filters(环境空气质量 滤膜上沉积的兀素族(EC)和有	
		机恢(OC)的测定指南)	
22	DO EN 17000 2017	Ambient air. Measurement of elemental carbon (EC) and	
23	BS EN 16909:2017	organic carbon (OC) collected on filters (环境全气, 滤膜	
		· 收果兀系硤(EC)种有机硤(OC)的测重/	英国标准学会
24	BS PD CEN/TR	Ambient air. Application of EN 16909 for the	
24	17554:2020	actermination of elemental carbon (EC) and organic	
		carbon (OC) In PM10 and PMcoarse (环境空气 应用	

序号	标准号	标准名称	发布单位
		EN16909 测定 PM10 和 PMcoarse 中元素碳(EC)和有机碳	
		(OC))	
		Ambient air — Measurement of elemental carbon (EC)	
25	NS-EN 16909:2017	and organic carbon (OC) collected on filters(环境空气	
		测定滤膜上收集的元素碳(EC)和有机碳(OC))	
	DANSK DS/EN	Ambient air — Measurement of elemental carbon (EC)	
26	16909:2017	and organic carbon (OC) collected on filters 环境空气 测	
		定滤膜上收集的元素碳 (EC) 和有机碳 (OC)	
27	AENOR UNE-EN	Ambient air — Measurement of elemental carbon (EC)	
27	16909:2018	and organic carbon (OC) collected on filters(外境空气	
		测定滤膜上收集的元素碳 (EC) 和有机碳 (OC))	
		Ambient air — Equivalence of automatic measurements of	
28	SN-CEN/TR	elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM (环	
	18076:2024	境空气 颗粒物中元素碳(EC)和有机碳(OC)目动测量的	
		等效性)	
		Ambient air — Equivalence of automatic measurements of	
29	DANSK DS/CEN/TR 18076:2024	elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM (
		境空气 颗粒物中元素碳 (EC)和有机碳(OC)目动测量	
		的等效性)	
		Ambient air — Application of EN 16909 for the	
	DANSK DS/CEN/TR 17554:2020	determination of elemental carbon (EC) and organic	
30		carbon (OC) in PM ₁₀ and PM _{coarse} (环境空气 应用 EN	SCC
		16909 测定 PM ₁₀ 和 PM _{coarse} 中的元素碳 (EC) 和有机	
		碳 (OC))	
		Ambient air — Application of EN 16909 for the	
	SN-CEN/TR	determination of elemental carbon (EC) and organic	
31	17554:2020	carbon (OC) in PM ₁₀ and PM _{coarse} (环境空气 应用 EN	
		16909 测定 PM10 和 PMcoarse 中的元素碳 (EC) 和有	
		机碳 (OC))	
		Ambient air quality — Guide for the measurement of	
32	SN-CEN/TR	elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited	
	16243:2011	on filters(环境空气质量 滤膜上沉积的元素碳 (EC) 和	
		有机碳 (OC)的测定指南)	
		Ambient air quality — Guide for the measurement of	
33	DANSK DS/CEN/TR	elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited	
	16243:2011	on filters(环境空气质量 滤膜上沉积的元素碳 (EC) 和	
		有机碳 (OC)的测定指南)	
		Ambient air — Equivalence of automatic measurements of	
34	DANSK DS/CEN/TR	elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM(环	
	18076:2024	境空气 颗粒物中元素碳 (EC) 和有机碳 (OC) 自动测	
		量的等效性)	

序号	标准号	标准名称	发布单位
35	SN-CEN/TR 18076:2024	 Ambient air — Equivalence of automatic measurements of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM (环境空气 颗粒物中元素碳(EC)和有机碳(OC)自动 测量的等效性) 	
36	DANSK DS/CEN/TR 17554:2020	Ambient air — Application of EN 16909 for the determination of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM ₁₀ and PM _{coarse} (环境空气 应用 EN 16909 测定 PM ₁₀ 和 PM _{coarse} 中的元素碳 (EC) 和有 机碳 (OC))	
37	SN-CEN/TR 17554:2020	Ambient air — Application of EN 16909 for the determination of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM ₁₀ and PM _{coarse} (环境空气 应用 EN 16909 测定 PM ₁₀ 和 PM _{coarse} 中的元素碳 (EC) 和有 机碳 (OC))	
38	AENOR UNE-EN 16909:2018	Ambient air — Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters (环境空气 滤膜上收集的元素碳 (EC) 和有机碳 (OC)的测定)	
39	AENOR UNE-EN 16909:2018	Ambient air quality. Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters(环境空气质量 滤膜上沉积的元素碳 (EC) 和 有机碳 (OC)的测定指南)	
40	11/30239711 DC CEN/TR 16243	CEN/TR 16243. Ambient air quality. Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters (环境空气质量 滤膜上沉积的 元素碳(EC)和有机碳(OC)的测定指南)	
41	UNE-EN 16909:2018	Ambient air — Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters (环境空气 测定滤膜上收集的元素碳(EC)和有机碳(OC))	ES-UNE
42	UNI CEN/TR 17554-2021	Ambient air — Application of EN 16909 for the determination of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM ₁₀ and PM _{coarse} (环境空气 应用 EN 16909 测定 PM ₁₀ 和 PM _{coarse} 中的元素碳(EC)和有机 碳(OC))	IT-UNI
43	UNE-CEN/TR 16243:2013 IN	Ambient air quality — Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters(环境空气质量 滤膜上沉积的元素碳(EC)和有 机碳(OC)的测定指南)	AENOR
44	BS PD CEN/TR 18076:2024	Ambient air. Equivalence of automatic measurements of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM(环 境空气 颗粒物中元素碳(EC)和有机碳(OC)自动测量的 等效性)	BSI

3.3 国内热光分析方法和仪器介绍

3.3.1 国内碳分析方法的发展历程

样品碳的分析经历了一个较长的历史,对原材料和产品、矿产、土壤中的碳分析方法也 曾用于颗粒物滤膜样品中碳分析。我国在金属冶炼和地质勘探等行业所用仪器多为德国(库 仑定碳仪,COULOMAT,702/SO/CS/E,德国STROHLEIN公司)、美国等国家进口。另 有国土资源部开发的SMT-2型石墨碳测定仪。这两种仪器可以进行环境样品中总碳的测定, 但对于复杂的环境样品,在升温加热过程中,有机物会发生热解现象,产生的少量热解碳黑 会沾附在仪器检测器上,影响有些仪器如远红外光学检测器的性能,从而影响分析结果。

国家环境分析测试中心应用日本柳本(Yanaco)公司生产的 MT-5 型碳氢氮元素分析仪 进行环境空气颗粒物中有机碳、元素碳的分析测定方法的研究和应用,初步建立了如下测定 方法:在氦氧混合气氛中,于450°C 测定有机碳;于950°C 测定总碳;总碳与有机碳的差 值即为元素碳;事先加酸可除去碳酸盐的可能干扰。董树屏等对分析测定方法进行优化,将 差减法间接测定元素碳改为一步直接测定元素碳,提高了元素碳的测量精度。

本标准的负责人白志鹏研究员从上世纪九十年代就开展了颗粒物上碳分析的研究工作。 从库仑定碳仪(用控制电流库伦分析法检测样品被高温灼烧后产生的 CO2量)到地矿部的 烧失量测碳法(SMT-2型石墨碳测定仪)的使用,2000年起开始使用美国 DRI 碳分析仪, 开展了大量细致的研究工作。2004-2011年间任国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点 实验室首任主任期间,开展相关 OC/EC 分析测定标准的研究。白志鹏研究员主持制订的气 象行业标准《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019)于 2020年1月1日起 开始实施。

当前,进口仪器主要有两家美国厂商,Sunset 公司的热光透射法手工和连续自动碳分析 仪以及 DRI 的热光反射法手工碳分析仪,在国内应用较为广泛。

3.3.2 国内碳分析仪器的发展历程

近十余年来,国内一些公司、研究单位和和高校致力于对 OC、EC 测量仪器和方法的 开发研究。其中,聚光科技(杭州)股份有限公司联合北京大学研发的 OCEC-100 型大气碳 质组分在线分析仪、中科天融(北京)科技有限公司自主研制的 TR20N9 型有机碳元素碳在 线分析仪和杭州朋普科技有限公司研制的 ECOC601 型大气有机碳元素碳在线分析仪,均是 在美国 Sunset 公司在线碳分析仪基础上的开发研制,基于热学-光学校正法对大气颗粒物中 EC 和 OC 进行在线监测,目前已实现量产化,在国内环境监测系统应用广泛。。中国环境 科学研究院环境技术工程有限公司和北京志晨科技有限公司在 DRI2001A 碳分析基础上联 合开发研制的 OCEC201 型手工法碳分析仪也已投入市场,在各科研院所和高校均有应用。

近年来,我国相关单位在模仿引进国外碳分析仪的基础上开始进行方法或关键部件的自 主改进研发^[27,28],北京雪迪龙科技股份有限公司和北京大学曾立民等(2023)实用新型专利 《大气颗粒物中碳质组分检测的富集解析装置、检测设备》,针对在线热光碳分析仪,主要 对其加热方式进行优化,将二极管传导加热改为电磁加热,可更精准地测量滤膜表面的温度, 提高升温速度,进而提高测量的准确性。力合科技(湖南)股份有限公司刘海东等(2023) 发明专利《加热装置及有机碳元素碳分析仪》,针对在线碳分析仪,主要对其加热方式进行 优化,将缠绕在石英管上的弹簧状加热丝改为新的加热装置,包括样品管、加热丝和耐高温 绳,有效提升了样品管的升温和散热速率。四川大学杨复沫等(2024)发明专利《大气颗粒 物中有机碳元素碳定量分析前处理装置及其方法》,针对离线热光碳分析仪,提出滤膜前处 理方法,间接测量 OC 和 EC,主要方法是先通过热光分析仪测试计算得到 TC,然后将滤膜 在有机溶剂甲醇中浸泡,去除有机易裂解碳化的组分,之后再通过热光分析仪测试得到 EC, OC 即为 TC 和 EC 之差。可见,国内基于热光分析方法的研究多数在仪器层面进行改进, 进一步有对滤膜进行复杂的前处理,但没有对其升温程序等进行优化研究的记录。由于采用 的协议没有统一,仍然存在不同仪器分析的 OC、EC 结果可比性较差的问题。

根据编制组调研结果,当前国内至少有四家厂商可以量产 OCEC 分析仪器,但国内基于热光分析方法的研究多数在仪器层面进行改进,也对滤膜进行复杂前处理,但没有对其升温程序等进行优化研究的记录,但还没有对升温程序等进行优化研究的文献和专利发布。由于采用的升温程序没有统一,仍然存在不同仪器测试的 OC、EC 结果可比性较差的问题。

表 3-3 汇总了国内普遍使用的热光分析法有机碳元素碳分析仪。

仪器型号	程序方法	光学 校正	激光	气体	校准	检测器	截取器 面积
DRI 2001A(手 工)	IMPROV E_A	反射/ 透射	633nm 激 光光源	Air (O ₂ :20.9%±0.2%) He>99.999% He/O ₂ (98%, 2%) He/CH ₄ (95%, 5%) H ₂ >99.999%	外部:邻苯 二甲酸氢钾 溶液,KHP; 内部:CH ₄	火焰离 子化检 测器 FID	0.5 cm^2
DRI 2015 (手工)	IMPROV E_A	反射/ 透射	405,445,5 32,635,78 0,808,980 nm 七波 段光源	He >99.999% He/O ₂ (90%, 10%) He/CH ₄ (95%, 5%)	外部:蔗糖 溶液,SUC; 内部:CH ₄	非色散 红外检 测器 NDIR	0.5 cm ²
SUNSET Model 5L (手工)	NIOSH	透射/ 反射	658nm 激 光二极管	Air (O ₂ :20.9%±0.2%) He>99.999% He/O ₂ (98%, 2%) He/CH ₄ (95%, 5%) H ₂ >99.999%	外部:蔗糖 溶液,SUC; 内部:CH ₄	火焰离 子化检 测器 FID	1.5*1.0 cm ² 或 1.0*1.0 cm ²
SUNSET Model M4 (自动)	NIOSH	透射/ 反射	IIIb 等级 激光二极 管	He >99.999% He/O ₂ (90%, 10%) He/CH ₄ (95%, 5%)	外部:蔗糖 溶液,SUC; 内部:CH ₄	非色散 红外检 测器 NDIR	2.27 cm ²
OCEC-10 0(自动)	NIOSH	透射/ 反射	670 nm	He >99.999% He/O ₂ (90%, 10%) He/CH ₄ (95%, 5%)	外部:蔗糖 溶液,SUC; 内部:CH ₄	非色散 红外检 测器 NDIR	2.3 cm ²
TR20N9 (自动)	NIOSH	透射/ 反射	650 nm 纯 红色激光	He >99.999% He/O ₂ (90%, 10%)	外部:蔗糖 溶液,SUC;	非色散 红外检	/a

表 3-3 国内普遍使用的碳分析仪技术参数和性能简介

仪器型号	程序方法	光学 校正	激光	气体	校准	检测器	截取器 面积
			光束	He/CH ₄ (95%, 5%)	内部:CH4	测器 NDIR	
ECOC601 (自动)	NIOSH	透射/ 反射	660 nm 激 光二极管	He >99.999% He/O ₂ (90%, 10%) He/CH ₄ (95%, 5%)	外部:蔗糖 溶液,SUC; 内部:CH ₄	非色散 红外检 测器 NDIR	2.4 cm ²
OCEC201 (手工)	IMPROV E_A	透射/ 反射	633 nm 激 光光源	Air (O ₂ :20.9%±0.2%) He>99.999% He/O ₂ (98%, 2%) He/CH ₄ (95%, 5%) H ₂ >99.999%	外部:邻苯 二甲酸氢钾 溶液,KHP; 内部:CH ₄	火焰离 子化检 测器 FID	0.5 cm ²

注 1: CASS 碳气溶胶组分在线分析系统是北京赛克码环保仪器有限公司代理美国的一款基于热学-光学衰 减法的连续在线测量 TC 和 BC,间接得到 OC 的碳分析仪,参数设置上与表中仪器不可比,故未列出。 注 2: a 代表未查阅到 TR20N9 的截取器面积参数,故未列出。

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

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》和《环境监测分析方法标准制订技术 导则》(HJ 168—2020),既参考了国外最新的标准、方法、技术要求和相关文献,又兼顾 国内现有监测机构技术能力和实际情况,确保所编制标准的科学性、先进性、可行性和可操 作性,并满足以下要求:

(1) 方法的检出限和测定下限满足相关环保标准和环保工作的要求;

(2) 方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求;

(3) 方法具有普遍适用性,易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

本标准制定的技术路线如图 4-1 所示。



图 4-1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

为了提高 OC 和 EC 测量的精密度和正确度,保证数据的可比性,编制组对环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5}样品进行测试,对热光分析法的升温程序和光学校正方法等分析条件进行了优化。 本标准规定了热光分析方法测定环境空气颗粒物 (PM₁₀和 PM_{2.5})中 OC 和 EC 的方法原理、 干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、准确度、质量 保证和质量控制等。

本标准适用于热光分析法对环境空气颗粒物(PM10和 PM2.5)中有机碳和元素碳进行测

定。本方法被测对象为 OC 和 EC。

5.2 术语和定义

本标准中 3.1"热光分析法"、3.4"碳酸盐碳"和 3.6"光学裂解碳"定义引用《大气气溶胶 碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508—2019)的 3.7、3.6 和 3.5,语句做适当修改。

本标准中 3.2"有机碳"和 3.3"元素碳"定义引用《大气气溶胶观测术语》(GB/T 31159—2014)的 5.2 和 5.3,语句做适当修改。

本标准中 3.4 "总碳"指所有碳组分的总和。热光分析法主要用于测量 OC 和 EC, CC 在环境空气中的含量一般很低,可忽略不计,本标准中 CC 作为干扰因素被提及。

本标准中 3.7"三峰检测"即仪器内部校准,分别在无氧 OC 阶段(IMPROVE_A 程序里 设置在 480℃)、有氧 EC 阶段(IMPROVE_A 程序里设置在 550℃)和分析结束降温阶段 即内标阶段注入等量 CH4内标气进行检测。本标准使用峰面积进行定量,峰面积有时会因 为峰拖尾导致定量不准确,但其考虑了整个峰形的信号强度,而峰高会受到峰形宽窄、信噪 比、峰重叠等多个因素的影响。

5.3 方法原理及升温程序优化研究

5.3.1 方法原理及实验设计

按照 HJ 1327—2023 的规定将热光分析法分为热学-光学校正法和热学-光学衰减法。本标准中的热光分析法即该标准中提到的热学-光学校正法。"热"指逐步升温过程中碳组分发生热解析;"光"指用光学方法准确分割 OC 和 EC,从而对 OC、EC 测量值进行校正。本标准提到的热解析法与 HJ 1327 中提到的热氧化法有一定区别,因为离线分析 OCEC 时,根据使用的检测器不同,分为只有氧化过程(使用 NDIR 检测器时),或者既有氧化过程又有还原过程(使用 FID 检测器时);在线监测 OCEC 仪器目前只使用 NDIR 检测器,只涉及到氧化过程,而离线 OCEC 仪器会使用不同的检测器,故原理中使用热解析法更准确。

在无氧环境(OC阶段)中对载带颗粒物的滤膜加热(梯度升温),滤膜上大部分OC 经过热催化挥发释放;滤膜在有氧环境(EC阶段)中继续加热(梯度升温),此时滤膜中的 EC 氧化释放;在 OC 阶段少部分 OC 碳化形成了光学裂解碳(OPC)滞留在滤膜上,进入有氧环境后滤膜上的 OPC 与 EC 一起氧化释放。两个阶段产生的含碳气体经氧化炉转化为 CO₂。

通过两种方法检测 CO₂: 1) CO₂通过还原炉,被还原为 CH₄,然后通过氢火焰离子化 检测器(FID); 2) CO₂直接被非色散红外检测器(NDIR)检测。FID 的原理是利用氢火 焰作为电离源,使有机物电离,产生微电流而响应的检测器。当 CH₄进入以氢气和氧气燃 烧的火焰,在高温下产生化学电离,电离产生比基流高几个数量级的离子,在高压电场的定 向作用下,形成离子流,微弱的离子流经过信号放大器放大,成为与进入火焰的 CH₄成正 比的电信号,然后就可以对 CH₄进行定量分析。NDIR 非色散红外法的原理是朗伯-比尔定 律,非对称双原子和多原子分子(如二氧化碳、甲烷、氢气等)都有吸收红外辐射能量的性 质,不同气体有不同的吸收光谱,根据朗伯-比尔定律公式计算并进行定量。

OPC 的产生导致升温热解过程不能准确的区分 OC 和 EC。因为 OPC 的性质类似于 EC,

理论上通氧后才能反应,故 OPC 会被计算到 EC 中。所以利用激光照射石英纤维滤膜,通 过光电检测器测量滤膜反射或透过石英纤维滤膜的激光强度,通过强度的变化指示出真正 EC 氧化的起始点。即 OPC 的逐步产生引起激光强度信号下降,之后在含 O₂ 的 He 环境中, OPC 和 EC 逐步被氧化成 CO₂,激光强度信号上升直到返回初始值。从气体切换到激光回到 初始值之间的碳组分定义为 OPC,从而区分 OC 和 EC,故把激光强度信号返回初始值的点 定义为 OC 和 EC 的分割点。

OC、EC是否能合理分割受设置的升温程序和采用的光学校正方法等多方面因素的影响。 其中 OC 阶段最高温度和光学校正方法是两个主要的影响因素。编制组通过激光最低点温度 延展法对以上两个主要影响因素开展系列研究,根据实验结果提出了一种新的升温程序,并 建议采用透射光修正。编制组对新升温程序暂命名为 COTP(Chinese Research Academy of Environmental Sciences (CRAES) Optimized Temperature Protocol),主要特点是将 OC 阶段 最高温度修改设置为 650℃。为了能最大限度与 IMPROVE_A 和 NIOSH870 保持一致,编制 组分别设置了两个新升温程序,命名为 COTP-1 和 COTP-2,二者无氧阶段四个温度点(140℃、 280℃、480℃和 650℃)和有氧阶段最高温度点(840℃)是相同的,但其他参数如停留时 间、其他温度点和升温速率未做更改,分别与 IMPROVE_A 和 NIOSH870 保持一致;另外 根据测试结果,编制组也给出了停留时间的推荐值(COTP-3),三种升温程序的具体设置 见表 5-1。编制组还提出 TC 浓度范围在 10µg/cm²~100µg/cm²之间时,使用透射修正方法可 使激光分割相对更准确。

1.10	通岸		温度 (°C), <i>停留时间 (s)</i>	
开 温			推荐升温程序	
PJTEX	同初日	COTP-1	COTP-2	COTP-3
OC1	He	140,150-580	140,80	140,150
OC2	He	280,150-580	280,80	280,200
OC3	He	480,150-580	480,80	480,250
OC4	He	650 ,150-580	650 ,110	650 ,200
OC5	He		550,45	_
EC1	He/O ₂	580,150-580	625,45	580,200
EC2	He/O ₂	740,150-580	700,45	740,200
EC3	He/O ₂	840,150-580	775,45	840 ,150
EC4	He/O ₂		840,45	_

表 5-1 推荐升温程序设置

注:"—"代表未设置该段温度。

5.3.2 激光最低点温度延展法的提出

编制组在前人研究的基础上,对升温程序选择条件进行优化,提出了激光最低点温度延展法(temperature changes at the lowest point of the laser extension, TLLE),即在热光法分析过程中通过激光强度达到最低点时的温度变化和碳组分浓度变化,评估 OC 阶段最高温度和每个温度平台的停留时间对测量结果的影响。

图 5-1 为 TLLE 法的原理图,使用一个中等负荷水平的 PM_{2.5} 环境气溶胶样品 (TC=33.11µg/cm²)测试碳组分得到的热谱图为例,所用的升温程序为优化后的新升温程序 COTP-1(详见表 5-1)。T₁、T₂、T₃分别代表加热过程中的三个温度值;对应的激光强度值 分别为 L₁、L₂和 L₃;分析时间分别为 t₁、t₂和 t₃;T_s代表气体切换时的温度,并认为 T_s为 无氧 OC 阶段的最高温度。对应的激光强度值用 L_s表示。采用 TLLE 方法确定 T_s的最优值, 即为 OC 阶段最高温度的最优值。

如图 5-1 所示,在加热过程中,随着 OC 的裂解炭化,激光强度逐渐发生变化。当温度 达到约 200℃进入第二个温度平台时,激光曲线会出现明显的下降,表明在第二个温度平台 上首次裂解产生大量的 OPC。当温度上升到 400℃左右进入第三个温度平台时,激光曲线第 二次明显下降,表明在第三个温度平台上第二次裂解产生大量的 OPC,这是大多数环境气 溶胶样品的特征。随着反应继续进行,当达到 t₁时间时,激光强度达到最低值 L₁,表明 OPC 已经完全裂解产生,对应的温度为 T₁。理论上,OC 阶段最高温度 T_s应设定为 T₁,因为此 时 OPC 已经完全生成,且没有氧气引入而造成的损失。但是如果 T₁温度值过低,可能导致 某些 OC 组分无法在无氧阶段完全挥发释放,而进入有氧阶段,最终导致 OC 浓度被低估和 EC 浓度被高估。

因此,有必要在温度达到 T₁之后继续升温,此时会出现两种情况: (1)如果滤膜样品 上的某些物质在无氧阶段升温过程中没有释放氧气(忽略由于仪器本身或外部因素导致的氧 气引入),则激光曲线将在最低点持平一段时间,即图中显示为 t₁-t₂时间段,激光强度为 L₁-L₂,对应温度为 T₁-T₂; (2)如果滤膜样品上的某些物质在无氧阶段升温过程中释放氧 气,则可能导致 OPC 的损失,热谱图上表现为激光曲线在 t₂时刻后开始缓慢上升,此时的 抬升发生在无氧阶段。可以看出,t₁-t₂反应时间段对应的温度范围 T₁-T₂是最适合设置 OC 阶段最高温度的范围,这与 Cheng (2011)的研究理论一致,他认为理想的升温程序应满足 石英膜的透射率在无氧阶段能够达到最小值并能够一直持续至无氧阶段结束。

然而,编制组发现不同型号碳分析仪的仪器构造和不同浓度和来源的滤膜样品会使 T₁~T₂的温度范围存在很大差异。众所周知热光分析法的两点假设提到在无氧阶段激光强度 的缓慢升高只代表 OPC 在反应,而 OPC 属于 OC 的一部分,故可认为无氧阶段激光有缓慢 抬升是可接受的。然而这两点假设被证实不完全正确,因实际上激光在无氧阶段的缓慢抬升 是 OPC 和 EC 共同反应的结果。热光法的这个问题目前无法避免,只能最小化其造成的影 响。根据上述分析,编制组认为 OC 阶段最高温度的设置范围可由 T₁~T₂适当延展,但最大 值应接近 T₂,不能超过 T₃(激光强度回到初始值时的温度);同时还应保证在该温度设置 下,OC 组分尽可能完全在 OC 阶段挥发释放。



图 5-1 激光最低点温度延展法原理图(Wang et al., 2024)

基于 TLLE 法,以下实验主要应用 DRI 2001A 碳分析仪和 Sunset M5L 碳分析仪进行测试研究,分别在 IMPROVE_A 升温程序和 NIOSH870 升温程序基础上进行程序温度的修改测试。

5.3.3 升温程序设置

表 5-2 中列出了编制组最终使用的 7 种升温程序。其中, IMPROVE_A 和 NIOSH870 是 目前普遍使用的两种原始升温程序;命名为 N1、N2、N3、N4 和 N5 的五种升温程序是编 制组自行修改设置的测试用升温程序。其中,N1 和 N2 用于研究 OC 阶段最高温度,基于 IMPROVE_A 升温程序进行修改,将 OC 阶段最高温度从 580℃升温至 850℃,升温梯度约 为 50℃。N1 相对 N2 多一个 580℃,因无氧阶段的 580℃、650℃和 700℃是研究中重点讨 论的温度点。N3 和 N4 用于研究每个升温阶段停留时间的影响,N3 在 IMPROVE_A 的基础 上进行修改,将无氧阶段的停留时间从 150-580s 缩短至 90 s 和/或 60s,与 NIOSH870 的停 留时间接近;N4 在 NIOSH870 基础上进行修改,将无氧阶段的停留时间从 80s 和 110s 延长 至 200s 和 220s,与 IMPROVE_A 的停留时间接近。N5 在 IMPROVE_A 基础上进行修改, 将 EC 阶段最高温度 840℃修改为 870℃和/或 930℃,然后分别测试滤膜样品。考虑到仪器 之间的差异影响,编制组使用 DRI 2001A 和 Sunset M5L 两种碳分析仪对以上升温程序进行 比较测试研究。

升		温度 (°C), 停留时间 (s)								
温	通气	原始升温程序		测试用升温程序						
阶	情况		NIOSU970	N1	N12	NI2	N14	N15		
段		IMPROVE_A	NIOSH870	IN I	IN2	N3	IN4	N3		
OC1	He	140,	310,80	140,	140,	140,90	310,200	140,		
		150-580 ^a		150-580 ^a	150-580 ^a			150-580 ^a		

表 5-2 实验研究中使用的升温程序汇总

升				7 (s)					
温	通气	原始升温程序		测试用升温程序					
阶 段	情况	IMPROVE_A	NIOSH870	N1	N2	N3	N4	N5	
OC2	He	280, 150-580 ^a	475,80	280, 150-580 ^a	280, 150-580 ^a	280,60	475,200	280, 150-580 ^a	
OC3	Не	480, 150-580 ^a	615,80	480, 150-580ª	480, 1 <i>50-580ª</i>	480,60	615,200	480, 150-580 ^a	
OC4	Не	580, 150-580 ^a	870,110	580, 150-580ª	650, 1 <i>50-580ª</i>	580,60	870,220	580, 150-580 ^a	
OC5	Не	_	550,45	650, 150-580ª	700, 150-580ª	_	550,45	_	
OC6	He	_	_	700, 150-580ª	750, 150-580 ^a	_	_	_	
OC7	He			750, 150-580ª	800, 150-580 ^a		_		
OC8	Не			800, 150-580 ^a	850, 150-580 ^a		_		
OC9	He			850, 150-580 ^a					
EC1	He/O ₂	580, 150-580 ^a	550,45	580, 150-580ª	580, 150-580 ^a	580, 150-580 ^a	550,45	580, 150-580 ^a	
EC2	He/O ₂	740, 150-580 ^a	625,45	740, 150-580 ^a	740, 150-580 ^a	740, 150-580 ^a	625,45	740, 150-580 ^a	
EC3	He/O ₂	840, 150-580 ^a	700,45	840, 150-580 ^a	840, 150-580 ^a	840, 150-580 ^a	700,45	840/870/930, 150-580 ^a	
EC4	He/O ₂		775,45				775,45		
EC5	He/O ₂		850,45				850,45		
EC6	He/O ₂	_	870,110				870,110	_	

注:"—"代表未设置该段温度。

5.3.4 OC 阶段最高温度的研究

5.3.4.1 原始升温程序的 TLLE 特征研究

采集 10 个城市(北京、天津、淄博、临沂、济南、沈阳、包头、新疆北疆、新疆南疆 和西宁,编号为 C1-C10)共 617 个环境气溶胶滤膜样品,使用原始升温程序(IMPROVE_A 和 NIOSH870)分析碳组分,TC 浓度范围为 1~328μg/cm²。统计得到各温度点数据如图 5-2 所示,T₁、T₂和 T₃是 TLLE 法中的三个温度点,通过仪器升温程序软件导出原始数据,并 结合热谱图上温度和激光走势确定三个温度点的值,获得了每个样品的 T₁、T₂和 T₃值,统 计发现同一城市不同样品的 T₁、T₂和 T₃具有高度的一致性,因此在图 5-2 中展示了每个城 市超过 95%样品的一致性结果,故如图 5-2 所示,每组温度点(T₁、T₂和 T₃)代表一个城 市。图 5-2 (a)显示,当使用 IMPROVE_A 升温程序进行碳组分测试时,10 个城市的样品 TOT 达到最低点时对应的温度 T₁为 580℃, 且激光在 580℃保持直至气体切换时,即 T₁=T₂=580℃; 当使用 NIOSH870 升温程序时, 2 个城市的样品 TOT 达到最低点时对应的温 度 T₁ 均表现为在 800℃左右,即接近最高温度 870℃, TOT 均能在最低点保持至 870℃(T₂)。 另外还可以看出,使用 IMPROVE_A 和 NIOSH870 时,TOT 均能在 EC1 阶段回到初始值。 从图 5-2 (b)可以看出,当使用 IMPROVE_A 升温程序进行碳组分测试时,10 个城市的 TOR 达到最低点时对应的温度 T₁都为 480℃,且激光都能在最低点保持至 580℃(T₂),然后开 始缓慢抬升;当使用 NIOSH870 升温程序时,T₁~T₂为 700℃~870℃,且 TOR 均能在 EC1 阶段回到初始值。综上分析可知,IMPROVE_A 和 NIOSH870 两种原始升温程序和光学校正 方法的不同都会导致 TLLE 差异很大。



图 5-2 原升温程序的 TLLE 特征展示 (Wang J, 2024)

注:为作图方便,T₃设为 900℃,代表激光强度在 EC1 阶段回到初始值时的温度,而非真正的 900℃。

5.3.4.2 测试用升温程序的 TLLE 特征研究

新设置的测试用升温程序 N1 和 N2 被用来分析北京市、济南市、包头市和西宁市共四 个城市的环境气溶胶滤膜样品碳组分(TC 浓度在 3~226μg/cm²之间)。其中程序 N1 同时 在 DRI2001A 和 Sunset M5L 两种碳分析仪上进行分析测试,程序 N2 只在 DRI2001A 上进行 分析测试,获得了每个样品的 T₁、T₂和 T₃值,全部结果展示在图 5-3 中。其中,每种升温 程序四个城市的样品按照碳组分浓度由低到高排序。从图 5-3 (a)可以看出,不同浓度滤膜 样品使用程序 N1 在 DRI 仪器上测试时,TOT 的 T₁主要出现在三个位置,分别为 480°C (最 低温度),580°C (占比最大温度点)和 650°C (最高温度点),样品个数占比分别为 6%、 78%和 14%;其中 53%的样品 T₂为 580°C;28%的样品 T₂为 650°C;特别注意的是 TC 浓度 大于 100µg/cm²时,TOT 达到最低点的时间会提前,即会在较低温度就达到最低点,且一直 在最低点保持,甚至可以维持至气体切换时刻,这和 Weingartner 等(2003)和 Ramachandran 等(2006)提到的"阴影效应"现象一致,即滤膜上负载较高时透射光与样品浓度不在具有线 性关系。对于 T₃,从图 5-3 (a)可以看出,8%的样品 TOT 会在无氧阶段 700°C温度平台时 间内就回到初始值;56%的样品 TOT 在气体切换后即 EC1 阶段回到初始值。 不同浓度滤膜样品使用程序 N2 在 DRI 仪器上测试时,89%的样品 TOT 的 T₁为 640℃ (考虑温度误差,可认为是 650℃);其中 61%的样品 T₂为 640℃(接近 650℃);而 TC 浓度大于 100µg/cm²时,TOT 达到最低点的时间有提前的情况,即会在较低温度达到最低点, 且全部在最低点保持至气体切换时刻,这可能也与"阴影效应"有关。对于 T₃,从图 5-3 (a) 可以看出,最低值也为 700℃,样品个数占比为 11%;78%的样品 TOT 均在气体切换后即 EC1 阶段回到初始值。程序 N2 相对于 N1 主要区别在于程序 N2 在无氧阶段由 480℃直接升 温至 650℃,而程序 N1 是由 480℃先升温至 580℃再升温至 650℃。从这两个升温程序的结 果看,大部分样品 TOT 达到最低点时对应的温度集中在 580℃~650℃左右;且当无 580℃时, TOT 可以在温度升至 650℃附近时才达到最低点,说明 650℃可以代替 580℃,二者对激光 达到最低点的影响似乎无很大差别。

不同浓度滤膜样品使用程序 N1 在 Sunset 仪器上测试时,规律与在 DRI 仪器上测试类 似,即 TOT 的 T₁ 最小值为 470~472℃(考虑温度误差,可认为是 480℃),样品个数占比为 25%;占比最高的温度在 560℃~572℃范围(考虑温度误差,可认为是 580℃),占比高达 56%;T₁ 最大值为 680℃(考虑温度误差,可认为是 700℃)。大部分样品 TOT 都可以 在最低点保持直到进入下一个温度平台开始抬升,T₂ 最高为 730℃,样品个数占比为 13%。 对于 T₃,从图 5-3 (a)可以看出,38%的样品 TOT 会提前在 OC 阶段最高温度平台 850℃ 就回到初始值;63%的样品 TOT 均在气体切换后即 EC1 阶段回到初始值。可以看出,相同 的升温程序在两种不同的碳分析仪上测试时,TOT 的变化规律基本一致,但对应的温度会 有差异,这可能与两台仪器的温度传感器不同有关,这也说明对仪器进行温度校准的重要性。

从图 5-3(b)可以看出,不同浓度滤膜样品使用程序 N1 在 DRI 仪器上、程序 N2 在 DRI 仪器上、程序 N1 在 Sunset 仪器上测试时,分别有 83%、56%和 63%样品的 TOR 的 T1 为 480℃。对于 DRI 仪器使用程序 N1 测试时,67%的样品表现为 T2 为 480℃;但可以看出 对于 TC 浓度大于 100µg/cm²的样品, TOR 达到最低点的时间会延后,导致对应的温度 T₁ 和 T₂ 也从 480℃升高至最高接近 700℃,这与阴影效应无关; TOR 全部在无氧阶段回到初 始值,即样品全部发生了提前分割的现象,其中 50%的样品 TOR 回到初始值时对应的温度 为 580℃。 对于 DRI 仪器使用程序 N2 测试时,只有 22%的样品 T2 为 480℃,大部分样品的 T2最高为 680℃;对于 TC 浓度大于 100µg/cm²的样品,TOR 全部表现为达到最低点时对应 的温度在 650℃左右,且在该温度平台保持一段时间后开始抬升,即 T₁=T₂=650℃;另外, 此时 TOR 也表现为全部在无氧阶段回到初始值,T3 最低为 700°C。对于 Sunset 仪器使用程 序 N1 测试时,只有 25%的样品 T2在 480℃附近,56%样品 T2在 580℃附近;对于 TC 浓度 大于 100µg/cm²的样品, 也表现为与前面讨论一致的规律; TOR 回到初始值时对应的最低温 度为 700℃,样品个数占比为 25%;有 31%的样品正常分割,即 TOR 在 EC1 阶段回到初始 值。可以看出,使用不同的升温程序,在不同仪器上测试时,TOR 的表现不尽相同,说明 TOR 除了受到仪器差异性影响外,还可能受到其他多种因素的干扰。在实验中发现,样品 炉里的加热丝在加热到一定程度时会发出红光,而 DRI 仪器使用的激光波段是 632nm,为 红外光的波段, 故加热丝的红光会干扰激光, 尤其对 TOR 影响更大。

综上可知,对于 TOT,考虑温度最低值和最高值的限制,激光达到最低点时对应的温度范围在 650℃~700℃之间时(图 5-3a 中阴影覆盖范围),可使大部分样品的 T₁和 T₂在两

种主流碳分析仪上都能达到一致要求,即 OC 阶段最高温度应考虑在这个范围内选择;且对 于 TC 浓度大于 100μg/cm² 的样品,透射光会出现"阴影效应"应引起注意。对于 TOR, T₁~T₂ 的范围在 480°C~580°C之间(图 5-4b 中阴影覆盖范围)时可以满足大部分样品(TC < 100μg/cm²)和两种主流碳分析仪的一致要求,但反射光很容易出现提前分割的情况,应引 起注意。



图 5-3 测试用升温程序的 TLLE 特征展示 (Wang J, 2024)

注:为作图方便,T₃设为900℃,代表激光强度在EC1阶段回到初始值时的温度,而非真正的900℃。

5.3.4.3 高温是否有 OC 组分产生的研究

通过 TLLE 方法可以确定 OC 阶段最高温度的最佳设置范围,但前面也提到该设置还应 考虑使 OC 组分尽可能在无氧阶段完全挥发释放,故编制组对透射光得到的最佳温度范围及 前后共 4 个重要温度平台的 OC 组分浓度进行分析研究。利用 DRI 仪器上使用程序 N1 测得 的 36 个滤膜样品碳组分(TC 浓度在 3~226µg/cm²之间)数据计算 OC4(580°C)、OC5(650°C)、 OC6 (700°C)和 OC7 (750°C)在 TC 中的占比。如图 5-4 所示,580°C时,OC4/TC 高达 22.4%,平均值为 14.3%±4.8%;650°C之后,OC5/TC 最高值仅为 10.8%,平均值为 6.7%±2.7%, 占比明显降低;随着温度继续升高,OC 组分占比呈缓慢降低趋势,700°C之后,最高占比 低于 10%,温度从 700°C升至 750°C,OC 组分基本无变化,OC6/TC 和 OC7/TC 的平均值分 别为 4.5%±2.9%和 4.0%±2.5%,均低于 QX/T508—2019 中重复性测试误差范围(OC<10%)。 综上可知,温度升至 700°C时,OC 组分已经基本全部挥发释放。



图 5-4 程序 N1 中无氧阶段高温平台 OC 组分占 TC 的比例(Wang J, 2024)

为进一步验证这个结论,编制组采用了一种新方法,即利用 IMPROVE A 升温程序停 留时间的特点进行分析探讨(Wang等, 2024)。众所周知, IMPROVE A 升温程序中每个 温度平台的停留时间是由滤膜上碳组分挥发过程引起的 FID 信号变化决定的,即各温度平 台的停留时间会根据挥发出的碳组分的含量高低而有差异。IMPROVE A 升温程序一般设置 停留时间在 150s~580s 范围内可以满足以上条件。根据编制组所在实验室大量历史数据的分 析经验,一般样品在无氧阶段每个温度平台的停留时间在 200s 左右,甚至更长,故如果停 留时间只达到最小值150s,则可认为在这个温度平台挥发出来的碳组分含量很低,甚至可 认为无碳组分产生。基于以上思考,对用程序 N1 测试的 36 个滤膜样品(TC 浓度在 3~226µg/cm²之间)无氧阶段的停留时间进行统计,作图 5-6。其中,每个温度平台的滤膜 样品均按 TC 浓度由小到大进行排列。从图中可以看出,140℃时,对于 TC 浓度低于 35µg/cm² 的样品停留时间仅有 136s,可认为这部分样品在 140℃无碳组分挥发释放,TC 浓度高于 40µg/cm²的样品在这个温度平台都不同程度有碳组分挥发释放。280℃和 480℃是碳组分大 量挥发释放的阶段,停留时间从151s~372s不等,随着TC浓度升高,停留时间也逐步增加。 当达到 580℃时,可看出 TC 浓度低于 14µg/cm²的样品,停留时间保持在 150s; TC 浓度高 于 20µg/cm² 的样品,停留时间都大于 200s,可证明 580℃温度平台时一定有 OC 组分挥发 释放。650℃时, TC 浓度低于 100µg/cm² 的样品都表现出停留时间仅为 150s, TC 浓度在 120~226µg/cm²之间的样品,停留时间在 174s~235s 之间; 当温度达到 700℃及以上时,可 明显看出所有样品的停留时间都仅为150s,可认为此时已无碳组分挥发释放。



图 5-5 基于升温程序 N1 测试得到的样品停留时间变化(Wang J, 2024)

综上可知,对于 TC 测量值小于 100μg/cm² 的滤膜样品,650℃之后可认为基本无 OC 组 分挥发释放,故 OC 阶段最高温度设置为 650℃,可保证透射光能在无氧阶段达到最低点, 在最低点保持或只有缓慢抬升但不会回到初始值,且 OC 组分可以在无氧阶段尽可能全部挥 发释放。另外可知,TC 测量值小于 100μg/cm² 的浓度范围,透射光不易出现"阴影效应"。 根据图 5-5 的分析,编制组还给出了不同温度平台的停留时间推荐值:150s(140℃),200s (280℃),250s(480℃),250s(650℃),200s(EC1),200s(EC2),150s(EC3)。

5.3.5 EC 阶段最高温度的研究

根据以下两步确定 EC 阶段最高温度:(1)设置新程序的 EC 阶段最高温度分别为 840℃, 870℃,930℃;(2)通过测试滤膜在最高温度时碳组分浓度,如果低于或者接近空白膜的 测量值,可认为该温度平台无碳组分产生,则 EC 阶段最高温度应低于该温度。

利用 DRI 仪器上使用程序 N5 测得的 24 个滤膜样品碳组分 (TC 浓度在 5~295µg/cm²之 间) 获得 EC_{840℃}、EC_{870℃}和 EC_{930℃}测量值,并计算其在 TC 中的占比,如图 5-6 所示。从图 5-6 (a)可知,三个温度下 EC 浓度范围分别为 0~1.47µg/cm²、0~0.86µg/cm²和 0~1.2µg/cm²。 从 840℃升到 870℃, EC 浓度无增长,反而呈下降趋势;从 870℃升到 930℃, EC 增加量 在 0-0.39µg/cm²之间,远小于仪器空白 TC 要求 (TC 低于 0.5µg/cm²)。从图 5-6 (b)可知, 三个温度下 EC 在 TC 中的占比都远低于 5%。



图 5-6 程序 N5 中通氧阶段高温平台 EC 组分变化

以上分析说明当温度升高至 840℃之后,基本无碳组分产生,即 EC 阶段最高温度设置 为 840℃即可。

5.3.6 停留时间的研究

5.3.6.1 TLLE 特征研究

原始升温程序 IMPROVE_A 和 NIOSH 的停留时间存在明显区别, IMPROVE_A 停留时间是通过 FID 回到初始值或者斜率是否为零而定,即停留时间不固定;而 NIOSH 的停留时间很短且是固定值,停留时间的显著差异一定会导致测量结果的不同。编制组为了研究停留时间对碳组分测量结果的影响,通过修改升温程序中每个温度平台的停留时间,即通过缩短 IMPROVE_A 的停留时间或延长 NIOSH 的停留时间,重新测试碳组分,研究停留时间变化 前后对 TLLE 和碳组分浓度的影响。

采用 N3 和 N4 两种测试用升温程序对北京市、济南市、包头市和西宁市的环境气溶胶 滤膜样品进行分析测试,四城市 TC 浓度范围在 3~226µg/cm²之间。N3 和 IMPROVE_A 在 DRI 2001A 型碳分析仪上进行测试,N4 和 NIOSH870 在 Sunset M5L 碳分析仪上进行测试。

获得的每个样品的 T₁、T₂和 T₃值全部结果展示在图 5-7 中。其中,每种升温程序四个 城市的样品按照碳组分浓度由低到高排序。从图 5-7 (a)可以看出,缩短停留时间前后比较

(IMPROVE_A和N3),TOT的T₁均为480℃,T₂均为580℃。不同之处在于T₃,缩短停留时间后透射光回到初始值的时间延后,从EC1阶段延后到EC2阶段(图中黑色虚线圈中的点),说明缩短停留时间导致包括OPC在内的碳组分挥发释放不完全,TOT不能快速恢复至初始值,因此可能会出现激光后偏现象。延长停留时间前后比较(NIOSH和N4),TOT的T₁和T₂无显著变化,且T₁和T₂相同,说明延长停留时间对结果无影响,反而是NIOSH升温程序中过高的无氧阶段温度会导致激光不能在最低点保持,更易出现激光提前抬升的情况,此时容易导致激光前偏现象。从图中还可以看出,激光延长停留时间前后TOT都能在EC1阶段回到初始值。



图 5-7 修改后的升温程序测试的 TLLE 特征展示

注:为作图方便,T₃设为900℃或者950℃,分别代表激光强度在 EC1 或 EC2 阶段回到初始值时的温度, 而非真正的900℃和950℃。

从图 5-7(b)可以看出,缩短停留时间前后比较(IMPROVE_A 和 N3), TOR 的 T₁=T₂=480℃,变为 T₁~T₂为 480℃~580℃。缩短停留时间后 TOR 回到初始值的时刻有延后 现象,从 EC1 阶段延后到 EC2 阶段(图中黑色虚线圈中的点)。延长停留时间前后比较 (NIOSH 和 N4), TOR 的 T₁从 800℃左右下降到 615℃,但都表现出 TOR 达到最低点后 立马抬升的情况。

以上分析说明,停留时间的改变对 TOR 达到最低点的时刻有很大影响;停留时间过短 可能会导致在无氧阶段 OPC 和 OC 的不完全反应,激光出现后偏现象;对于 NIOSH 及其衍 生升温程序,过高的无氧阶段温度和过短的停留时间可能会导致 OPC 的提前反应,激光出 现前偏现象。

5.3.6.2 碳组分变化研究

从以上分析可知,改变升温程序的温度和停留时间都会对 TLLE 产生影响,而温度对 TLLE 的影响似乎更大。编制组从对碳组分浓度的影响角度进一步探索二者的影响差异。分 别比较原始升温程序 IMPROVE_A 和 NIOSH870,测试用升温程序 N1、N3 和 N4 分析得到 的碳组分浓度大小,其中 IMPROVE_A 和 N1, NIOSH870 和 N1 的测试结果分别计算相对 偏差代表温度变化前后 TC、OC 和 EC 的差异; IMPROVE_A 和 N3 的测试结果计算相对偏 差代表缩短停留时间前后 TC、OC 和 EC 的差异; NIOSH870 和 N4 的测试结果计算相对偏 差代表延长停留时间前后 TC、OC 和 EC 的差异,结果如图 5-8 所示。可知,对于 TOT(图 5-8a),改变停留时间和温度对 TC 和 OC 的影响不大,相对偏差的第 10~90 百分位范围在 -14.2%~6.1%之间;EC 的相对偏差显著高于 TC 和 OC;缩短停留时间(N3 与 IMPROVE_A 相比)的相对偏差大于延长停留时间(N4 与 NIOSH870 相比)的结果,相对偏差的第 10~90 百分位范围分别为-29.8%~33.3%和-11.9%~14.9%。但可以看出,不管缩短还是延长停留时间,两者都低于温度变化(N1 与 IMPROVE_A 相比)引起的相对偏差,后者相对偏差的第 10~90 百分位范围为-70.6%~18.2%。但与 NIOSH870 相比,结果相差较小,后者相对偏差在 -0.1%~25.7%之间,原因可能是程序 N1 的 OC 阶段最高温度与 NIOSH870 相同。可见,从 TOT 结果来看,停留时间过短时,的确会改变碳组分浓度,但不如温度变化的影响显著。

从图 5-8(b) TOR 结果可以看出, 缩短和延长停留时间后 TC 和 OC 的相对偏差的第 10~90 百分位范围在-3.9%~3.7%之间; EC 的相对偏差的第 10~90 百分位范围在-12.0%~15.6% 之间; 温度变化后 TC 和 OC 的相对偏差的第 10~90 百分位范围在-5.8%~9.8%之间, EC 的 相对偏差的第 10~90 百分位范围在-65.1%~20.9%之间。可知, 停留时间和温度变化对 TOR 的影响要小于 TOT; TOR 也表现出温度变化的影响大于停留时间改变的影响, 尤其对 EC 浓度的影响更显著。

31



图 5-8 改变停留时间和温度前后碳组分的相对偏差

从以上分析可知,更改升温程序中的温度和停留时间对 TC 和 OC 的影响较小,但会使 EC 浓度出现很大差异;且改变升温程序中 OC 阶段最高温度的影响要大于改变停留时间的 影响;二者对 TOR 的影响大于 TOT。

综上编制组得到了优化后的升温程序,命名为 COTP,主要特点是 OC、EC 阶段最高温 度分别设置为 650℃和 840℃,其他温度设置和停留时间等参数与 IMPROVE 或 NIOSH 相 同。COTP 适用于 TC 测量值小于 100µg/cm²环境气溶胶样品。当然,根据图 5-5 的分析, 标准中也给出了推荐的完整升温程序:无氧阶段设置为:140℃(150s)、280℃(200s)、 480℃(250s)、650℃(200s);有氧阶段设置为:580℃(200s)、740℃(200s)、840℃ (150s)。

5.3.7 光学校正方法的研究

编制组使用以下三种方法对光学校正方法进行选择研究:

- 1) 根据升温程序的研究(见 5.3.4)可知采用透射光会使结果更稳定准确。
- 2)因反射光和透射光的区别主要是前者可检测滤膜表面裂解碳的变化,后者可以同时 检测滤膜内部和滤膜表面的裂解碳变化,因此可通过确定滤膜内部是否有裂解碳产 生来进行判断。
- 3)激光修正过程中会出现激光偏移的情况,一般会出现前偏(分割点在 OC 阶段)、 后偏(分割点在 CH4 峰处)和不偏(分割点在 EC1 峰范围内)三种情况。反射光 和透射光会导致偏移占比(偏移的样品个数占总样品个数的比例)有很大差异,从 而导致测量结果出现很大偏差,故可以通过反射光和透射光的偏移占比进行判断。

5.3.7.1 对 OPC 的影响研究

石英纤维滤膜具有一定厚度,滤膜内部呈纤维状,缝隙大,更易沉积颗粒物,Bautista 等(2015)研究认为使用石英纤维滤膜采样时,颗粒物首先沉积在滤膜内部。反射光和透射 光的区别主要是前者只监测滤膜表面 OPC 的变化,后者可以同时监测滤膜内部和滤膜表面
OPC 的变化,这个结论得到国内外学者的广泛认可。编制组选择北京、天津、淄博、临沂、 沈阳、新疆北疆和南疆共7个城市,编号为C1-C4,C6,C8和C9,合计370个PM_{2.5}样品 中不发生偏移的样品滤膜内部和滤膜表面OPC的含量变化作图5-9。其中,反射光测试的 OPC 代表滤膜表面的 OPC,记为 OPC_R,透射光测试的 OPC 代表滤膜表层和滤膜内部的 OPC 之和,记为 OPC_T,则 OPC_T-OPC_R可代表滤膜内部的 OPC。图5-9(a)可以看出,滤膜内 部 OPC 最高值可达 42.8µg/cm²,说明滤膜内部的 OPC 不容忽视。Khan 等(2012)研究得 到滤膜内部有挥发性碳存在,可能是 OPC 的一个来源。图 5-9(b)给出了滤膜内部与滤膜 表面的 OPC 差值。可以看出,大部分城市滤膜样品 OPC 差值在零点上下小幅度变化,说明 滤膜内部和表面都有 OPC 产生,且分布较均匀,这与 Chen 等(2004)的研究结果一致, 他认为 OPC 在整个滤膜上分布是均匀的。但也有部分城市滤膜表面测得的 OPC 要明显高于 滤膜内部,可能与不同城市采样时间不同有关,冬季污染较重的情况下,颗粒物浓度高,碳 组分浓度也高,会使 OPC 的含量增高。



图 5-9 不同城市环境气溶胶滤膜样品测试得到的 OPC 和 TC 比较(DRI2001A)

5.3.7.2 激光分割点偏移比较

本节对北京、天津、淄博、临沂、济南、沈阳、包头、新疆北疆、新疆南疆和西宁(编号为 C1-C10)共10个城市的1247个环境气溶胶 PM_{2.5}样品和944个 PM₁₀样品的碳分析数据和谱图进行统计分析,这些数据来自 DRI2001A 和 Sunset M5L 两种型号的碳分析仪。下图展示了10个城市中透射光和反射光发生偏移的样品个数占总样品个数的比例(简称偏移占比)。从图 5-10 可以看出,PM₁₀和 PM_{2.5}样品都表现出透射光偏移占比明显小于反射光,除 C9 城市外,透射光的偏移占比在0%~3.9%之间,反射光的偏移占比在0%~25.3%之间。C9 虽然也表现为透射偏移占比小于反射,但 PM₁₀的透射偏移占比明显高于其他 9个城市,原因是 C9 代表新疆南疆地区,采样季节为春季沙尘季,粗粒子中含有更高的 CC,分析结果受 CC 的影响较大。



图 5-10 不同城市不同环境受体滤膜样品测试碳组分的反射光(TOR)和透射光(TOT)偏 移比例变化

从以上分析可知,反射光相较透射光更易发生激光偏移现象,原因是反射光主要在滤膜 表面散射,更易受到多种因素干扰(Chow等,1993),比如管路的干净程度、滤膜在加热过 程中的颜色变化等。透射光受到干扰较少,且透射光可以监测滤膜内部的 OPC。编制组推 荐采用透射光对 OC、EC 进行修正。

5.3.7.3 激光分割点不发生偏移的浓度范围研究

编制组做大量实验发现,当 PM 浓度较高,且滤膜较黑(EC 浓度高)时,透射光基线 很低,在图上基本看不出光强变化;但当气体切换时,激光仍正常抬升,此时会出现透射光 的分割点在反射光之前,导致 OPC_T小于 OPC_R的情况。通过统计历年数据中 OPC_T-OPC_R<0 的数据,以及对应的 EC 占比,拟找出透射光不发生偏移的最优浓度范围。

对编制组所在实验室测试的十个城市的环境受体样品的碳组分数据进行处理,根据 TC 的不同浓度梯度,对 OPC_T-OPC_R<0 的个数占比和 EC/TC 占比进行统计,作图如下。可知, TC 浓度在 200µg/cm² 以上时,OPC_T-OPC_R<0 的个数比例为 78.8%±20.1%; TC 浓度小于 10µg/cm² 和在 100-200µg/cm² 时,OPC_T-OPC_R<0 的比例相当,分别为 29.9%±26.7% 和 27.1%±28.6%,但各城市之间差异较大(通过标准差可知); TC 浓度在 10~100µg/cm²之间 时,OPC_T-OPC_R<0 的比例最低,仅为 18.9%±25.6%,但各城市之间仍存在较大差异。从 EC 占 TC 比例看,EC 占比高,TC 浓度也高时,出现 OPC_T-OPC_R<0 的个数比例会更高,故 TC 浓度超过 200µg/cm²时,更易出现此种情况;次之是 TC 浓度超过 100µg/cm²的情况; TC 浓 度低于 10µg/cm²时,虽然 EC 占比不高,但是 OPC_T-OPC_R<0 的个数比例较高。故最终得到 透射光修正的最优 TC 浓度范围应该是在 10~100µg/cm²之间。



图 5-11 OPC 随 TC 浓度的变化

编制组为了进一步验证以上结果,选择 2014 年~2017 年西宁、沈阳、淄博、十堰、临 沂的样品在 DRI2001A 碳分析仪上的实验数据进行分析。因碳组分主要存在于细粒子中,故 根据 PM_{2.5}样品中 TC 的浓度梯度计算反射和透射光的偏移率,如下图所示,TC<10μg/cm² 时,反射和透射光的偏移比例都是最高的,分别达到 19%和 16%;TC>10μg/cm²时,透射 光的偏移比例明显降低,说明 TC 浓度高于 10μg/cm²时,透射光可以相对更准确地分割。



图 5-12 不同浓度梯度下 PM2.5 样品激光偏移比例与 TC 浓度的关系

结合前文研究结果可知透射激光分割准确的 TC 浓度范围应在 10~100µg/cm²之间。该 范围可为环境空气颗粒物样品的准确测定提供参考和依据。

5.3.8 结论

1)根据激光最低点温度延展法(激光最低点对应温度段、激光回到初始值对应温度)、高温是否有 OC 组分产生和停留时间实验研究得出在 TC 浓度小于 100µg/cm² 的情况下, OC 阶段的最高温度宜设置为 650℃;根据高温阶段 EC 浓度的测试研究得出 EC 阶段最高温度 宜设置为 840℃。据此编制组给出优化后的升温程序,将其命名为 COTP。

2)根据激光最低点温度延展法、滤膜表面和内部的 OPC 含量差异比较以及反射和透射 光的偏移比较得出透射光监测到滤膜内部含有最高可达 42.8 μg/cm² 的 OPC,且透射光相对 反射光不易发生偏移现象,据此编制组建议光学校正方法应为透射法。

3)根据激光最低点温度延展法,设置过长或过短的停留时间实验得出停留时间对碳组分的影响小于升温程序和光学校正方法,据此编制组建议 COTP 升温程序不对停留时间做强制要求,但根据实验结果给出了不同温度下停留时间的推荐值:150s(140℃),200s(280℃),250s(480℃),250s(650℃),200s(EC1),200s(EC2),150s(EC3)。

4)通过光学校正方法的研究得出透射光相对反射光用于校正 OC、EC 会更准确,且得 出透射光分割准确的 TC 浓度范围应在 10~100μg/cm²之间。

5.4 干扰和消除

碳酸盐碳(CC)的存在会干扰激光分割,所以需要对 CC 进行去除。文献指出测量或 者去除碳酸盐碳有三种方法。一是 NIOSH 升温程序中通过积分面积计算和去除 CC;二是 滤膜上滴一定浓度和体积的盐酸溶液去除 CC 后进行热光碳分析;三是用酸预处理后用红外 光谱法识别样品中的 CC。其中第一种方法只针对 NIOSH 升温程序,第三种方法需要借助 其他仪器,均不是最优的选择。Chow^[34]和 Perrone^[35]等文献中指出第二种方法在样品量足够 的情况下是最优选择,但这种方法也有不足:加酸不足不能起到去除 CC 的目的;加酸过多 会损伤仪器。故加酸量的选择很重要。

Chow 等^[35]研究得到去除 CC 的 HCl 浓度应为 0.4 mol/L,最多不超过 20 μL。编制组研 究也发现,对于 punch area=0.5 cm.² 的滤膜片,加酸 20 μL 已经全部浸润滤膜,可能还会溢 出;HCl 的浓度也不能高于 0.4 mol/L,否则会导致还原管很短时间内失活。故编制组配制 0.4 mol/LHCl对两个加酸量 10 μl 和 20 μl 进行验证;选择新疆沙尘季 a 样品(Ca²⁺浓度在 20~30 mg/L 之间)、环境受体 b 样品(Ca²⁺浓度在 5~10 mg/L 之间)和固定源或者移动源 c 样品 (Ca²⁺浓度在 0~1 mg/L 之间)分别代表含有高浓度 CC、非沙尘地区中高浓度 CC 和不含 CC 的情况。测试去除 CC 的加酸量。

选用三台 DRI2001A 碳分析仪(01/02/03 号机)进行测试。具体实验方案见表 5-3。

序号	IMPROVE_A升温程序	NIOSH870 升温程序	备注
1	样品	样品	样品 a、b、c
2	样品-HCl-10 µl	样品-HCl-10 µl	加 10 µl HCl
3	样品-HCl-20 µl	样品-HCl-20 µl	加 20 µl HCl

表 5-3 碳酸盐碳去除实验方案

表 5-4 是 3 个样品分别加酸 10μL 和 20μL 对应的 CC 去除占比,可以看出代表高浓度 CC 的样品 a 使用两种升温程序都表现为加酸 20μL 的去除效果明显高于 10μL;但两种升温 程序之间比较 CC 去除占比有很大差异。环境受体样品 b 加酸 10μL 和 20μL 去除效果相同, 对 OC 去除占比更高,但会导致 EC 浓度明显升高(负值);且两种升温程序比较 CC 去除 占比也有很大差异。样品 c 加酸后 TC、OC 和 EC 测量值都增大,说明当 CC 含量很低时, 加酸会严重影响其他碳组分的含量。

升温程序	编号	测试仪器	TC	OC	EC
	a/10 µl HCl	02 早加	23%	23%	24%
	a/20 µl HCl	02 写机	34%	41%	-4%
	b/10 μl HCl	02	6%	42%	-40%
	b/20 μl HCl	03 5 1/1	6%	47%	-45%
IMPROVE A	b/10 μl HCl	01	4%	39%	-34%
IMPROVE_A	b/20 μl HCl	01 5 1/1	10%	48%	-31%
	c/10 µl HCl	02 早却	-14%	-19%	19%
	c/20 µl HCl	05 5 1/1	-67%	-48%	-178%
	c/10 µl HCl	02 早却	-29%	-37%	-15%
	c/20 µl HCl	05 5 1/1	-37%	-29%	-53%
	a/10 µl HCl	02 早初	12%	12%	-6%
NIOSU	a/20 µl HCl	02 5 1/1	33%	34%	5%
NIOSH	b/10 μl HCl	02 早却	7%	18%	-22%
	b/20 μl HCl	03 与利L	10%	19%	-16%

表 5-4 CC 去除占比

从以上分析可知,在 CC 浓度异常高(比如 Ca²⁺浓度在 20 mg/L 以上)时,0.4 mol/LHCl 移取 20 μL 即能全部去除 CC;一般环境样品(比如 Ca²⁺浓度在 10 mg/L 以下)不建议加酸 处理; Ca²⁺浓度在 10~20 mg/L 之间时,需要通过开展预实验确定加酸量。升温程序对加酸 结果影响较大,说明统一升温程序很有必要。

5.5 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明,应使用符合国家标准的分析纯试剂,只有邻苯二甲酸氢 钾和蔗糖应为优级纯试剂。

(1)实验用水为新制备电阻率为 18.2 MΩ·cm 超纯水,并经过 0.45µm 微孔滤膜过滤和 脱气处理,TC本底值应远低于空白试验要求。编制组对不同时间取样的超纯水滴到烘烤多 次的空白滤膜上进行测试得到TC 在 0.01~0.2µg/cm²之间,实验数据如下表。

	TC ($\mu g/cm^2$)	$OC \ (\mu g/cm^2)$	EC ($\mu g/cm^2$)	电阻率 MΩ·cm
1	0.1	0.1	0	18.2
2	0.04	0.04	0	18.2
3	0.19	0.19	0	18.2
4	0.08	0.08	0	18.2
5	0.01	0.01	0	18.2
6	0.07	0.07	0	18.2
7	0.04	0.04	0	18.2
8	0.08	0.08	0	18.2
9	0.13	0.13	0	18.2

表 5-5 超纯水的碳组分测试结果

(2)滤膜烘烤温度要求:编制组选择不同温度和时长测试 110 张同品牌不同批次的滤 膜得到 550℃烘烤 2 小时后 TC 值均在 1 µg/cm²以下;继续选择多个品牌的空白石英纤维滤 膜进行测试,如下表所示,得到 550℃烘烤 3h 可以使 TC 值低于 0.5µg/cm²。故编制组认为 滤膜前处理要求应为 550℃烘烤 3h。

滤膜品牌	TC	OC	EC	备注	
MUNK-BAKE-1	0.14	0.14	0	MUNKTELL	
MUNK-BAKE-2	0.13	0.13	0	(瑞典)	
MUNK-BAKE-3	0.27	0.27	0	烘烤后	
MTL-BAKE-1	0.42	0.42	0	Measurement	
MTL-BAKE-2	0.21	0.21	0	Technology	
MTL-BAKE-3	0.27	0.26	0.01	Laboratories 烘烤后	
PALL-BAKE-SMALL-1	0.2	0.2	0	D 110 47	
PALL-BAKE-SMALL-2	0.44	0.44	0	Palifiex 4/mm	
PALL-BAKE-SMALL-3	0.25	0.25	0	一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	
PALL-BAKE-BIG-1	0.22	0.22	0	D 110 0*10.	
PALL-BAKE-BIG-2	0.47	0.47	0	Pallflex 8*10in	
PALL-BAKE-BIG-3	0.73	0.72	0.01	一、洪汚厄	
MUNK-1	2.79	2.73	0.06	MUNKTELL	
MUNK-2	2.47	2.34	0.13	(瑞典)	
MUNK-3	2.13	2.06	0.07	烘烤前	
PALL-BIG-1	0.79	0.79	0	Dallflay 9*10	
PALL-BIG-2	1.03	1.03	0	Faimex 8 10m 州佬苗	
PALL-BIG-3	0.8	0.8	0	烘烤削	
MTL-1	1.4	1.4	0	Measurement	
MTL-2	0.74	0.74	0	Technology	
MTL-3	1.94	1.83	0.11	Laboratories 烘烤前	

表 5-6 不同品牌空白石英纤维滤膜的碳组分测试结果

(3)邻苯二甲酸氢钾(一般简称 KHP)和蔗糖晶体粉末应为有证标准物质。编制组使用的是经中国计量科学研究院认证的标准物质。本标准中给出的碳浓度只是示例浓度,实际可根据样品浓度范围配制适宜的标准溶液,使样品浓度在标准曲线的线性范围内。

(4) 0.4mol/L 的 HCl 溶液用于 CC 的去除,可以通过浓盐酸进行稀释。编制组给出的方法即量取 3.3 ml (3.229 ml~3.436 ml)浓盐酸溶液(质量分数是 36%~38%,密度是 1.179~1.189 g/cm³,相对分子质量是 36.46),在烧杯中稀释至 100 ml。

(5)分析常用载气为高纯氦气,但因为氦气多为进口,价格昂贵,故可用高纯氩气进 行替代,混合气配比不变。编制组自 2022 年开始进行氩气测试,2023 年开始编制组所在实 验室已实现高纯氩气替代高纯氦气,从图 5-13 和 5-14 可以看出,所有测试样品符合标准要 求。高纯氢气用于还原炉催化剂保护、还原 CO₂ 到 CH₄、作为 FID 载气点火;可购买市售 高纯氢气钢瓶或使用氢气发生器。含氧混合气(He/Ar-O₂)用于给仪器提供有氧环境;甲烷 内标气(He/Ar-CH₄)用于分析校正、三峰检测和催化剂检查。

(6) 干洁空气用于制作压缩空气,可通过购买空气钢瓶,或者使用空压机。主要作为 FID 载气和高纯氢气在一定氢空比下实现 FID 点火。压缩空气不流经主要气路,纯度对测试 结果影响可忽略。如使用气瓶,应放在独立的气瓶间,如果放在室内,尤其是氢气瓶,氢火 焰检测器的尾气要有管线引至室外,以免氢火焰检测器意外熄火后氢气溢出,在室内聚集。

5.6 仪器和设备

(1)有机碳元素碳分析仪包括三个部分:热解析系统、光学校正系统和检测器。另外 还包括程序升温系统、配套气体、数据采集系统等。具体可参见仪器安装说明书。

热解析系统包括样品炉和氧化炉。根据检测器的不同,选择是否配备还原炉。当使用 FID 检测器时,需要配备还原炉(将 CO₂还原 CH₄);当使用 NDIR 检测器(直接测 CO₂) 时,不需要配备还原炉。参照市面常用碳分析仪器样品炉的温度以及根据 OC、EC 定义, 升温程序的最高温度等,得到样品炉的温度范围为 120 ℃~900 ℃,氧化炉温度范围为 900 ℃±2 ℃,还原炉温度范围为 420 ℃±2 ℃。氧化炉中采用氧化锰(MnO₂)或具有等效性 能的物质作为氧化催化剂,还原炉中采用六水硝酸镍(Ni(NO₃)2·6H₂O)或具有等效性能的物 质作为还原催化剂。

光学校正系统主要包括激光光源、光纤和激光信号接收器等。对激光波段有一定要求, 应为红光波段(625 nm~740 nm), 市面仪器常用波段是 633 nm 和 660 nm 等。

(2)马弗炉应专门用于石英纤维滤膜烘烤,并且每次在使用前应先升温至1000℃去除内腔杂质,降温后再进行滤膜烘烤操作。

(3) 天平用于滤膜称量和标准物质称量。天平的精度要求按照 HJ 618 中 5.4 的规定为 0.1 mg 或 0.01 mg。但随着天平技术的发展,目前自动称重系统应用逐渐增多,称重精度可 达 0.001 mg。

(4) 滤膜截取器一般为不锈钢或者合金钢材质。根据不同仪器的要求,有不同的型号。 可购买,也可定制。滤膜截取器第一次使用前应重新测量内径尺寸,以实际测量的尺寸为依 据计算截取器切口面积(punch area)。

(5) 微量注射器用于盐酸溶液和标准溶液的移取。10µL 移液器可移取 10µL 及以下的体积,绘制校准曲线可用其移取 3µL、5µL、10µL; 20µL 移液器可移取 20µL 及以下的体积, 绘制校准曲线用其移取 10µL 和 20µL。

5.7 样品

5.7.1 滤膜样品的称量和保存

按照 HJ 194 和 HJ 664 的相关要求进行点位布设和样品采集。

按照 HJ 618 和 HJ 656 的相关要求进行运输和保存。HJ 656 只针对 PM_{2.5}样品,HJ 618 规 定了 PM₁₀和 PM_{2.5}的测定重量法,本标准参考了以上两个标准。采样前后的滤膜应放入同 一滤膜盒,并密封保存。运输过程中应在 0 ℃~4 ℃条件下冷藏储存,避免折叠或挤压。带 回实验室后,应尽快放在恒温恒湿设备中平衡至少 24 h 后称量。平衡条件为:温度应控制 在 15℃~30℃范围内任意一点,精准控温 ±1 ℃;湿度应控制在 45%~50%范围内。如不能 及时测定,应将滤膜放置在 0 ℃~4 ℃条件下封闭冷藏保存,最长不超过 30 d。

5.7.2 全程序空白试样的制备

全程序空白试样的目的应是检测从采样到分析整个过程中人为原因造成的误差,故制备 方法为:将与样品滤膜同期的空白滤膜带到采样现场,放入采样器但不采集颗粒物样品,随 后即刻取出放回滤膜盒,与样品滤膜经历相同的运输、保存、称量过程得到全程序空白试样。 另有观点认为空白滤膜应在采样器中不开机的情况下放置 23h。编制组不建议增加这句话, 因为这个过程可能会吸附有机气体,是无法彻底避免的非人为误差,且会导致全程序空白试 验 TC 测量值出现较大偏差,达不到标准要求。

5.8 分析步骤

5.8.1 升温程序

本标准推荐使用表 5-1 中命名 COTP 的升温程序,其特点是 650℃和 840℃为固定温度 点,其他参数可根据需要进行调整。为了便于提高可操作性,在文本中给出了推荐的停留时 间,每个升温阶段的停留时间为温度爬升和温度保持的总时间。另外,还应注意无氧/有氧 升温阶段设置的温度不应超过各自终点温度。

5.8.2 校准曲线的建立

六点法绘制校准曲线时,对于标准溶液浓度的选择,应满足以下条件:绘制的校准曲线 应涵盖所测浓度的最大值和最小值。故实际分析样品时,应预测试本批次样品的碳组分浓度, 如果超出校准曲线线性范围,应重新配制标准溶液,绘制新的校准曲线。具体方法见 5.11.4。

不同仪器建立的校准曲线横坐标有所差别,为了提高可操作性,编制组给出了两种校准 曲线建立方法:以 OC 和 EC 的响应峰面积之和与 CH4 内标峰面积的比值为横坐标,或者以 TC 测量值为横坐标;以标准溶液中碳的质量为纵坐标,建立校准曲线。需注意,如果使用 碳峰面积比作为横坐标得到的斜率可以直接替换仪器上的斜率值;如果使用 TC 测量值作为 横坐标得到的斜率,则只能作为校正系数,对仪器原有的校正系数进行修正。

5.8.3 颗粒物样品和空白试样的测试

样品分析时的条件应与标准溶液测试时相同。

滤膜在测试过程中,不同截取器截取的滤膜片面积不同,在程序输入时,要按当前使用的截取器面积输入。具体测试流程参见 QX/T 508—2019。

空白试样分为仪器空白和全程序空白。本标准规定的仪器空白指分析设备内不放置滤 膜或放置空白滤膜,每日开始分析前,按照与样品滤膜相同的操作步骤进行仪器空白试样测 试。本标准规定的全程序空白指采样现场带回的空白试样按照与颗粒物样品相同的操作步骤 进行测试,也称现场空白。

5.9 结果计算与表示

碳分析得到的直接测试结果是特定面积滤膜片上的碳组分含量,根据 HJ565 的要求转

40

为单位面积质量浓度,单位为µg/cm²,即碳组分含量(µg)除以截取器面积(cm²)得到。 滤膜截取器面积需要准确测量和计算。

当需要把碳组分含量转化为空气颗粒物中的质量浓度时,需要知道滤膜采样体积和滤膜 有效沉积面积等信息。采样体积可以是标况体积或者工况体积,对应标况质量浓度和工况质 量浓度。滤膜有效面积是指滤膜上实际颗粒物沉积面积,而非滤膜的总面积,因为滤膜放在 滤膜夹中再放到采样器中采样时,会有一圈没有颗粒物沉积的白边。

按照 HJ168—2020 的规定,结果表达中一般要求小数位数与检出限保持一致,但一般 不超过 3 位有效数字。本标准中其他技术参数的有效数字要求也按照 HJ168—2020 执行。

5.10 准确度

准确度包括精密度和正确度,测试数据参见方法验证报告。

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 三峰检测

本标准中三峰检测属于仪器核查步骤。每天样品分析开始和结束应做三峰检测,三个内标峰峰面积的相对标准偏差(RSD)不能超过5%,否则当天样品作废需要重做。另外,每天开始和结束做的降温阶段的CH4峰峰面积的相对偏差不能超过10%。编制组通过2018-2024年的实验数据进行了验证,如下图所示,当出现甲烷转化管还原效率下降和漏气等现象时,会导致甲烷峰面积降低,RSD逐渐变大直至高于5%。正常情况下,临近两个甲烷峰计算的相对偏差均在±10%以内,且相对标准偏差均在5%以内,说明标准中的指标要求可行。



图 5-13 近五年三峰检测的甲烷峰面积和相对标准偏差

5.11.2 空白试验

(1) 仪器空白:《大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规定(第一版)》 (2019 年 5 月) 和 QX/T508—2019 中规定仪器空白的 TC < 0.5 μg/cm²; GB/T 32465—2015 中规定仪器空白要小于方法检出限。因本标准研究的方法检出限为 1 μg/cm²,综合考虑认为 仪器空白 TC 应<0.5 μg/cm² 更合理。仪器空白应在每天开始分析实际样品前,按照仪器说明书的步骤进行测定。

(2)全程序空白:《大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规定(第一版)》 (2019年5月)中规定现场空白要小于方法测定下限(即为4倍方法检出限);GB/T 32465—2015中规定现场空白小于方法检出限。考虑到整个采样过程代入的误差会更大,对 全程序空白的要求不能过于严格,故认为全程序空白低于方法测定下限更符合实际需求。本 标准的方法测定下限为4µg/cm²,故本标准规定全程序空白 TC 应<4µg/cm²。现场采集的 每批次样品,都应有全程序空白试样,在本批次样品开始分析前,首先对全程序空白试样进 行分析测定。

5.11.3 校准曲线

《大气颗粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规定(第一版)》(2019 年 5 月) 中规定校准曲线相关系数>0.995; GB/T 32465—2015 中规定校准曲线相关系数>0.997; HJ 168—2020 中规定定量方法线性回归方程的相关系数不低于 0.999。

因热光法碳分析仪优化后透射光校正最佳范围是 10µg/cm²~100µg/cm²,编制组据此配制 3.098µg/µL 的 KHP 标准溶液 (含碳量是 61.96µg),在 5 个实验室 (国家环境分析测试中心、国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司、河北正态环境检测有限公司、北京科方创业 科技企业孵化器有限公司和山东省淄博生态环境监测中心)开展校准曲线的制备验证。6 点法 (0µL、3µL、5µL、10µL、15µL、20µL) 绘制校准曲线。编制组给出两种建立方法:一是以 OC 和 EC 的响应峰面积之和与 CH4 内标峰面积的比值为横坐标;二是以 TC 测量值为横坐标,结果如下表所示:不同实验室使用新修改的升温程序得到校准曲线的相关系数 R 都能达到 0.999 以上,故本标准规定标准曲线的相关系数 R 应≥0.999;当以碳峰面积为横坐标时,应保证校正斜率与上一次的校正斜率相对偏差应在±10%范围内,当 TC 测量值为横坐标时,校准曲线斜率介于 0.9771~1.0672 之间,即在(1±0.1)范围内;截距都介于 -0.4755~0.0219 之间,即在±1范围内。

如下表所示,校准曲线的中间点(10μL)浓度相对误差在-6.9%~2.3%之间。《大气颗 粒物组分手工监测质量保证与质量控制技术规定(第一版)》(2019年5月)和《国家大 气颗粒物组分网手工监测作业指导书(第一版)》(2021年1月)中都规定中间点浓度偏 差<5%;QX/T508—2019中和中间点浓度相似含义的为单点校准,要求相对误差在±5%以 内。因本标准使用了多种热光法碳分析仪器,且在多个实验室进行测试,中间点浓度相对误 差范围稍大,故编制组认为中间点(10μL)浓度的相对误差在±10%之内更具有普遍适用性。

实验室号	校准曲线相关系数 R	斜率	截距	中间点浓度测定偏差	备注
2	0.9996	16.54/1.0003	-0.2931/-0.3443	2.3%	DRI2001A
3	0.9999	21.35/1.0223	-0.4665/-0.4755	0.1%	Sunset M5L
4	0.9999	19.94/0.9771	0.085/-0.0132	1.9%	Sunset M5L
5	0.9999	22.18/1.0672	0.0058/0.0219	-6.9%	DRI2015
6	0.9998	25.89/0.9965	-0.372/-0.3706	2.2%	DRI2001A

表 5-7 校准曲线和中间点浓度

5.11.4 平行样测定

平行样测定是连续做样过程中每天必须做的质控步骤。当天分析工作结束前,随机抽取 一个样品平行测试一次,与第一次测试的结果进行比较,计算相对偏差。因为测量过程可能 存在随机误差或样品不均匀的影响,一般如果第一次重新测定结果不理想,可再次测定一次, 或重新随机抽取1个样品再次进行平行测定。

编制组统计了近五年 396 个样品的平行样测试结果,从测试数据看,TC 平行样相对偏差较小,但 OC 和 EC 浓度由于受到激光校正的影响,OC、EC 分割点不易确定,所以平行样偏差会较大。尤其当 EC 浓度比较低时,相对偏差相差更大一些。故平行测试中,对 TC 要求更高。如下图所示,能达到标准范围要求(TC 在±5%内,OC 在±10%内,EC 在±20%内)的数据 TC、OC 和 EC 均占到 90%以上,说明平行测试的要求可实现。另外 10%也可以通过再次测试达到要求。故结果符合标准要求。



图 5-14 近五年重复性测定平行样品相对偏差

5.11.5 标准间参数比较

将本标准与碳组分测量的其他已发布标准的性能指标进行比较如下表,可以看出,不同 标准之间指标要求虽略有差异,但基本在相同水平范围。

		《环境空气颗粒物	《大气气溶胶碳组	《大气气溶胶元素
→111. <i>-37</i> .	本标准	(PM _{2.5})中有机碳和元	分膜采样分析规	碳与有机碳测定
刈比坝		素碳连续自动监测技术	范》(QX/T	——热光分析方法》
		规范》(HJ 1327—2023)	508—2019)	(QX/T 70—2007)
送田范围	适用于环境空气颗	适用于采用热学-光学校	适用于采用热光分	适用于气象及相关
迫用把回	粒物(PM ₁₀ 和PM _{2.5})	正法或热学-光学衰减法	析法对大气气溶胶	行业利用热光分析

表 5-8 相关标准间参数比较

对比项	本标准 中有机碳和元素碳 的测定。	《环境空气颗粒物 (PM _{2.5})中有机碳和元 素碳连续自动监测技术 规范》(HJ 1327—2023) 的环境空气颗粒物 (PM _{2.5})中有机碳和元 素碳连续自动监测系统	《大气气溶胶碳组 分膜采样分析规 范》(QX/T 508—2019) 碳组分的膜采样分 析	《大气气溶胶元素 碳与有机碳测定 ——热光分析方法》 (QX/T 70—2007) 方法进行大气气溶 胶元素碳和有机碳 的测定
方法原理	热光分析法	热字-光字校止法、热光- 光学衰减法	热学-光学校正法	热学-光学校正法
仪器组成	主要有热解析系统、 光学校正系统和检 测器等部分组成	包括样品采集单元、分析 单元、数据采集与控制单 元、数据处理单元、辅助 设备等	由主机、氧化炉、 检测器和激光探测 器等部分组成。根 据检测器的不同, 可选配还原炉	由主机、氧化炉、还 原炉、火焰离子检测 器和激光探测器等 部分组成
温度、大气压 示值误差	无	±2 °C, ±1 kPa	无	无
采样流量	无	平均流量相对误差±5%; 流量相对标准偏差≤2%; 平均流量示值误差±2%	无	无
辅助气体流 量	无	相关系数≥0.999; 斜率 0.95~1.05; 截距: -1~1 ml/min	无	无
检出限	TC: 0.7 μg/m ³ 、OC: 0.4 μg/m ³ 、EC: 0.3 μg/m ³	TC: 1 μg/m ³	0.93 μg/cm ²	0.93 μg/cm ²
三峰检测	相对标准偏差≤5%	相对标准偏差≤5%	相对标准偏差< 5%	无
平行检测	TC、OC、EC 相对 偏差应分别在±5%、 ±10%、±20%之内	无	TC、OC、EC 相对 偏差应分别在 ±5%、±10%、±20% 之内	TC 偏差在±10%之 内; OC、EC 偏差在 ±5%之内
空白试验	仪器空白 TC<0.5 μg/cm ² ; 全程序空白 TC<4 μg/cm ²	仪器空白 TC≤0.3 μg; 系 统空白 TC≤2 μg/m ³	仪器空白 TC< 0.5μg/cm ²	无
校准曲线	相关系数≥0.999; 截 距:±1; 以 OC 和 EC 的响应峰面积之 和与 CH₄内标峰面 积的比值为横坐标 时,斜率与上一次的 结果相对偏差应在 ±10%范围内;以 TC 测量值为横坐标时, 斜率应在1±0.1范围	相关系数≥0.995; 斜率: 0.9~1.1; 截距: -1~1µg	相关系数≥0.999; 斜率相对偏差 ±10%; 截距: ±0.5 µg	无

		《环境空气颗粒物	《大气气溶胶碳组	《大气气溶胶元素
オレ西	木卡准	(PM _{2.5})中有机碳和元	分膜采样分析规	碳与有机碳测定
刈比坝	平协准	素碳连续自动监测技术 范》(QX/T		——热光分析方法》
		规范》(HJ 1327—2023)	508—2019)	(QX/T 70—2007)
	内			
中间点浓度	相对得关100/	相对语关100/	单点检测相对误差	Ŧ
相对误差±10% 检测		/Ⅱ/川 庆左±10%	±5%	

5.12 注意事项

热光分析法测定碳组分时会受样品量、样品来源等影响导致激光分割不准确,这种情况 需要对数据进行修正。文献对数据修正这方面的介绍较少,仅有二次方程拟合、更改激光初 始值位置、重新绘制激光衰减和碳浓度的曲线图、通过增加激光波段引入棕碳,正定矩阵因 子法(PMF)区分 OC、EC 热特性和针对 Sunset 半连续碳分析仪研发的开源软件分析分割点不 确定度。但这些方法只是针对影响激光分割的某一种因素,或者某一类样品,或者局限于某 种仪器等,存在复杂性和局限性。课题组根据大量碳分析数据,对偏移情况进行总结,提出 了"归零法"和"替代法"两种更简单实用的偏移数据处理方法,建议可参考使用。具体方法介 绍如下:

1) 归零法,即将通氧时刻作为 OC、EC 分割点,实际操作中将 OPC 测量值归为 0,记 为 OPC₀。这种方法相对简单,但也存在导致 OC 被低估和 EC 被高估的问题;

2) 替代法,即同一采样点、同类来源的激光不偏样品的 OPC 替代偏移样品的 OPC, 记为 OPC_{re};

3) 替代规则: a)不偏样品的 OC、EC 分割点一般在 EC1 阶段,故 OPC_{re}<EC1; b)根据 TOR 测量滤膜表面的 OPC(记为 OPC_R),而 TOT 可同时测量滤膜内部和表面的 OPC 的原则, 透射校正的替代值 OPC_{re}应大于 OPC_R; c)可选择不偏样品 OPC 均值做替代值; d)可通过 OC/EC 的比值判断替代值是否合适。一般同一采样点、相同来源的样品该比值相差不大。 综上可得到: OPC_R<OPC_{re}<EC1。

4) 偏差比较

激光偏移现象在污染源样品中更易发生,本标准利用三种扬尘源样品作为示例对使用归 零法和替代法前后的测量偏差进行比较,可以更加明显看到使用归零法和替代法对数据进行 处理的优势。

因为实际样品碳分析测试目前还无法得到 OC、EC 的真值,故可以用参比值与测量值 进行比较来计算相对偏差,使用替代法的 OPC_{re} 作为参比,计算实际样品的测量偏差,将实 际样品分为偏移样品(前偏和后偏)和不偏样品分别计算相对偏差,可以得到 3 种扬尘不偏 样品中 OC 和 EC 的相对偏差最小,分别为 0.1%~2.9%和 0.1%~20.6%;前偏对 OC 的影响较 大,相对偏差为 0.6%~13.8%;后偏对 EC 的影响较大,相对偏差为 66.6%~149.6%。可见激 光分割点偏移对结果的影响不容忽视。



图 5-15 使用归零法和替代法前后的偏差比较

使用归零法和替代法对偏移数据进行修正处理后,通过与参比值比较得到归零法和替代法的相对偏差。分 2 种情况: a)偏移样品用 OPC_{re} 作为参比,故只能计算归零法的相对偏差; b)偏移样品用 OPC_{re}作为参比,可同时计算归零法和替代法的相对偏差。如图 5-15 (c 和 d)所示,使用不同参比计算的归零法中 OC、EC 相对偏差在不同扬尘中有差异,但整体上 OPC _{不偏}作为参比的相对偏差更大。原因是每个样品的 OPC_{re}不同,但 OPC_{re}作为平均值是相同的,进一步说明 OPC_{re}作为参比的合理性。另外,3种扬尘中用归零法计算的 OC、EC 的相对偏差都大于替代法,OC:0.1%~10.3%(归零法),0.1%~2.9%(替代法);EC:2.1%~52.5%(归零法),0.1%~20.6%(替代法)。但 2 种方法都明显小于激光分割点偏移导致的偏差(图 5-15a 和 b),说明归零法和替代法是 2 种可行的偏移数据处理方法。

6 方法比对

根据 HJ168—2020 的要求,新方法标准应与现行环境监测分析方法标准进行比对。因为目前热光分析法的两个现行标准 QX/T 70—2007 和 QXT 508—2019 都没有规定具体的升 温程序和光学校正方法。故编制组选择国内外普遍适用的两种升温程序 IMPROVE_A 和 NIOSH870 与本标准得到的升温程序 (COTP)进行比较,配合反射和透射修正方法开展比 对实验。此外还增加了连续自动监测仪器的采样和测试比对,可证明热光法在线仪器可使用

本标准的升温程序。

6.1 方法比对方案

6.1.1 不同升温程序设置

根据实验测试得到新的升温程序和光学校正方法,设置原程序和新程序的升温程序和光学校正方法如表 6-1 所示。其中,新升温程序即对原 IMPROVE_A 和 NIOSH870 升温程序的温度设置进行更改后得到:把 OC 阶段最高温度调整为 650℃,修改原 NIOSH870 程序 OC 几个温度段的温度值与 IMPROVE_A 相同;延用 IMPROVE_A 和 NIOSH870 的停留时间。修改后的新程序分别命名为 COTP-1 和 COTP-2。

升温	原始是	升温程序(℃))	本标准升温程序(℃)		
程序	IMPROVE_A	NIOSH870	光学校正	COTP-1	COTP-2	光学校正
OC1	140	310		140	140	
OC2	280	475		280	280	
OC3	480	615		480	480	
OC4	580	850		650	650	
OC5		550			550	
EC1	580	550	TOT/TOR	580	625	TOT
EC2	740	625		740	700	
EC3	840	700		840	775	
EC4		775			840	
EC5		850/870				
EC6		870/930				

表 6-1 不同升温程序设置

6.1.2 比对单位和仪器选择

根据调研结果,选用国内普遍使用的热光法碳分析仪(表 6-2)对滤膜样品进行测试。

表 6-2 仪器比对情况

比对单位	仪器名称	规格型号	升温程序	光学校正	备注
中国环境科学研究院	热光碳分析仪 (手工)	DRI 2001A	IMPROVE_A COTP-1	反射和透 射	原、新程序
北京市生态环境监测中心	热光碳分析仪 (手工)	Sunset M5L	NIOSH870 COTP-2	反射和透 射	原、新程序
中国计量科学研究院	热光碳分析仪 (手工)	DRI 2001A	IMPROVE_A COTP-1	反射和透 射	原、新程序

沈阳环境科学研究院	热光碳分析仪 (手工)	OCEC201	IMPROVE_A COTP-1	反射和透 射	原、新程序
黑龙江省环境监测中心站	热光碳分析仪(手 工)	DRI 2015	IMPROVE_A	反射和透 射	原程序
天津师范大学	热光碳分析仪 (手工)	Sunset M5L	NIOSH870	反射和透 射	原程序
国检测试控股集团北京京 诚检测服务有限公司	热光碳分析仪 (手工)	DRI 2001A	COTP-1	反射和透 射	新程序
河北正态环境检测有限公 司	热光碳分析仪 (手工)	Sunset M5L	COTP-2	反射和透 射	新程序
河北先河环保科技股份有 限公司	热光碳分析仪 (自动)	Sunset M4	NIOSH870 COTP-2	透射	原、新程序

6.1.3 方案设计

1) 历史滤膜:实验室已有质量浓度和碳组分测量结果的滤膜采用 COTP 升温程序测试。 历史滤膜的选择规则:一是 TC 浓度范围在本标准给出的最优测量范围(10~100μg/cm²)之 间;二是对滤膜均匀性进行测试,即选择历史滤膜同期、相同仪器采样的平行滤膜,每张滤 膜随机在不同半径、不同周长位置截取 10 个滤膜片上机测试。要求 TC、OC 和 EC 的相对 偏差在平行样要求范围内,即 TC<5%, OC<10%, EC<20%。

2) 新采样滤膜:

a) 在中国环境科学研究院风洞楼楼顶利用康姆德瑞达自动换膜采样器(LVS, 16.7L/min)采集 47mm 石英纤维滤膜样品(2018年);利用国产武汉天虹中流量采样器(100L/min)采集 90mm 石英纤维滤膜样品(2020年);同步在风洞楼,利用自动 Sunset M4 碳分析仪采集样品数据。

b) 连续采样 15 天。要求手工采样数据和自动数据都满足采样时间 17 小时以上为有效 滤膜样品。

c) 得到的有效滤膜样品 4 等分(47mm)和 8 等分(90mm),分别在表 6-2 的手工法 仪器进行碳组分(TC、OC 和 EC)测试。

3) 手工仪器之间计算 TC、OC 和 EC 的 RSD1, 手工和自动合并计算 RSD2。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 原程序比对

2019 年分别在编制组所在单位中国环境科学研究院和北京市生态环境监测中心,以及 天津师范大学和黑龙江省环境监测中心站对 60 张新采样滤膜进行原程序比对测试,使用的 仪器有 DRI2001A、DRI2015 和 Sunset M5L;同时利用河北先河环保科技股份有限公司的 Sunset M4 连续自动碳分析仪在采样期间同步开展在线采样分析。

2020年分别在编制组所在单位中国环境科学研究院和北京市生态环境监测中心,以及

中国计量科学研究院和沈阳环境科学研究院进行了 21 张新采样滤膜的原程序比对测试,使用的仪器有 DRI2001A、OCEC201 和 Sunset M5L。对测试的所有透射修正结果进行了整理分析。

6.2.2 新程序比对

2020年在编制组所在单位中国环境科学研究院和北京市生态环境监测中心,以及中国 计量科学研究院、沈阳环境科学研究院、国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司和河 北正态环境检测有限公司进行了24张历史滤膜的新程序比对测试,使用的仪器有 DRI2001A、 OCEC201 和 Sunset M5L。

同年又在编制组所在单位中国环境科学研究院和北京市生态环境监测中心,以及中国计量科学研究院、沈阳环境科学研究院和河北正态环境检测有限公司进行了 21 张新采样滤膜的程序 N 比对测试,使用的仪器有 DRI2001A、OCEC201 和 Sunset M5L;同时利用河北先河环保科技股份有限公司的 Sunset M4 连续自动碳分析仪在采样期间同步在线采样分析。

对测试的透射修正结果进行了整理分析。原程序和新程序实际比对情况参见表 6-3。根据 2020 年测试的 21 张滤膜的原、新程序结果给出最终手工比对结果。根据 2019 年测试的 60 张滤膜的原程序和 2020 年测试的 21 张滤膜的新程序结果给出手工和自动的比对结果。

比对程序	测试时间	单位/仪器 数量	滤膜数量	滤膜类型	是否同步在线 采样
	2019年	5/4(包括连续 自动仪器)	60	新采样滤膜 (47mm)	是
原程序	2020年	4/3	21	新采样滤膜 (90mm)	否
新程序	2020年	6/3	24	历史滤膜 (47mm)	否
	2020年	6/4 (包括连续 自动仪器)	21	新采样滤膜 (90mm)	是

表 6-3 仪器比对情况

6.2.3 比对结论

6.2.3.1 手工法仪器之间比对结果

同一批滤膜(n=21)使用原程序和新程序在不同手工法碳分析仪(表 6-2)上测试的 TC、 OC 和 EC 分别取平均值后计算相对标准偏差 RSD。同一样品在不同仪器上测试结果的 RSD 的大小可以反映不同仪器之间测试的平行性差异,RSD 越小,代表仪器之间的平行性越好, 可比性高。基于 21 个滤膜样品原、新程序的 RSD 做柱状图(图 6-1)可以通过离散性看出 不同程序测试结果的变化。如图 6-1 所示,原程序测试得到的 TC、OC、EC 的 RSD 分别为 5.5%±2.1%、7.0%±3.2%和 37.6%±19.3%,新程序测试得到的 TC、OC、EC 的 RSD 分别 为 6.4%±2.0%、7.4%±2.2%和 12.8%±6.6%,与原程序比较,新程序在不同仪器之间数据 的离散性明显降低,尤其是 EC 的测试结果有明显改善,说明新程序较原程序测试的 TC、 OC 和 EC 在不同仪器之间的平行可比性明显提高。





进一步用该批次滤膜(n=21)使用原程序和新程序在不同手工法碳分析仪(表 6-2)上 测试结果计算得到的 OC/EC 比值数据做柱状图见 6-2,透射光修正的裂解碳 OPC 的值做柱 状图见 6-3。OC/EC 比值和 OPC 的大小都可以反应激光分割的相对准确性,数值越小说明 激光分割相对越准确。从图 6-2 和 6-3 看出,新程序的 OC/EC 比值和 OPC 的值与原程序比 较,在不同仪器之间的离散性都明显降低,说明新程序结合透射光修正,使得不同仪器之间 激光分割点相对更接近。





图 6-3 不同手工仪器测试同一组样品透射修正的 OPC 比较

可见,新程序使 OC、EC 在不同手工碳分析仪上测量的平行性、准确性得到了很大的提高,进而提高了 OC、EC 的可比性。

6.2.3.2 加连续自动仪器后的比对结果

同一批滤膜使用原程序(n=60)和新程序(n=21)在不同手工和自动碳分析仪上测试的TC、OC和EC分别取平均值后计算相对标准偏差RSD,并做柱状图6-4。可知,原程序测试得到的TC、OC、EC的RSD分别为21.7%±13.7%、23.8%±12.6%和37.4%±17.9%,新程序测试得到的TC、OC、EC的RSD分别为12.7%±5.0%、10.4%±4.3%和26.6%±13.4%,与原程序比较,新程序在不同仪器之间数据的离散性也有一定程度的降低,TC和OC更为明显。说明新升温程序的使用,提高了手工和自动碳分析仪的测试结果的可比性。



图 6-4 手工和自动碳分析仪器之间测试同一批样品的碳组分 RSD 比较

进一步对不同手工碳分析仪测试的 OPC 和计算的 OC/EC 取平均值后分别与自动碳分析 仪结果进行比较,计算相对偏差,原、新程序结果如图 6-5 所示。从 OPC 的相对偏差看, 原程序是 98.9%±0.5%,新程序是 56.7%±37.5%,说明原程序测试的 OPC,手工和自动结果 相差更大,所有样品相对偏差都在 98%以上,新程序明显低于原程序,说明新升温程序明 显缩小了手工和自动测试的 OC、EC 分割点的差别;但从 OC/EC 比值的相对偏差看,原程 序是 33.4%±13%, 新程序是 31.4%±14.4%, 几乎无差异。

可见,新程序相比原程序,一定程度提高了手工和自动仪器之间测量碳组分的可比性, 但效果不如手工法仪器之间比较。



图 6-5 手工和自动碳分析仪器之间测试同一批样品的碳组分 OPC 和 OC/EC 相对偏差比较

综上分析可知,通过原程序和新程序在手工碳分析仪和自动碳分析仪上测试的 TC、OC、 EC 的 RSD 比较,OPC 测量值的比较,OC/EC 的比较,手工和自动 OPC 和 OC/EC 相对偏 差的比较都表明热光碳分析法采用新修改的升温程序(COTP)和透射光修正,相对原有的 IMPROVE_A 和 NIOSH870 升温程序显著提高了不同仪器间 TC、OC 和 EC 测量的可比性。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室和验证人员基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168—2020)的相关要求,筛选出 7 个实验室,分别是中国计量科学研究院、国家环境分析测试中心、国检测试控股集团北京京 诚检测服务有限公司、河北正态环境检测有限公司、北京科方创业科技企业孵化器有限公司、 山东省淄博生态环境监测中心和沈阳环境科学研究院。各实验室仪器设备和试剂符合方法要 求,验证人员均从事 OC、EC 测试多年,具有丰富的监测分析经验。参与方法验证的实验 室、验证人员的基本情况见附表 1-1。

7.1.2 方法验证方案

按照 HJ168-2020 的规定,组织 7 个实验室进行方法验证,按照标准中的分析步骤采 用高温烘烤的空白石英纤维滤膜、有证标准物质和大量实际样品滤膜对方法的检出限、测定 下限、方法精密度和正确度进行了验证。由验证单位按照 HJ168—2020 要求处理和汇总测 试数据,由编制组完成方法验证报告。

(1) 方法检出限

实验室对在专用马弗炉中设置 550℃烘烤 3h 的 10 张空白石英纤维滤膜,按照标准文本

中的分析步骤进行测定。根据 HJ168—2020 附录 A 中公式 A.1 a) 对于空白试验中可检测出 目标物的情况,计算标准偏差,得到方法检出限。

要求:1)任意测定值之间可允许的差异范围为"空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2"以内;2)每个验证实验室方法检出限数值与该实验室仪器检出限进行比较,取较大值; 3)最终的方法检出限为各验证实验室确定的方法检出限的最高值。

(2) 精密度的验证

A. 配制一定浓度的 KHP 标准溶液(有证标准物质)。按照 HJ168—2020 中 6.2.2 的 要求,为了得到高、中、低三个不同浓度的统一样品,编制组配制了两种浓度的 KHP 标准溶液,通过量取不同的体积得到高、中、低三个浓度梯度。其中低浓度 是在方法检测限附近,高浓度在本标准给出的最优测量范围的上限附近。每种溶液 都平均等分到 7 个实验室。每个实验室每个浓度根据要求的取样体积分别重复测试 6 次,根据 HJ168—2020 附录 A 中 A.4 节的公式计算实验室内和实验室间的相对 标准偏差,重复性限 r 和再现性限 R。 标准溶液具体测试方案如下表所示:

表 7-1 每个验证实验室标准溶液测试方案表

标准溶液编号	标准溶液浓度µg/µL	取样体积μL	测试次数
KHPL	1.175	3	6
KHPM	2.25	10	6
КНРН	2.35	20	6

- B. 由于 KHP 标准溶液只能代表总碳 TC, 故选择实际样品滤膜进行测试,可得到 OC 和 EC 的相对标准偏差。方法为选择在最优测量范围附近的 15 张实际滤膜样品(表 7-4 中编号 A1~A15),编制组选择 90mm 滤膜,每个滤膜平分等分到 7 个实验室,每个实验室重复测试 6 次。根据 HJ168—2020 附录 A 中 A.4 节的公式计算实验室 内和实验室间的相对标准偏差,重复性限 r 和再现性限 R。
- (3) 正确度的验证
- A. 步骤同精密度。7个实验室对高、中、低三个浓度的 KHP 标准溶液分别重复测试 6 次。根据 HJ168—2020 附录 A 中 A.5 节的公式计算相对误差。
- B. 考虑到滤膜的大小和分配,选择其中 5 个实验室开展加标回收实验。按照表 7-3 的 要求选择 TC 浓度在 0~10,10~50,50~100,>100µg/cm² 的实际滤膜样品各 4 个 (表 7-4)。每个滤膜分成 5 等份,每等份测试 12 次(滤膜 6 次平行,加标 6 次 平行)。HJ168—2020 要求加标浓度应为样品浓度的 0.5~3 倍,故需要根据不同样 品浓度选择不同的加标量。根据 HJ168—2020 附录 A 中 A.5 节的公式计算加标回 收的标准偏差。

具体加标回收实验的测试方案如下表所示:

滤膜编号	标准溶液浓度µg/µL	加标量μL	备注
G1	3.098	3	每家 1/4,样品和加标各重复测试 6 次
G2	3.098	3	每家 1/4,样品和加标各重复测试 6 次
B1	3.098	5	每家 1/4,样品和加标各重复测试 6 次
B2	3.098	5	每家 1/4,样品和加标各重复测试 6 次
C1	3.098	10	每家 1/4,样品和加标各重复测试 6 次
C2	3.098	10	每家 1/4,样品和加标各重复测试 6 次
D1	3.098	10	每家 1/8, 可测试 6次:样品 2次, 加标 4次
D2	3.098	10	每家 1/8, 可测试 6次: 样品 2次, 加标 4次
D3	3.098	10	每家 1/8, 可测试 6次: 样品 2次, 加标 4次
D4	3.098	10	每家 1/8, 可测试 6次:样品 2次, 加标 4次
D5	3.098	10	每家 1/8, 可测试 6次: 样品 2次, 加标 4次
E1	3.098	20	每家 1/8, 可测试 6次: 样品 2次, 加标 4次
E2	3.098	20	每家 1/8, 可测试 6次: 样品 2次, 加标 4次
E3	3.098	20	每家 1/8, 可测试 6次: 样品 2次, 加标 4次
E4	3.098	20	每家 1/8, 可测试 6次: 样品 2次, 加标 4次
E5	3.098	20	每家 1/8, 可测试 6次: 样品 2次, 加标 4次

表 7-2 每个验证实验室加标回收测试方案表

(4) 实际样品的选择

方法精密度和正确度的验证都用到实际滤膜样品。实际滤膜样品含量应尽量覆盖方法标准的适用范围。在分析前需要进行滤膜均匀性测试。方法为:选择相同时间相同仪器采样的若干平行滤膜,每张滤膜随机在不同半径、不同周长位置截取 10 个滤膜片上机测试。TC、OC 和 EC 的相对偏差应在平行样要求范围内,即 TC < 5%, OC < 10%, EC < 20% (参见QXT 508-2019)。

按照空气质量指数(AQI)范围划分的级别(表 7-3),尽量保证每个级别都有滤膜被选择,同时尽量保证 TC 测量值在 10~100μg/cm²范围附近。因在 7 个实验室开展平行实验,每张滤膜分成 8 等份,每等份至少能截取 6 个上机用滤膜片,经比较只有 90mm 滤膜可以达到要求。综上,选择滤膜见表 7-4。

空气质量指数 AQI	PM ₁₀ 质量浓度µg/m ³	PM _{2.5} 质量浓度µg/m ³	AQI 范围	AQI 级别	
0	0	0	0.50	任	
50	50	35	0-30	1/L	
100	150	75	51-100	良	
150	250	115	101-150	轻度污染	
200	350	150	151-200	中度污染	
300	420	250	201-300	重度污染	
400	500	350	> 200	亚重沅氿	
500	600	500	~300	产里汚柴 	

表 7-3 实际滤膜样品选择依据

滤膜编号	PM2.5质量浓度µg/m ³	TC 测量值µg/cm ²	AQI 级别
A1	11.8	23.3	
G2	16.1	11.6	
A2	16.6	12.0	优
A5	20.3	7.6	
G1	22.4	16.2	
A4	47.2	14.8	
A11	49.2	32.2	
A3	63.2	21.0	良
A7	71.5	35.4	
C2	72.1	53.3	
C1	77.2	56.4	
A6	79.1	47.7	
A9	82.4	50.7	
A8	87.5	69.0	
B1	102.3	36.5	轻度污染
D1	105.6	58.9	
D2	108.8	64.9	
B2	110.6	39.4	
A15	113.0	62.1	
D3	124.7	74.9	
D4	144.4	80.9	山度沄氿
D5	147.3	85.8	计反行未
A10	147.5	80.5	
A12	185.7	130.5	
E2	189.1	131.6	
E4	191.9	114.3	重度污染
E1	203.5	122.0	至反17不
A13	219.2	106.9	
A14	236.1	128.7	
E5	256.1	164.7	严重污染
E3	282.1	148.9	/ 王门木

表 7-4 实际 PM2.5 滤膜样品选择情况

注: 表中的 TC 测量值为原程序测试得到的结果。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位,所选择验证单位均是符合 HJ168—2020 要求的实验室。 按照方法验证方案准备实验用品。同时针对操作步骤、分析中注意事项、数据处理等要求对 验证人员进行培训,确保方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器设备及分析步骤符合方法 相关规定。最后由编制组对所有验证数据进行汇总,形成本报告附录1中的《方法验证报告》。

本标准采有空白石英纤维滤膜、有证标准物质和实际石英纤维滤膜样品进行验证实验。 空白石英纤维滤膜用于测试检出限;有证标准物质选用 KHP,主要对 TC 的精密度和正确度 进行验证;实际滤膜样品可以同时对 TC、OC 和 EC 进行验证。所有滤膜都使用铝箔纸包裹, 再放入封口袋密封,编号后平均分发至 7 个实验室。为了平均分配,经编制组测试,90mm 滤膜可以满足平分 8 等分,每 1/8 测试 6 次的要求。因每 1/8 滤膜至多截取 6 个滤膜片,故 对操作人员的细心和熟练程度要求很高,编制组详细编写了操作步骤和注意事项文本,并进 行培训和视频演示,保证结果可用可靠可比。

在本标准编制过程中,按照 HJ168—2020(2021年4月1日正式实施)的最新要求, 需要增加加标回收实验。但因为与第一期验证实验的测试时间不同,测试滤膜有限,只选择 了其中5个验证实验室开展实验:标准溶液浓度根据第一期验证实验的结果进行了调整(见 表7-1和7-2);使用的实际滤膜也和第一期验证实验不同(见表7-2和7-4),但仍符合表 7-1的滤膜选择标准。

7.2.2 方法验证结论

(1)本方法在测试过程中检出限根据"任意测定值之间可允许的差异范围为'空白试样测定值的均值±估计检出限的 1/2'以内"的要求进行异常值剔除后得到 7~10次的重复测试结果。实际样品测试时,观察谱图的激光和温度走势异常的数据直接舍弃。加标回收测试中剔除因测试次数不足 6 次导致结果偏差过大的数据。

(2)7个实验室分别对空白滤膜进行了10次重复测定,得到OC、EC和TC方法检出限分别为0.6 μg/cm²、0.4 μg/cm²、1 μg/cm²;测定下限分别为2.4 μg/cm²、1.6 μg/cm²、4.0 μg/cm²。
当采样体积为23m³,样品滤膜有效沉积面积为13.2 cm²时,方法检出限分别为OC:0.4 μg/m³、
EC: 0.3 μg/m³、TC: 0.7 μg/m³。测定下限分别为:OC: 1.6 μg/m³、EC: 1.2 μg/m³、TC: 2.8 μg/m³。

(3)精密度: 7个实验室分别对含碳量为 3.53μg、23.5μg 和 47.0μg 的 KHP 有证标准 物质进行了 6次重复测定:实验室内 TC 相对标准偏差范围分别为:1.6%~6.0%,0.58%~2.6%, 0.59%~1.9%; 实验室间 TC 相对标准偏差分别为:4.8%、2.2%、2.3%; 重复性限分别为: 0.42μg/cm², 1.0μg/cm², 1.5μg/cm²。再现性限分别为: 0.61μg/cm², 2.1μg/cm², 3.2μg/cm²。

7 个实验室分别对 TC 测量平均值在 7.40 μg/cm²~112 μg/cm²之间的 15 个统一实际样品 进行了 6 次重复测定: OC、EC 和 TC 的实验室内相对标准偏差范围分别: 0.94%~14%, 3.1%~54%, 0.11%~15%; OC、EC 和 TC 的实验室间相对标准偏差范围分别为: 4.1%~12%, 11%~53%, 4.2%~13%; OC、EC 和 TC 的重复性限范围分别为: 1.4~19 μg/cm², 0.80~16 μg/cm², 2.0~14 μg/cm²; OC、EC 和 TC 的再现性限范围分别为: 2.0~34 μg/cm², 1.3~21 μg/cm², 2.9~24 μg/cm²。

(4)正确度: 7个实验室分别对含碳量为 3.53μg、23.5μg 和 47.0μg 的 KHP 有证标准物质进行了 6次重复测定: TC 相对误差范围分别为: -8.1%~5.4%, -4.0%~2.9%, -4.6%~1.2%;
TC 相对误差最终值分别为: -1.7%±9.4%, -0.77%±4.4%, -1.2%±4.2%。

5 个实验室分别对 TC 测量平均值为 10.8µg/cm²、33.4µg/cm²、46.5µg/cm²、73.2µg/cm²、

119μg/cm²,加标后测量平均值分别为 29.3μg/cm²、64.8μg/cm²、107μg/cm²、139μg/cm²、 243μg/cm²的 5个实际样品进行了 6次重复加标分析测定:TC加标回收率范围分别为: 94.4%~105%,97.3%~105%,97.9%~101%,98.2%~108%,96.7~105%;TC加标回收率最终 值分别为:101%±8.8%,102%±6.2%,99.5%±2.4%,102%±8.4%,101%±6.4%。

(5)本方法准确可靠,方法设计简单,操作简便,具有普遍适用性,易于推广。方法 各项特性指标达到预期要求。

8 与开题报告的差异说明

2017 年列入国家生态环境部标准制(修)订项目计划的《环境空气颗粒物中有机碳和 元素碳的测定热光分析法》(项目统一编号: 2017-8)在 2018 年 3 月 22 日由生态环境部环 境监测司委托环境标准研究所组织召开开题论证会。论证委员会一致认为:应进一步明确本 标准的适用范围;在标准编制过程中着重关注原理和方法。因此,本标准限定了适用范围, 即适用于环境空气颗粒物(PM10 和 PM2.5)中有机碳和元素碳的测定。编制组通过测试研究 对现有热光分析法进行优化,规定了一种新的升温程序,给出了推荐温度和停留时间,并规 定使用透射光进行光学校正,通过方法比对得到新升温程序和透射光的使用提高了 OC、EC 测量结果的准确性和可比性。

9标准征求意见稿审查情况

2025年4月25日由生态环境部环境监测司委托中国环境监测总站组织召开征求意见稿 技术审查会。有关专家对标准文本、标准主要技术内容和方法验证报告等进行了质询、讨论。 提出以下意见和建议:

① 建议标准名称修改为环境空气颗粒物(PM₁₀和 PM_{2.5})中有机碳和元素碳的测定 热光分析法;

② 进一步完善编制说明中样品保存时间和方法检出限的确定依据;

③ 进一步完善标准文本中的术语和定义、方法原理、分析步骤、质量保证和质量控制 等的部分文字表述;

④ 按照 HJ 168—2020 和 HJ 565—2010 的规定对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2025 年 5 月,按照专家组提出的意见,编制组对标准文本和编制说明内容进行了详细的修改。

10 标准实施建议

编制组在开展不同仪器间方法比对试验时加入了连续自动监测仪器,结果显示使用新升 温程序和透射光校正可明显提高手工和连续自动监测仪器间测试 OC、EC 的准确性和可比 性。故建议连续自动监测有机碳元素碳分析仪可使用本标准推荐的升温程序。

11 标准征求意见情况(送审稿增加内容)

12 标准技术审查情况(报批稿增加内容)

14 参考文献

- Shi J, Wu X, Han X, et al. Characterization and sources of carbonaceous aerosols in southwest plateau of China: Effects of biomass burning and low oxygen concentration[J]. Atmospheric Environment, 2024, 318: 120250.
- [2] Zou C, Wang J, Gao Y, et al. Distribution characteristics and optical properties of carbonaceous aerosol: brown carbon and black carbon in Nanchang, inland China[J]. Atmospheric Pollution Research, 2023, 14(3): 101700.
- [3] 杜翔,赵普生,董群,等. 气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征[J]. 环境科学,2019, 40(9): 3849-3855.
- [4] Chen P F, Kang S, Abdullaev S F, et al. Significant Influence of Carbonates on Determining Organic Carbon and Black Carbon: A Case Study in Tajikistan, ntral Asia[J]. Environmental science and technology, 2021, 5(55): 2839-2846.
- [5] Wu G, Hu Y, Gong C, et al. Spatial distribution, sources, and direct radiative effect of carbonaceous aerosol along a transect from the Arctic Ocean to Antarctica[J]. Science of The Total Environment, 2024, 916: 170136.
- [6] 张婷婷,马文林, 亓学奎,等. 北京城区 PM_{2.5}有机碳和元素碳的污染特征及来源分析[J].
 环境化学, 2018, 37(12): 2758-2766.
- [7] Paisi N, Kushta J, Pozzer A, et al. Health effects of carbonaceous PM_{2.5} compounds from residential fuel combustion and road transport in Europe[J]. Scientific Reports, 2024, 14(1): 1530.
- [8] 姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 等. 南京地区大气 PM1.1 中 OC、EC 特征及来源解析[J]. 环 境科学, 2015, 36(03): 774-779.
- [9] 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.
- [10] 中国气象局.大气气溶胶碳组分膜采样分析规范:QXT 508—2019[S]. 北京:气象出版社, 2019.
- [11] 生态环境部.环境空气颗粒物(PM_{2.5}) 手工监测方法(重量法)技术规范:HJ
 656—2013[S].北京:中国环境科学出版社,2013.
- [12] Appel B R, Colodny P, Wesolowski. Analysis of Carbonaceous Materials in Southern California Atmospheric Aerosols [J]. Environmental Science and Technology, 1976, 4(10): 359-363.
- [13] Cachier H, Bremond M P, MÉNARD P B. Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method[J]. Tellus B, 1989, 41B(3): 379-390.
- [14] Lavanchy V M H, Gäggeler H W, Nyeki S, et al. Elemental carbon (EC) and black carbon

(BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(17): 2759-2769.

- [15] VDI. Measurement of soot (Ambient Air) Thermographic determination of Elemental Carbon after Thermal Desorption of Organic Carbon[S]. 1999.
- [16] VDI. Measurement of soot (Immission) Chemical Analysis of Elemental Carbon by Extraction and Thermal Desorption of Organic Carbon[S]. 1996.
- [17] 郇宁,曾立民,邵敏. 气溶胶中有机碳及元素碳分析方法进展[J]. 北京大学学报(自然科 学版), 2005, 41(6): 957-964.
- [18] Yan J, Wang X, Gong P, et al. Review of brown carbon aerosols: recent progress and perspectives[J]. The Science of the total environment, 2018, 634: 1475-1485.
- [19] Cheng Y, He K B, Duan F K, et al. Improved measurement of carbonaceous aerosol: evaluation of the sampling artifacts and inter-comparison of the thermal-optical analysis methods[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(17): 8533-8548.
- [20] Reisinger P, Wonaschütz A, Hitzenberger R, et al. Intercomparison of Measurement Techniques for Black or Elemental Carbon Under Urban Background Conditions in Wintertime: Influence of Biomass Combustion[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(3): 884-889.
- [21] Yu J Z, Xu J, Yang H. Charring characteristics of atmospheric organic particulate matter in thermal analysis[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(4): 754-761.
- [22] Giannoni M, Calzolai G, Chiari M, et al. A comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon measured by different protocols in PM2.5 samples[J]. Science of the Total Environment, 2016, 571: 195-205.
- [23] Angel T B, Preciosa C B P, Flora L S, et al. Intercomparison between NIOSH, IMPROVE_A, and EUSAAR_2 protocols: Finding an optimal thermal–optical protocol for Philippines OC/EC samples[J]. Atmospheric Pollution Research, 2015, 6(2): 334-342.
- [24] Cavalli F, Viana M, Yttri K E, et al. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(1): 79-89.
- [25] Heidrun S, Lothar L, Hans J A, et al. Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(12): 2111-2121.
- [26] 屈文军, 王亚强, 王丹, 等. 简评碳气溶胶观测研究中的不确定性[J]. 气候与环境研究, 2009, 14(2): 201-217.
- [27] 齐春雪, 郭炜, 农永光, 等. 有机碳/元素碳分析仪关键部件的国产化研究[J]. 价值工程, 2018,37(4):202-205.
- [28] 薛瑞,曾立民,吴宇声,等.大气气溶胶碳质组分在线分析仪的研制和应用[J].环境科 学学报,2017,37(1):95-103.
- [29] Khan B, Hays M D, Geron C, et al. Differences in the OC/EC ratios that characterize ambient and source aerosols due to thermal-optical analysis[J]. Aerosol Science and Technology,

2012, 2(46): 127-137.

- [30] Han Y H, Chen A, Cao J J, et al. Thermal/Optical Methods for Elemental Carbon Quantification in Soils and Urban Dusts: Equivalence of Different Analysis Protocols[J]. PLoS One, 2013, 12(8): e83462.
- [31] Chen L W A, Chow J C, Watson J G, et al. Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis[J]. Journal of Aerosol Science, 2004, 35(6): 765-780.
- [32] Subramanian R, Khlystov A Y, Cabada J C, et al. Positive and Negative Artifacts in Particulate Organic Carbon Measurements with Denuded and Undenuded Sampler Configurations[J]. Aerosol Science and Technology, 2004, 38: 27-48.
- [33] Turpin B J and Huntzicker J J. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations[J]. Atmospheric Environment, 1991, 25(2): 207-215.
- [34] Chow J C, Watson J G, Pritchett L C, et al. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies[J]. Atmospheric Environmental, 1993, 8(27A): 1185-1201.
- [35] Perrone M R, Piazzalunga A, Prato M, et al. Composition of fine and coarse particles in a coastal site of the central Mediterranean: Carbonaceous species contributions [J]. Atmospheric Environmen, 2011, 45 : 7470-7477.
- [36] Judith C. Chow and John G. Watson. PM_{2.5} carbonate concentrations at regionally representative Interagency Monitoring of Protected Visual Environment sites [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2002, 107(D21):1029-2001.

方法验证报告

方法名称: 环境空气 颗粒物 (PM₁₀和 PM_{2.5}) 中有机碳和 元素碳的测定 热光分析法

项目主编单位: _____中国环境科学研究院、北京市生态环境监测中心___

验证单位: 中国计量科学研究院、国家环境分析测试中心、国检测试控股集团 北京京诚检测服务有限公司、河北正态环境检测有限公司、北京科方 创业科技企业孵化器有限公司、山东省淄博生态环境监测中心和沈阳 环境科学研究院

 项目负责人及职称:
 白志鹏(研究员)

 通讯地址:
 北京市朝阳区安外北苑大羊坊 8 号院

 电话:
 15210572409

 报告编写人及职称:
 白志鹏(研究员)、王静(高级工程师)、杨文(研究员)

 报告日期:
 2021

 年
 9
 月
 30

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1 至附表 1-3。其中实验室号 1 为中国计量科学研究院,编号 2 为国家环境分析测试中心,编号 3 为 国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司,编号 4 为河北正态环境检测有限公司,编号 5 为北京科方创业科技企业孵化器有限公司,编号 6 为山东省淄博生态环境监测中心,编号 7 为沈阳环境科学研究院。

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
	中国计量到	刘俊杰	男	45	研究员	应用化学	18 年
1	学研究院	肖骥	男	30	助理工程师	高分子材料与 工程	6年
2	国家环境分 析测试中心	董树屏	男	54	正高级实验师	分析化学	21 年
3	国检测试控 股集团北京 京诚检测服 务有限公司	赵妍	女	24	实验员	应用化学	2年
		赵英萍	女	26	分析员	应用化学	4年
	河北正态环	尹云丽	女	42	中级工程师	金属腐蚀与防 护	21 年
4	境检测有限 公司	王笑婵	女	30	助理工程师	工业分析与检 验	9年
		齐彦勇	男	30	助理工程师	工业分析与检 验	9年
		竺朝山	男	57	教授级高级工 程师	高分子材料	20 年
北京科方创 业科技企业 野化器有限 公司	刘天骄	男	26	高级实验师工 程师	应用化学	4年	
	尹继磊	女	34	技术负责人	化学工艺	7年	
	孵化器有限 公司	孙洁	女	40	高级技师	化学工程与工 艺	19年
		唐鸣	女	51	高级技师	化学工程与工 艺	31年
		赵梓杉	女	24	实验员	应用化学	3年

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
		宋佳	女	32	实验员	应用化学	6年
	山东省淄博	糜自年	男	36	总工程师	环境科学	14 年
6 生态环境监 测中心	马银红	女	27	工程师	环境工程	6年	
7 沈阳环境科 学研究院	赵帝	男	34	工程师	有机化学	6年	
	沈阳环境科	卞思思	女	32	工程师	安全技术及工 程	6年
	字研究院	刘岩	男	33	工程师	环境工程	6年
		王维宽	男	57	高级工程师	化工机械	35年

附表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况(计量/校准状态、 量程、灵敏度等)	验证单位
有机碳元素碳分析仪	DRI2001A		良好	中国计量科学
马弗炉	SX2-12-10Z	180005	良好	研究院
有机碳元素碳分析仪	DRI2001A		良好	国家环境分析
箱式炉	BF51866KC-1	CNEAC-069-02	良好	测试中心
光热法大气气溶胶 O CEC 分析仪	Sunset Model 5 L	468-237	良好	国检测试控股 集团北京京诚
节能箱式电炉	SX-G36123	19014028	良好	检测服务有限 公司
元素碳有机碳分析仪	Sunset Model 5 L	404-181	良好	河北正态环境
马弗炉	SC-228FB	150426	良好	检测有限公司
多波长热/光学碳分 析仪	DRI2015	S/N:DRI-M0085	良好	北京科方创业 科技企业孵化
箱式电阻炉	SX2-5-12	50178	良好	器有限公司
有机碳元素碳分析仪	OCEC201		良好	山东省淄博生
马弗炉	TSX-4-14		良好	│ ◇ 小 境 监 测 中 心
有机碳元素碳分析仪	OCEC201	2019002	良好	沈阳环境科学
节能箱式电炉	SX-G07123	1409007	良好	研究院

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

标准物质名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
邻苯二甲酸氢钾 (KHP)	中国计量科学研究院	中国计量院的基准试剂纯度	/
石英纤维滤膜	PALL 8*10in	550°C烘烤 3h	/

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

方法检出限的测定使用编制组准备的空白石英纤维滤膜,由7个实验室分别用各自专用 马弗炉设置550℃烘烤3h。在烘烤后的石英纤维滤膜上随机截取10个滤膜片进行测试,滤 膜片的面积设置为各实验室使用的截取器切口面积。方法检出限应符合168—2020中A.1.1 的要求,即任意测定值之间可允许的差异范围为"空白试样测定值的均值±估计检出限的1/2" 以内,最终得到7~10次的重复测试结果。然后与仪器检出限进行比较,取较大值作为最终 的方法检出限。

附表 1-4 实验室 1 的方法检出限和测定下限测试结果

验证单位: <u>中国计量科学研究院</u>

	亚仁丹日仲日		空白滤膜	
十 1 作 品 编 亏 一		TC	OC	EC
	1	0.73	0.56	0.17
	2	0.40	0.40	0.00
	3	0.71	0.59	0.12
	4	0.34	0.34	0.00
测定结果	5	0.54	0.52	0.02
$(\mu g/cm^2)$	6	0.72	0.50	0.22
	7	0.49	0.41	0.08
	8	0.31	0.31	0.00
	9	0.68	0.56	0.12
	10	0.41	0.41	0.00
平均	可值 x_i (µg/cm ²)	0.53	0.46	0.07
标准	偏差 S_i (µg/cm ²)	0.17	0.10	0.08
	<i>t</i> 值		2.821	2.821
计算的力	计算的方法检出限(µg/cm ²)		0.28	0.23
方法	方法检出限(µg/cm ²)		0.3	0.3
测氮	ē下限(μg/cm ²)	4.0	3.6	1.2

测试日期: <u>2020 年 7 月 22 日</u>

注:最终的方法检出限保留1位有效数字,且只入不舍,下同。

附表 1-5 实验室 2 的方法检出限和测定下限测试结果

平行样品编号			空白滤膜			
		TC	OC	EC		
	1	0.79	0.50	0.29		
	2	0.22	0.22	0.00		
	3	0.54	0.45	0.09		
测合体用	4	0.91	0.59	0.32		
测正结来 (ug/am ²)	5	0.31	0.31	0.00		
(µg/cm))	6	0.73	0.42	0.31		
	7	0.56	0.42	0.14		
	8	0.72	0.51	0.21		
	9	0.29	0.29	0.00		
平.	均值 x_i (µg/cm ²)	0.56	0.41	0.15		
标》	隹偏差 S_i (µg/cm ²)	0.25	0.12	0.14		
<i>t</i> 值		2.896	2.896	2.896		
计算的方法检出限(μg/cm ²)		0.71	0.34	0.40		
方法检出限(µg/cm ²)		0.8	0.4	0.4		
测	定下限(µg/cm ²)	4.0	3.6	1.6		

验证单位:<u>国家环境分析测试中心</u> 测试日期:<u>2020 年 7 月 22 日</u>

附表 1-6 实验室 3 的方法检出限和测定下限测试结果

		2	则试日期: <u>2020</u>) 年 7 月 21 日	
平行样品编号		空白滤膜			
		TC	OC	EC	
	1	0.68	0.81	-0.13	
	2	0.08	0.40	-0.33	
	3	0.18	0.45	-0.27	
测定结果	4	0.37	0.55	-0.18	
$(\mu g/cm^2)$	5	0.72	0.87	-0.15	
	6	0.48	0.70	-0.22	
	7	0.21	0.53	-0.32	
	8	0.69	0.90	-0.20	
平	均值 x _i (µg/cm ²)	0.43	0.65	-0.23	
标准	准偏差 S_i (μ g/cm ²)	0.26	0.19	0.07	
	<i>t</i> 值		2.998	2.998	
计算的方法检出限(µg/cm ²)		0.77	0.58	0.22	
方法检出限(μg/cm ²)		0.8	0.6	0.3	
	定下限(µg/cm ²)	3.2	2.4	1.2	

验证单位: <u>国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司</u>

附表 1-7 实验室 4 的方法检出限和测定下限测试结果

平行样品编号		空白滤膜			
		TC	OC	EC	
	1	0.39	0.44	-0.05	
	2	0.34	0.40	-0.06	
	3	0.30	0.35	-0.05	
	4	0.45	0.47	-0.02	
测定结果	5	0.43	0.46	-0.03	
$(\mu g/cm^2)$	6	0.46	0.49	-0.03	
	7	0.53	0.56	-0.03	
	8	0.38	0.44	-0.05	
	9	0.57	0.60	-0.03	
	10	0.59	0.65	-0.06	
平均	值 x_i (µg/cm ²)	0.44	0.49	-0.04	
标准	偏差 S_i (µg/cm ²)	0.10	0.09	0.02	
<i>t</i> 值		2.821	2.821	2.821	
计算的方法检出限(µg/cm ²)		0.27	0.26	0.04	
方法检出限(µg/cm ²)		0.3	0.3	0.1	
测定	E下限(µg/cm ²)	1.2	1.2	0.40	

验证单位:<u>河北正态环境检测有限公司</u> 测试日期:<u>2020 年 7 月 21 日</u>
附表 1-8 实验室 5 的方法检出限和测定下限测试结果

	亚仁投口护口		空白滤膜	
〒1J 杆吅编 丂		TC	OC	EC
	1	0.27	0.27	0.00
	2	空白滤膜 TC OC EC 0.27 0.27 0.00 0.50 0.19 0.30 0.54 0.47 0.07 0.17 0.01 0.16 0.06 0.06 0.00 0.13 0.13 0.00 0.13 0.13 0.00 0.24 0.17 0.08 0.20 0.16 0.12 3.143 3.143 3.143 2) 0.64 0.51 0.36 0.7 0.6 0.4 0.4 2.8 2.4 1.6 0.4	0.30	
测合体用	3		0.07	
测定结来 (ug/gm ²)	4			
(µg/cm))	5			
	6	0.13	0.13	0.00
	7	0.03	0.02	0.01
平	均值 x_i (µg/cm ²)	0.24	0.17	0.08
标准	准偏差 S_i (μ g/cm ²)	0.20	0.16	0.12
	<i>t</i> 值	3.143	3.143	3.143
计算的	」方法检出限(μg/cm ²)	0.64	0.51	0.36
方法	去检出限(μg/cm ²)	0.7	0.6	0.4
测	定下限(µg/cm ²)	2.8	2.4	1.6

验证单位:<u>北京科方创业科技企业孵化器有限公司</u> 测试日期:<u>2020 年 7 月 21 日</u>

附表 1-9 实验室 6 的方法检出限和测定下限测试结果

测试日期: <u>2020 年 7 月 21 日</u> 空白滤膜 平行样品编号 EC TC OC 0.27 0.27 0.00 1 2 0.09 0.00 0.09 3 0.10 0.06 0.16 4 0.42 0.00 0.42 测定结果 5 0.45 0.19 0.26 0.05 $(\,\mu g/cm^2\,)$ 6 0.05 0.00 7 0.45 0.34 0.11 8 0.43 0.43 0.00 9 0.60 0.48 0.12 0.28 0.28 0.00 10 平均值 x_i (µg/cm²) 0.32 0.27 0.06 0.09 标准偏差 S_i (µg/cm²) 0.18 0.15 *t* 值 2.821 2.821 2.821 计算的方法检出限(µg/cm²) 0.51 0.43 0.24 方法检出限(μg/cm²) 0.5 0.6 0.3 测定下限(µg/cm²) 1.2 4.0 3.6

验证单位:山东省淄博生态环境监测中心

附表 1-10 实验室 7 的方法检出限和测定下限测试结果

验证单位:<u>沈阳环境科学研究院</u> 测试日期:<u>2020 年 7 月 21 日</u>

平行样品编号		空白滤膜			
		TC	OC	EC	
	1	0.75	0.74	0.01	
	2	0.55	0.53	0.02	
	3	0.51	0.51	0.00	
	4	0.56	0.53	0.03	
测定结果	5	0.56	0.55	0.01	
$(\mu g/cm^2)$	6	0.53	0.53	0.00	
	7	0.59	0.59	0.00	
	8	0.47	0.47	0.00	
	9	0.09	0.09	0.00	
	10	0.72	0.72	0.00	
平均	值 x_i (µg/cm ²)	0.53	0.53	0.01	
标准值	偏差 S_i (µg/cm ²)	0.18	0.18	0.01	
	<i>t</i> 值	2.821	2.821	2.821	
计算的方	「法检出限(µg/cm ²)	0.5	0.5	0.03	
方法相	佥出限(μg/cm ²)	0.5	0.5	0.1	
测定	E下限(µg/cm ²)	4.0	3.6	0.80	

1.3 方法精密度测试数据

方法精密度测试采用有证标准物质(KHP)和实际滤膜样品。KHP标准溶液的测试可 以得到TC的精密度,因需要将溶液滴在空白滤膜上测试,截取的滤膜片面积设置为1cm²; 实际样品的测试可以得到OC、EC的精密度,截取的样品滤膜片面积为各实验室使用的截 取器切口面积,测量结果均为透射修正结果。

1.3.1 有证标准物质精密度测试数据

验证单位:<u>中国计量科学研究院</u>

平行号		KHP-L	KHP-M	КНР-Н
T1J č	J	TC	TC	TC
	1	3.81	23.07	46.33
	2	3.54	23.23	46.25
测定结果	3	3.36	23.44	46.40
$(\mu g/cm^2)$	4	3.27	23.24	46.12
	5	3.46	23.40	47.02
	6	3.26	23.33	46.34
平均值 x _i (µg/cm ²)	3.45	23.28	46.41
标准偏差 S_i ($\mu g/cm^2$)		0.21	0.13	0.32
相对标准偏差 R	$2SD_i$ (%)	6.0	0.58	0.68

测试日期: 2020年7月20日~2020年7月21日

注:标准偏差和相对标准偏差保留2位有效数字,下同。

附表 1-12 实验室 2 精密度测试结果(有证标准物质)

验证单位: 国家环境分析测试中心

测试日期.	2020年7	月 23	$H \sim 2020 \pm$	年7月	1 24 F	F
M M H 771.	2020 + 7	1145	H-2020 -	+ / /	1 47 1	_

	1	KHP-L	KHP-M	КНР-Н
十1] 5	<i>ī</i>	TC	TC	TC
	1	3.86	23.74	46.56
	2	3.78	24.62	47.18
测定结果	3	3.53	24.28	47.47
$(\mu g/cm^2)$	4	3.69	24.41	47.89
	5	3.84	24.30	47.69
	6	3.61	23.71	48.52
平均值 $\overline{x_i}$ (µg/cm ²)	3.72	24.18	47.55
标准偏差 S _i ((µg/cm ²)	0.13	0.37	0.66
相对标准偏差 R	SD_i (%)	3.6	1.5	1.4

平行号		KHP-L	KHP-M	КНР-Н
十打ち	<i>ī</i>	TC	TC	TC
	1	3.52	23.37	45.82
	2	3.65	23.80	45.84
测定结果	3	3.59	23.86	48.05
$(\mu g/cm^2)$	4	3.62	22.88	46.44
	5	3.52	24.68	46.39
	6	3.65	23.26	47.35
平均值 $\overline{x_i}$ (µg/cm ²)	3.59	23.64	46.65
标准偏差 S _i ((µg/cm ²)	0.06	0.63	0.88
相对标准偏差 R	SD_i (%)	1.7	2.6	1.9

验证单位: <u>国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司</u> 测试日期: <u>2020 年 7 月 22 日</u>

附表 1-14 实验室 4 精密度测试结果(有证标准物质)

验证单位: <u>河北正态环境检测有限公司</u>

平行号		KHP-L	KHP-M	KHP-H
		TC	TC	TC
	1	3.32	23.16	45.11
	2	3.48	23.21	45.07
测定结果	3	3.38	23.11	44.98
$(\mu g/cm^2)$	4	3.43	22.85	44.65
	5	3.41	22.84	44.24
	6	3.43	22.84	45.06
平均值 $\overline{x_i}$ (µg/cm ²)	3.41	23.00	44.85
标准偏差 S_i ($\mu g/cm^2$)		0.06	0.17	0.34
相对标准偏差 R	SD_i (%)	1.6	0.76	0.76

测试日期: 2020.7.31-8.3

平行号		KHP-L	KHP-M	КНР-Н
T-1] -	J	TC	TC	TC
	1	3.32	22.45	47.17
	2	3.11	22.31	47.94
测定结果	3	3.22	22.68	46.78
$(\mu g/cm^2)$	4	3.37	22.79	48.31
	5	3.18	22.37	46.85
	6	3.26	22.71	48.11
平均值 $\overline{x_i}$ (µg/cm ²)	3.24	22.55	47.53
标准偏差 S_i ($\mu g/cm^2$)		0.09	0.20	0.67
相对标准偏差 R	$2SD_i$ (%)	2.9	0.89	1.4

验证单位:<u>北京科方创业科技企业孵化器有限公司</u> 测试日期:<u>2020年7月22日~2020年7月24日</u>

附表 1-16 实验室 6 精密度测试结果(有证标准物质)

验证单位: 山东省淄博生态环境监测中心

平行号 -		KHP-L	KHP-M	КНР-Н
		TC	TC	TC
	1	3.19	23.71	45.91
	2	3.27	22.71	46.02
测定结果	3	3.43	23.20	45.63
$(\mu g/cm^2)$	4	3.53	23.44	46.04
	5	3.01	22.25	45.49
	6	3.47	23.15	45.02
平均值 $\overline{x_i}$ (µg/cm ²)	3.32	23.07	45.68
标准偏差 S _i ($(\mu g/cm^2)$	0.20	0.52	0.39
相对标准偏差 R	PSD_i (%)	5.9	2.3	0.86

测试日期: 2020 年 7 月 22 日~2020 年 7 月 24 日

验证单位: 沈阳环境科学研究院 测试日期: 2020 年 7 月 22 日~2020 年 7 月 23 日 KHP-L KHP-M

平行号		KHP-L	KHP-M	КНР-Н
		TC	TC	TC
	1	3.97	23.52	46.31
	2	3.57	23.68	46.11
测定结果	3	3.54	23.74	46.40
$(\mu g/cm^2)$	4	3.47	23.34	46.61
	5	3.49	23.20	45.82
	6	3.39	23.43	46.15
平均值 $\overline{x_i}$ (µg/cm ²)	3.57	23.48	46.23
标准偏差 S_i ($\mu g/cm^2$)		0.21	0.20	0.27
相对标准偏差 R	$2SD_i$ (%)	5.8	0.87	0.59

1.3.2 实际样品精密度测试数据

附表 1-18 实验室 1 精密度测试结果 (实际样品, μg/cm²)

验证单位:<u>中国计量科学研究院</u>

测试日期:	<u>2020年7</u>	月 23	日~2020 年	E 8	月4	日
-------	---------------	------	----------	-----	----	---

实际样 品编号	测试 对象	1	2	3	4	5	6	$\begin{array}{c} -x_i \\ (\mu g/c \\ m^2) \end{array}$	S_i (µg/cm ²	<i>RSD</i> _i (%)
	ТС	23.1	22.5	22.9	24.6	23.5	23.1	23.3	0.73	3.2
A1	OC	20.9	20.1	20.7	22.2	21.3	20.9	21.0	0.70	3.3
	EC	2.27	2.38	2.26	2.46	2.23	2.29	2.32	0.090	3.8
	TC	11.3	11.6	12.4	11.3	12.4	12.3	11.9	0.54	4.5
A2	OC	9.84	10.1	10.6	9.9	10.6	10.6	10.3	0.37	3.6
	EC	1.48	1.52	1.83	1.43	1.75	1.75	1.63	0.17	10
	TC	22.2	22.2	24.0	22.5	19.1	19.9	21.7	1.8	8.4
A3	OC	20.3	19.8	21.3	19.9	17.3	18.1	19.5	1.5	7.7
	EC	1.90	2.38	2.67	2.58	1.75	1.87	2.19	0.40	18
	TC	15.1	15.6	15.7	14.0	14.1	14.2	14.8	0.79	5.4
A4	OC	13.2	13.8	13.5	12.4	12.6	12.5	13.0	0.59	4.5
	EC	1.85	1.84	2.17	1.58	1.49	1.70	1.77	0.24	14
	TC	7.31	8.06	8.11	8.13	7.78	6.09	7.58	0.79	10
A5	OC	6.52	7.15	6.97	7.13	6.85	5.62	6.71	0.58	8.7
	EC	0.79	0.91	1.14	1.00	0.93	0.47	0.87	0.23	26
	TC	47.4	45.5	46.7	47.0	49.4	50.9	47.8	2.0	4.1
A6	OC	41.9	40.4	41.0	41.6	44.2	44.7	42.3	1.8	4.1
	EC	5.49	5.05	5.74	5.46	5.23	6.17	5.52	0.40	7.2
	TC	33.4	32.5	34.8	32.8	31.1	32.6	32.9	1.2	3.7
A7	OC	29.1	28.5	30.3	28.8	27.7	28.6	28.8	0.86	3.0
	EC	4.31	4.03	4.56	4.05	3.40	4.04	4.07	0.39	9.5
	TC	60.4	61.4	62.9	59.3	63.2	58.7	61.0	1.9	3.1
A8	OC	53.6	55.1	57.2	53.5	56.0	52.5	54.6	1.8	3.2
	EC	6.80	6.32	5.73	5.79	7.25	6.15	6.34	0.59	9.3
	TC	50.4	50.9	50.5	53.4	52.2	48.6	51.0	1.7	3.2
A9	OC	45.4	45.9	45.4	48.4	46.8	43.7	45.9	1.6	3.4
	EC	4.97	5.06	5.17	4.97	5.48	4.89	5.09	0.21	4.2
	TC	75.1	75.9	78.9	80.6	79.6	81.5	78.6	2.5	3.2
A10	OC	67.4	68.7	70.5	71.6	70.8	72.5	70.3	1.0	2.7
	EC	7.70	7.21	8.31	8.97	8.77	8.94	8.32	0.72	8.7
	TC	30.0	29.8	29.8	28.9	30.7	29.7	29.8	0.58	2.0
A11	OC	25.6	25.6	25.7	24.6	26.3	25.8	25.6	0.56	2.2
	EC	4.43	4.18	4.14	4.31	4.41	3.88	4.23	0.21	4.9

实际样 品编号	测试 对象	1	2	3	4	5	6	$ \begin{array}{c} - \\ x_i \\ (\mu g/c \\ m^2) \end{array} $	S_i (µg/cm ²)	<i>RSD</i> _i (%)
	TC	108.1	106.6	108.3	115.1	112.1	118.7	111.5	4.7	4.2
A12	OC	88.8	91.0	90.7	92.9	93.4	98.3	92.5	3.3	3.5
	EC	19.3	15.6	17.6	22.2	18.7	20.4	19.0	2.3	12
	TC	96.7	96.2	97.1	101.2	101.3	103.8	99.4	3.1	3.1
A13	OC	84.6	85.5	83.4	89.4	88.3	91.8	87.2	3.2	3.7
	EC	12.1	10.8	13.8	11.8	13.1	12.0	12.2	1.1	8.6
	TC	106	107	106	108	112	110	108	2.5	2.3
A14	OC	93.3	94.3	93.5	96.3	98.8	98.1	95.7	2.4	2.5
	EC	12.4	12.4	12.3	11.6	12.9	12.1	12.3	0.44	3.6
	TC	47.5	47.7	47.6	50.1	48.7	50.5	48.7	1.3	2.8
A15	OC	43.5	43.6	43.6	45.2	44.4	46.1	44.4	1.1	2.4
	EC	3.99	4.10	4.01	4.87	4.27	4.42	4.28	0.33	7.8

附表 1-19 实验室 2 精密度测试结果(实际样品, μg/cm²)

验证单位: 国家环境分析测试中心

-										
实际样	测试					-			Si	<i>RSD</i> _i
品编号	对象		2	3	4	5	6	$(\mu g/c)$ m^2	$(\mu g/cm^2)$	(%)
	TC	23.0	25.6	26.4	24.1	24.7	24.5	24.7	1.2	4.8
A1	OC	21.3	23.0	24.1	21.9	22.3	22.3	22.5	0.98	4.4
	EC	1.76	2.56	2.31	2.18	2.46	2.18	2.24	0.28	13
	TC	11.9	11.8	11.1	11.5	12.8	12.9	12.0	0.70	5.8
A2	OC	10.6	10.4	10.0	10.3	11.0	10.9	10.5	0.38	3.7
	EC	1.30	1.34	1.15	1.17	1.81	1.91	1.45	0.33	23
	TC	21.1	17.6	22.4	22.1	18.6	20.2	20.3	1.9	9.5
A3	OC	19.7	16.2	20.6	19.9	17.2	18.5	18.7	1.7	9.2
	EC	1.39	1.40	1.79	2.22	1.39	1.69	1.65	0.33	20
	TC	13.2	12.9	13.3	12.7	14.2	13.8	13.4	0.55	4.1
A4	OC	12.0	11.7	12.0	11.4	12.5	12.1	12.0	0.38	3.2
	EC	1.24	1.22	1.31	1.34	1.69	1.67	1.41	0.21	15
	TC	7.12	7.16	6.87	6.04	6.99	7.23	6.90	0.44	6.4
A5	OC	6.78	6.83	6.55	5.74	6.53	6.50	6.49	0.39	6.0
	EC	0.34	0.33	0.32	0.30	0.46	0.73	0.41	0.17	40
	TC	45.0	46.8	44.7	47.1	44.8	50.9	46.6	2.4	5.1
A6	OC	41.5	42.3	41.6	43.2	41.4	45.9	42.6	1.7	4.1
	EC	3.50	4.56	3.12	3.90	3.44	5.00	3.92	0.72	18
	TC	31.3	30.6	31.5	31.6	30.9	35.0	31.8	1.6	5.0
A7	OC	28.6	27.8	28.4	28.3	28.1	30.7	28.6	1.0	3.6
	EC	2.70	2.82	3.03	3.36	2.79	4.30	3.17	0.60	19
	TC	57.3	60.8	59.4	60.7	59.4	63.3	60.1	2.0	3.3
A8	OC	53.7	55.1	54.7	56.3	55.5	57.7	55.5	1.4	2.5
	EC	3.62	5.62	4.62	4.39	3.91	5.53	4.62	0.82	18
	TC	48.1	52.0	48.2	52.9	52.0	52.6	51.0	2.2	4.4
A9	OC	44.6	48.4	45.3	48.4	48.2	48.8	47.3	1.8	3.8
	EC	3.44	3.58	2.87	4.53	3.87	3.84	3.69	0.55	15
	TC	72.5	75.1	78.5	80.0	78.2	80.1	77.4	3.0	3.9
A10	OC	66.6	68.7	71.0	72.7	72.0	72.9	70.6	2.5	3.6
	EC	5.90	6.45	7.45	7.33	6.24	7.25	6.77	0.66	9.7
	TC	29.4	29.5	29.4	29.3	29.0	29.6	29.4	0.22	0.76
A11	OC	26.8	26.6	26.6	26.1	26.3	26.1	26.4	0.29	1.1
	EC	2.60	2.96	2.84	3.19	2.69	3.54	2.97	0.35	12
A12	TC	102	106	108	112	116	120	111	6.6	6.0

测试日期: <u>2020 年 7 月 24 日~2020 年 8 月 5 日</u>

实际样 品编号	测试 对象	1	2	3	4	5	6	$ \begin{array}{c} - \\ x_i \\ (\mu g/c \\ m^2) \end{array} $	S_i (µg/cm ²)	RSD _i (%)
	OC	88.8	93.2	94.7	99.3	102	102	96.7	5.3	5.5
	EC	13.3	12.8	13.4	12.6	14.0	17.8	14.0	1.9	14
	TC	94.6	94.1	90.7	99.6	101	101	96.8	4.2	4.4
A13	OC	84.7	84.7	81.0	89.8	90.3	90.9	86.9	4.0	4.6
	EC	9.92	9.36	9.74	9.84	10.83	9.64	9.89	0.50	5.1
	TC	104	102	101	108	105	106	104	2.7	2.6
A14	OC	95.2	94.2	93.1	101	96.5	98.1	96.3	2.8	2.9
	EC	8.76	7.75	7.94	7.84	8.32	8.02	8.11	0.38	4.6
	TC	46.1	44.9	45.4	47.5	50.5	49.1	47.2	2.2	4.7
A15	OC	43.5	42.2	42.0	44.4	46.4	46.1	44.1	1.9	4.2
	EC	2.60	2.67	3.34	3.01	4.16	3.00	3.13	0.57	18

附表 1-20 实验室 3 精密度测试结果(实际样品, $\mu g/cm^2$)

验证单位: <u>国检测试</u>	<u> </u>
测试日期:	2020年7月23日~2020年7月28日

实际样 品编号	测试 对象	1	2	3	4	5	6	$ \begin{array}{c c} \overline{x_i} \\ (\mu g/c \\ m^2) \end{array} $	S_i (µg/cm ²)	RSD _i (%)
	TC	24.0	20.9	20.6	22.3	21.5	21.5	21.8	1.2	5.6
A1	OC	21.7	18.1	18.3	19.8	19.2	19.0	19.3	1.3	6.8
	EC	2.26	2.84	2.28	2.53	2.32	2.45	2.45	0.22	9.0
	TC	10.5	10.7	10.7	11.1	11.1	11.2	10.9	0.31	2.8
A2	OC	9.00	9.20	9.35	9.62	9.40	9.80	9.40	0.29	3.1
	EC	1.45	1.47	1.32	1.46	1.68	1.42	1.47	0.12	8.0
	TC	18.2	20.9	18.6	16.7	16.0	17.4	18.0	1.7	9.6
A3	OC	16.6	18.9	16.8	15.0	14.5	15.8	16.3	1.6	9.6
	EC	1.67	2.03	1.78	1.67	1.53	1.66	1.72	0.17	9.9
	TC	13.1	13.7	13.3	14.3	12.9	12.3	13.3	0.69	5.2
A4	OC	11.5	12.1	11.8	12.7	11.3	11.0	11.7	0.60	5.1
	EC	1.63	1.62	1.55	1.64	1.59	1.34	1.56	0.11	7.3
	TC	6.68	6.55	6.32	7.25	6.07	6.08	6.49	0.45	6.9
A5	OC	6.13	5.93	5.61	6.67	5.52	5.59	5.91	0.44	7.5
	EC	0.55	0.62	0.71	0.58	0.56	0.49	0.59	0.07	13
	TC	43.2	42.7	42.7	43.2	44.4	46.5	43.8	1.5	3.4
A6	OC	37.0	37.5	36.9	37.7		37.9	35.2	5.4	1.2
	EC	6.13	5.21	5.83	5.51		8.53	8.57	5.8	21
	TC	29.2	29.2	29.6	28.8	28.9	29.2	29.2	0.30	1.0
A7	OC	25.8	25.7	23.8	25.5	25.0	25.0	25.1	0.74	3.0
	EC	3.44	3.53	5.85	3.28	3.98	4.23	4.05	1.0	23
	TC	56.1	55.1	55.3	59.3	56.9	60.6	57.2	2.3	4.0
A8	OC	47.6	47.4		52.0	44.8	52.5	47.1	5.2	6.7
	EC	8.49	7.73		7.36	12.13	8.17	10.15	3.8	21.9
	TC	47.4	49.7	47.2	46.7	45.3	44.8	46.8	1.7	3.7
A9	OC	41.4	42.4	38.7	41.3	39.9	39.3	40.5	1.4	3.5
	EC	5.92	7.29	8.45	5.34	5.41	5.51	6.32	1.3	203
	TC	69.5	72.2	73.6	69.8	69.8	72.2	71.2	1.7	2.40
A10	OC	61.8	60.7	65.7	59.4	58.2	61.7	61.3	2.6	4.2
	EC	7.66	11.5	7.89	10.4	11.6	10.5	9.92	1.7	17
	TC	25.8	28.1	27.2	27.5	28.2	27.1	27.3	0.86	3.2
A11	OC	22.1	23.9	23.2	23.7	24.0	22.5	23.2	0.79	3.4
	EC	3.76	4.16	3.93	3.85	4.19	4.55	4.07	0.29	7.1
A12	TC	100	90	106	99	103	102	100	5.4	5.4

实际样 品编号	测试 对象	1	2	3	4	5	6	$ \begin{array}{c} \overline{x_i} \\ (\mu g/c \\ m^2) \end{array} $	S_i (µg/cm ²)	RSD _i (%)
	OC	56.5	69.7		81.3	71.7	62.3	68.3	9.5	14
	EC	44.0	20.7		17.4	31.5	39.5	30.6	12	38
	TC	92.3			92.1		92.1	92.2	0.10	0.11
A13	OC	74.0			82.7		81.3	79.3	4.7	5.9
	EC	18.3			9.4		10.8	12.8	4.8	37
	TC	102	100	102	99.0	96.9	97.8	99.6	2.1	2.1
A14	OC			91.6	85.4	86.7	89.8	88.4	2.8	3.2
	EC			10.6	13.6	10.2	8.0	10.6	2.3	22
	TC	44.4	47.2	45.6	45.1	44.8	44.7	45.3	1.0	2.2
A15	OC		42.0	41.0	39.9	42.2	40.0	41.0	1.1	2.7
	EC		5.24	4.61	5.23	2.54	4.73	4.47	1.1	25

附表 1-21 实验室 4 精密度测试结果(实际样品, $\mu g/cm^2$)

验证单位:<u>河北正态环境检测有限公司</u>

· 测试口册: 2020年8月3日~2020年8月12日	测试日期:	2020年8	月3	日~2020	年8月	12	Θ
------------------------------	-------	--------	----	--------	-----	----	---

		1		1			1			
实际样	测试	1	2	3	4	5	6	$\begin{array}{c} \overline{x_i} \\ (\mu g/c) \end{array}$	S_i (µg/cm ²	RSD_i
前姍丂	刈家							m ²))	(%)
	TC	25.7	24.9	25.8	26.2	24.9	24.8	25.4	0.59	2.3
A1	OC	22.8	22.0	23.0	23.4	22.2	22.1	22.6	0.56	2.5
	EC	2.91	2.91	2.80	2.79	2.73	2.64	2.80	0.11	3.8
	TC	11.8	11.7	12.1	12.0	11.9	12.1	11.9	0.17	1.4
A2	OC	10.2	10.1	10.3	10.5	10.4	10.6	10.3	0.18	1.8
	EC	1.59	1.66	1.81	1.52	1.45	1.57	1.60	0.12	7.6
	TC	21.9	22.6	19.5	18.5	19.4	20.8	20.5	1.6	7.9
A3	OC	19.2	20.3	17.6	16.7	17.4	18.3	18.2	1.3	7.1
	EC	2.78	2.33	1.90	1.77	1.95	2.52	2.21	0.40	18
	TC	14.6	14.1	14.8	13.9	13.9	14.6	14.3	0.37	2.6
A4	OC	13.1	12.8	13.4	12.5	12.6	13.1	12.9	0.35	2.7
	EC	1.45	1.35	1.35	1.41	1.33	1.51	1.40	0.070	5.1
	TC	7.67	7.69	7.95	7.13	7.74	6.96	7.52	0.39	5.2
A5	OC	6.95	6.83	7.35	6.44	7.20	6.41	6.86	0.39	5.6
	EC	0.72	0.86	0.60	0.69	0.54	0.55	0.66	0.12	19
	TC	47.7	47.5	47.0	46.6	46.9		47.1	0.46	0.98
A6	OC	41.4	40.5	40.7	40.6	41.1		40.9	0.38	0.94
	EC	6.30	6.99	6.24	5.98	5.80		6.26	0.45	7.2
	TC	32.4	33.5	32.1	31.7	33.1	34.2	32.8	0.91	2.8
A7	OC	28.6	30.9	28.5	28.4	29.2	29.5	29.2	0.94	3.2
	EC	3.81	2.59	3.67	3.32	3.84	4.68	3.65	0.69	19
	TC	62.2	64.3	63.4	62.6	63.7	65.2	63.6	1.1	1.7
A8	OC	55.2	58.2	55.2	55.1	56.5	57.1	56.2	1.3	2.3
	EC	7.00	6.07	8.19	7.47	7.22	8.11	7.35	0.79	11
	TC	53.4	52.8	53.0	54.2	52.9	54.5	53.5	0.73	1.4
A9	OC	47.4	47.1	47.4	48.5	46.7	48.1	47.5	0.65	1.4
	EC	6.07	5.68	5.61	5.69	6.15	6.42	5.94	0.33	5.5
	TC	78.2	81.1	82.7	80.5	78.2	80.2	80.1	1.7	2.2
A10	OC	70.2	72.6	74.7	72.7	71.0	71.3	72.1	1.6	2.2
	EC	8.03	8.52	8.00	7.73	7.17	8.90	8.06	0.60	7.5
	TC	29.5	29.5	30.0	29.7	30.2	30.5	29.9	0.42	1.4
A11	OC	24.2	24.5	25.2	24.9	25.3	25.5	24.9	0.47	1.9
	EC	5.21	4.98	4.86	4.79	4.92	5.08	4.97	0.16	3.1
A12	TC	109	107	108	116	114	117	112	4.5	4.0

实际样 品编号	测试 对象	1	2	3	4	5	6	$\overline{x_i}$ (µg/c m ²)	S_i (µg/cm ²)	RSD _i (%)
	OC	90.7	86.6	89.9	98.3	94.8	97.3	92.9	4.6	5.0
	EC	17.8	20.5	17.8	17.5	19.4	19.9	18.8	1.3	6.8
	TC	99.5	98.0	101	103	102	104	101	2.3	2.2
A13	OC	88.8	89.2	92.4	95.2	92.8	94.9	92.2	2.7	3.0
	EC	10.7	8.8	9.0	7.4	8.8	9.6	9.0	1.1	12
	TC	109	106	111	112	111	110	110	2.0	1.9
A14	OC	101	98.0	102	86.8	104	102	99.0	6.2	6.3
	EC	7.28	8.37	8.58		7.66	8.03	10.83	7.0	6.6
	TC	48.5	47.9	47.6	49.3	49.2	50.1	48.8	0.96	2.0
A15	OC	44.3	44.1	43.9	45.2	45.3	46.3	44.9	0.94	2.1
	EC	4.17	3.79	3.67	4.03	3.85	3.80	3.89	0.18	4.7

附表 1-22 实验室 5 精密度测试结果(实际样品, $\mu g/cm^2$)

					17.1 AP -	<u> </u>				
实际样 品编号	测试 对象	1	2	3	4	5	6	$ \begin{array}{c} \overline{x_i} \\ (\mu g/c \\ m^2) \end{array} $	S_i (µg/cm ²)	RSD _i (%)
	TC	28.6	27.6	28.1	28.9	27.4	25.3	27.7	1.3	4.6
A1	OC	26.1	25.3	25.7	25.6	25.0	23.4	25.2	0.96	3.8
	EC	2.52	2.38	2.35	3.30	2.40	1.93	2.48	0.45	18
	TC	14.6	14.1	12.1	14.3	12.9	11.6	13.3	1.3	9.7
A2	OC	11.2	10.4	10.7	13.0	9.94	10.7	11.0	1.1	9.6
	EC	3.47	3.70	1.38	1.36	2.91	0.82	2.27	1.2	54
	TC	25.1	19.9	25.6	20.5	21.1	25.8	23.0	2.8	12
A3	OC	23.0	18.6	23.3	19.0	19.6	23.5	21.2	2.4	11
	EC	2.13	1.36	2.28	1.50	1.43	2.23	1.82	0.43	24
	TC	18.6	17.9	14.2	14.5	16.7	14.5	16.1	1.9	12
A4	OC	15.8	15.9	13.1	13.2	15.4	13.3	14.4	1.4	9.6
	EC	2.74	1.99	1.05	1.32	1.32	1.23	1.61	0.64	40
	TC		5.72	5.96	5.37	7.27	6.14	6.09	0.72	12
A5	OC		5.59	5.66	5.04	6.74	5.88	5.78	0.62	11
	EC		0.13	0.30	0.33	0.53	0.26	0.31	0.14	47
	TC	50.5	53.6	50.1	51.9	51.2	52.3	51.6	1.3	2.5
A6	OC	44.6	47.8	44.2	42.9	43.6	46.3	44.9	1.8	4.1
	EC	5.82	5.76	5.96	9.00	7.61	6.06	6.70	1.3	20
	TC	36.4	33.8	35.7	35.5	36.1	37.0	35.8	1.1	3.0
A7	OC	32.5	30.6	31.2	31.9	31.7	32.5	31.7	0.74	2.3
	EC	3.97	3.23	4.48	3.61	4.35	4.51	4.03	0.52	13
	TC	68.6	67.4	67.1	71.8	69.7	66.4	68.5	2.0	2.9
A8	OC	61.2	59.1	58.7	64.0	63.4	59.0	60.9	2.4	3.9
	EC	7.33	8.28	8.44	7.81	6.32	7.42	7.60	0.77	10
	TC	57.8	57.1	56.2	58.0	58.8	58.9	57.8	1.0	1.8
A9	OC	49.0	48.1	51.2	48.3	53.2	52.8	50.5	2.3	4.5
	EC	8.73	8.98	4.92	9.69	5.56	6.11	7.33	2.0	28
	TC	85.3	88.6	89.0	82.4	85.8	86.2	86.2	2.4	2.8
A10	OC	77.2	80.1	81.1	74.5	77.3	78.3	78.1	2.4	3.0
	EC	8.15	8.55	7.90	7.92	8.50	7.83	8.14	0.32	3.9
	TC	30.3	33.6	33.0	32.6	34.4	32.8	32.8	1.4	4.3
A11	OC	24.1	28.5	26.5	24.4	25.2	28.0	26.1	1.9	7.2
	EC	6.17	5.06	6.52	8.26	9.27	4.74	6.67	1.8	27
A12	TC	132	123	130	117	121	124	124	5.4	4.3

验证单位:<u>北京科方创业科技企业孵化器有限公司</u> 测试日期:2020年7月23日~2020年8月7日

实际样 品编号	测试 对象	1	2	3	4	5	6	$ \begin{array}{c} \overline{x_i} \\ (\mu g/c \\ m^2) \end{array} $	S_i (µg/cm ²)	RSD _i (%)
	OC	108	101	106	95.3	98.3	99.1	101	4.9	4.9
	EC	24.0	21.9	23.2	22.2	22.9	24.6	23.1	1.0	4.4
	TC	117	113	109	109	117	115	113	3.7	3.3
A13	OC	97.9	87.6	86.3	95.6	103.2	91.8	93.7	6.4	6.9
	EC	19.0	25.2	22.5	13.5	13.8	23.3	19.5	5.0	26
	TC	114	110	118	114	109	109	112	3.7	3.3
A14	OC	102	98.7	105	103	97.7	97.8	101	3.1	3.0
	EC	11.9	11.0	13.0	11.4	11.7	11.0	11.7	0.76	6.5
	TC	53.5	55.3	53.8	51.6	55.8	54.7	54.1	1.5	2.8
A15	OC	47.7	50.4	49.6	47.1	51.2	49.6	49.3	1.6	3.4
	EC	5.79	4.89	4.12	4.44	4.63	5.13	4.83	0.59	12

验证单位:<u>山东省淄博生态环境监测中心</u>

	测试日期:	2020年7	月 22	日~2020年7	月 24 E
--	-------	--------	------	----------	--------

0										
实际样 品编号	测试 对象	1	2	3	4	5	6	$ \begin{array}{c c} \overline{x_i} \\ (\mu g/c \\ m^2) \end{array} $	S_i (µg/cm ²)	RSD _i (%)
	TC	28.6	27.3	25.1	26.2	28.5	26.6	27.1	1.4	5.0
A1	OC	24.7	23.3	22.3	22.6	24.8	23.0	23.4	1.1	4.6
	EC	3.93	3.96	2.83	3.67	3.71	3.62	3.62	0.41	11
	TC	12.0	12.6	11.0	13.2	13.8	11.6	12.4	1.0	8.3
A2	OC	10.4	10.5	9.5	10.6	10.9	10.1	10.3	0.48	4.6
	EC	1.57	2.09	1.48	2.59	2.91	1.58	2.04	0.60	30
	TC	20.8	23.2	22.5	20.0	19.3	21.7	21.2	1.5	7.0
A3	OC	18.3	20.1	19.5	17.9	16.9	18.9	18.6	1.2	6.3
	EC	2.48	3.10	2.96	2.15	2.41	2.84	2.66	0.37	14
	TC	14.1	13.5	13.9	15.7	14.0	13.2	14.1	0.85	6.1
A4	OC	11.9	12.0	12.4	13.2	11.7	11.6	12.1	0.60	5.0
	EC	2.22	1.55	1.55	2.43	2.23	1.61	1.93	0.40	21
	TC	8.59	9.55	8.26	9.11	6.72	6.65	8.15	1.22	15
A5	OC	7.13	8.06	7.54	7.28	6.06	6.15	7.04	0.79	11
	EC	1.46	1.49	0.72	1.83	0.66	0.50	1.11	0.55	50
	TC	48.6	46.6	46.4	48.3	45.6	48.6	47.4	1.3	2.7
A6	OC	41.5	40.2	40.2	42.0	40.7	42.9	41.3	1.1	2.6
	EC	7.13	6.37	6.25	6.29	4.98	5.66	6.11	0.73	12
	TC	31.4	31.9	30.6	33.7	29.1	33.5	31.7	1.8	5.5
A7	OC	27.1	27.4	26.3	28.0	26.0	28.5	27.2	0.97	3.6
	EC	4.32	4.49	4.30	5.65	3.16	5.08	4.50	0.84	19
	TC	62.9	60.8	63.6	60.2	62.2	63.9	62.3	1.5	2.4
A8	OC	54.0	53.3	54.7	53.3	54.6	56.9	54.5	1.3	2.4
	EC	8.89	7.54	8.83	6.90	7.56	7.05	7.80	0.87	11
	TC	51.1	47.3	49.8	49.3	53.3	51.7	50.4	2.1	4.2
A9	OC	45.0	42.7	43.6	44.7	46.7	46.3	44.8	1.5	3.4
	EC	6.11	4.60	6.22	4.64	6.64	5.38	5.60	0.9	15
	TC	77.2	81.1	79.6	78.0	80.0	80.8	79.4	1.5	1.9
A10	OC	69.7	71.8	71.2	70.2	70.8	72.9	71.1	1.1	1.6
	EC	7.49	9.27	8.46	7.80	9.12	7.88	8.34	0.74	8.8
	TC	30.0	27.8	29.0	28.1	27.9	29.2	28.7	0.86	3.0
A11	OC	25.3	23.6	24.6	24.3	23.8	25.1	24.5	0.68	2.8
	EC	4.67	4.20	4.37	3.75	4.09	4.10	4.20	0.31	7.3
A12	TC	106	108	107	116	111	115	110	4.2	3.8

实际样 品编号	测试 对象	1	2	3	4	5	6	$ \begin{array}{c c} \overline{x_i} \\ (\mu g/c \\ m^2) \end{array} $	S_i (µg/cm ²)	RSD _i (%)
	OC	88.2	88.2	89.4	97.4	94.5	97.2	92.5	4.4	4.8
	EC	18.0	19.3	17.5	18.4	16.7	17.4	17.9	0.91	5.1
	TC	102	95.7	97.8	104	105	102	101	3.5	3.4
A13	OC	87.5	83.5	85.1	90.5	91.9	90.2	88.1	3.3	3.8
	EC	14.1	12.2	12.7	13.4	12.7	11.4	12.7	0.94	7.4
	TC	111	111	107	110	115	111	111	2.5	2.3
A14	OC	97.0	96.6	95.6	98.3	101	99.4	97.9	2.0	2.0
	EC	14.0	14.4	11.7	12.0	14.2	11.9	13.0	1.3	9.9
	TC	49.4	49.8	50.3	47.7	48.1	50.6	49.3	1.2	2.4
A15	OC	43.5	44.1	43.8	42.9	43.2	44.6	43.7	0.61	1.4
	EC	5.95	5.68	6.50	4.74	4.93	6.03	5.64	0.68	12

验证单位. <u>沈阳³</u>	<u> 环境科学研究院</u>
-----------------------------	-----------------

测试日期:	2020年7	月 22	日~2020 名	Ę7.	月 23	日
-------	--------	------	----------	-----	------	---

实际样	测试							$\overline{x_i}$	S_i	RSD_i
品编号	对象	1	2	3	4	5	6	(μg/c	(µg/cm ²	(%)
								m ²))	
	TC	24.1	25.2	25.3	24.2	25.2	24.7	24.8	0.55	2.2
A1	OC	21.4	22.3	22.7	21.7	21.9	22.2	22.0	0.46	2.1
	EC	2.68	2.86	2.62	2.47	3.30	2.46	2.73	0.32	12
	TC	12.9	12.4	13.6	12.8	12.9	13.0	12.9	0.39	3.0
A2	OC	11.0	10.4	11.3	10.6	10.7	10.9	10.8	0.31	2.9
	EC	1.86	1.94	2.27	2.21	2.22	2.15	2.11	0.17	8.0
	TC	22.7	22.3	24.7	23.5	19.7	23.1	22.7	1.7	7.4
A3	OC	19.6	19.3	21.4	20.8	17.1	20.3	19.7	1.5	7.6
	EC	3.18	3.05	3.38	2.65	2.55	2.74	2.93	0.33	11
	TC	16.6	16.5	16.0	14.7	15.0	16.7	15.9	0.87	5.5
A4	OC	14.3	13.9	13.6	12.6	13.4	13.6	13.6	0.57	4.2
	EC	2.30	2.59	2.42	2.08	1.57	3.05	2.34	0.50	21
	TC	9.40	9.58	7.53	9.35	9.41	7.41	8.78	1.02	12
A5	OC	7.70	7.89	6.63	7.71	7.55	6.35	7.31	0.65	8.9
	EC	1.70	1.69	0.90	1.64	1.86	1.06	1.48	0.39	27
	TC	49.1	48.9	48.8	48.5	51.6	48.8	49.3	1.2	2.3
A6	OC	42.4	43.1	42.7	43.2	45.3	43.0	43.3	1.0	2.4
	EC	6.63	5.81	6.08	5.30	6.29	5.83	5.99	0.46	7.6
	TC	34.1	33.1	34.3	35.5	33.8	34.8	34.3	0.83	2.4
A7	OC	29.6	29.5	29.6	30.3	29.2	29.4	29.6	0.39	1.3
	EC	4.50	3.66	4.67	5.20	4.54	5.37	4.66	0.6	13
	TC	62.2	64.1	57.1	63.2	64.4	66.2	62.9	3.1	5.0
A8	OC	55.1	57.4	51.0	56.4	57.2	58.6	55.9	27	4.8
	EC	7.07	6.74	6.14	6.82	7.12	7.64	6.92	0.50	7.2
	TC	50.2	49.1	50.0	51.9	52.4	54.2	51.3	1.9	37
A9	OC	45.2	44.2	45.1	46.2	46.6	48.6	46.0	1.5	3.3
	EC	5.01	4.90	4.82	5.65	5.82	5.60	5.30	0.44	8.3
	TC	79.1	82.1	78.2	79.2	81.8	82.2	80.4	1.8	2.2
A10	OC	72.2	74.0	69.5	71.3	74.2	74.5	72.6	2.0	2.7
	EC	6.94	8.05	8.67	7.90	7.56	7.75	7.81	0.57	7.3
	ТС	32.0	32.5	31.4	32.4	33.4	33.2	32.5	0.71	2.2
A11	OC	27.4	27.3	26.2	27.4	28.4	27.8	27.4	0.71	2.6
	EC	4.60	5.25	5.22	4.95	5.00	5.31	5.06	0.27	5.2
A12	ТС	108	108	109	115	115	117	112	4.0	3.6
AIZ	IC	108	108	109	115	115	11/	112	4.0	3.0

实际样 品编号	测试 对象	1	2	3	4	5	6	$\overline{x_i}$ (µg/c m ²)	S_i (µg/cm ²)	RSD _i (%)
	OC	84.3	69.4	90.4	81.6	97.3	99.0	87.0	11	13
	EC	23.5	38.4	18.8	33.4	17.3	17.7	24.9	9.0	36
	TC	98.9	98.2	97.1	105	102	104	101	3.1	3.1
A13	OC	81.8	85.6	84.6	91.1	87.9	92.3	87.2	4.0	4.6
	EC	17.1	12.6	12.5	13.7	14.1	11.4	13.6	2.0	15
	TC	111	111	112	109	109	112	111	1.3	1.2
A14	OC	97.9	96.4	100.4	96.8	97.0	99.8	98.1	1.7	1.7
	EC	13.1	14.2	11.5	12.1	12.2	11.9	12.5	0.99	7.9
	TC	49.5	50.0	48.8	50.3	50.3	54.4	50.6	2.0	3.9
A15	OC	44.4	45.0	43.8	45.2	44.9	49.1	45.4	1.9	4.2
	EC	5.16	5.01	4.97	5.15	5.39	5.27	5.16	0.16	3.1

1.4 方法正确度测试数据

方法正确度测试采用有证标准物质(KHP)和实际滤膜样品加标的方法。只能得到 TC 的相对误差和加标回收率。KHP 标准溶液正确度测试时,需要将溶液滴在空白滤膜上,截 取的空白滤膜片面积设置为 1cm²;实际样品加标测试时,截取的样品滤膜片面积为各实验 室使用的截取器切口面积。

1.4.1 有证标准物质正确度测试数据

KHP 有证标准物质测得的结果主要针对总碳 TC。

附表 1-25 实验室 1 有证标准物质测试结果

验证单位: 中国计量科学研究院

		KHP 标准溶液			
平行号	KHPL	КНРМ	КНРН		
		TC	TC	TC	
	1	3.81	23.1	46.3	
	2	3.54	23.2	46.3	
	3	3.36	23.4	46.4	
测试结米(μg/cm ⁻)	4	3.27	23.2	46.1	
	5	3.46	23.4	47.0	
	6	3.26	23.3	46.3	
平均值 x _i (µg/cm ²)		3.45	23.3	46.4	
KHP 标准溶液含碳量 μ (μ g	<u>z</u>)	3.53 23.5		47.0	
相对误差 RE _i (%)		-2.3	-0.92	-1.3	

测试日期: 2020 年 7 月 20 日~2020 年 7 月 21 日

注:相对误差保留2位有效数字,下同。

附表 1-26 实验室 2 有证标准物质测试结果

验证单位: 国家环境分析测试中心

	KHP 标准溶液			
平行样编号	KHPL	КНРМ	КНРН	
		TC	TC	TC
	1	3.86	23.7	46.6
	2	3.78	24.6	47.2
	3	3.53	24.3	47.5
测试结来(µg/cm-)	4	3.69	24.4	47.9
	5	3.84	24.3	47.7
	6	3.61	23.7	48.5
平均值 x _i (µg/cm ²)		3.72	24.2	47.6
KHP 标准溶液含碳量μ(με	g)	3.53	23.5	47.0
相对误差 RE _i (%)		5.4	2.9	1.2

测试日期: 2020年7月23日~2020年7月24日

附表 1-27 实验室 3 有证标准物质测试结果

验证单位: <u>国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司</u> 测试日期: <u>2020 年 7 月 22 日</u>

				KHP 标准溶液			
平行样编号	KHPL	КНРМ	KHPH				
		TC	TC	TC			
	1	3.52	23.4	45.8			
	2	3.65	23.8	45.8			
	3	3.59	23.9	48.1			
测试结米(μg/cm ⁻)	4	3.62	22.9	46.4			
	5	3.52	24.7	46.4			
	6	3.65	23.3	47.4			
平均值 x _i (µg/cm ²)		3.59	23.6	46.7			
KHP 标准溶液含碳量 μ (μ g	g)	3.53	23.5	47.0			
相对误差 RE _i (%)		1.7	0.60	-0.74			

附表 1-28 实验室 4 有证标准物质测试结果

验证单位: 河北正态环境检测有限公司

	KHP 标准溶液			
平行样编号	KHPL	КНРМ	КНРН	
		TC	TC	TC
	1	3.32	23.2	45.1
	2	3.48	23.2	45.1
	3	3.38	23.1	45.0
测试结来(μg/cm-)	4	3.43	22.9	44.7
	5	3.41	22.8	44.2
	6	3.43	22.8	45.1
平均值 x _i (µg/cm ²)		3.41	23.0	44.9
KHP 标准溶液含碳量μ(με	g)	3.53	23.5	47.0
相对误差 RE _i (%)		-3.4	-2.1	-4.6

测试日期: 2020 年 7 月 31 日~2020 年 8 月 3 日

附表 1-29 实验室 5 有证标准物质测试结果

验证单位: 北京科方创业科技企业孵化器有限公司 测试日期: 2020 年 7 月 22 日~2020 年 7 月 24 日

		KHP 标准溶液			
平行样编号	KHPL	КНРМ	КНРН		
		TC	TC	TC	
	1	3.32	22.5	47.2	
	2	3.11	22.3	47.9	
	3	3.22	22.7	46.8	
测试结果(µg/cm ⁻)	4	3.37	22.8	48.3	
	5	3.18	22.4	46.9	
	6	3.26	22.7	48.1	
平均值 x _i (µg/cm ²)		3.24	22.6	47.5	
KHP 标准溶液含碳量µ(µg	g)	3.53	23.5	47.0	
相对误差 RE _i (%)		-8.1	-4.0	1.1	

附表 1-30 实验室 6 有证标准物质测试结果

验证单位: 山东省淄博生态环境监测中心

	KHP 标准溶液			
平行样编号	KHPL	КНРМ	КНРН	
		TC	TC	TC
	1	3.19	23.7	45.9
	2	3.27	22.7	46.0
	3	3.43	23.2	45.6
	4	3.53	23.4	46.0
	5	3.01	22.3	45.5
	6	3.47	23.2	45.0
平均值 x _i (µg/cm ²)		3.32	23.1	45.7
KHP 标准溶液含碳量μ(με	g)	3.53	23.5	47.0
相对误差 RE _i (%)		-6.1	-1.8	-2.8

测试日期: 2020 年 7 月 22 日~2020 年 7 月 24 日

附表 1-31 实验室 7 有证标准物质测试结果

验证单位: 沈阳环境科学研究院

测试日期: 2020 年 7 月 22 日~2020 年 7 月 23 日

			KHP 标准溶液	
平行样编号		KHPL	КНРМ	КНРН
		TC	TC	TC
	1	3.97	23.5	46.3
	2	3.57	23.7	46.1
测计子4节用 (…~/~~~2)	3	3.54	23.7	46.4
测试结米(µg/cm-)	4	3.47	23.3	46.6
	5	3.49	23.2	45.8
	6	3.39	23.4	46.2
平均值 x _i (µg/cm ²)		3.57	23.5	46.2
KHP标准溶液含碳量µ(µg	g)	3.53	23.5	47.0
相对误差 <i>RE_i</i> (%)		1.1	-0.074	-1.6

1.4.2 样品加标正确度测试数据

KHP标准溶液测得的结果主要针对总碳 TC。因为加标滤膜样品有限,实际样品 D2 和 E2 加标前只测试了 1~2 次,此两样品的结果仅供参考。

验证单位: 国家分析测试中心

						实际	样品 TC				
			G1		B1		C1		D2		E2
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
		TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC
	1	11.0	27.7	35.4	60.9	51.2	104	61.1	114	116	226
	2	11.3	27.2	33.4	62.2	48.2	103	59.9	117	110	223
测定结果	3	11.3	29.9	32.7	63.1	49.9	102		117		236
(µg/cm ²)	4	9.31	26.9	31.9	58.8	46.7	105		118		226
	5	9.69	28.0	32.1	61.0	48.3	108				
	6	9.93	29.0	32.8 56.1		52.4	109				
平均值 x _{i,}	<i>y</i> _i	10.4	29.1	22.0	60.2	40.4	105	60.5	116	112	228
(µg/cm ²)		10.4	20.1	55.0	00.5	49.4	105	00.5	110	115	228
加标量µ	□标量μ 16.8		16.9		701		56 1		56 1		112
(µg/cm ²)			10.8		26.1		50.1		50.1		112
加标回收率	P_i		105		073		00.5		00 7		102
(%)			105		71.3		77.J		77./		102

测试日期: 2021 年 6 月 15 日~2021 年 6 月 22 日

注:加标回收率保留三位有效数字,下同。为了便于计算,表中加标量已经转化为单位面积的含碳量,即 由标准溶液的含碳量除以截取器切口面积得到,下同。

附表 1-33 实验室 3 实际样品加标测试结果

验证单位: 国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

						实际	样品 TC				
			G2		B2		C2		D5		E5
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
		TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC
	1	10.0	29.1	34.4	62.0	37.3	97.1	90.2	147	136	256
	2	10.7	28.7	31.4	62.9	35.8	98.0	84.5	149	155	263
测定结果	3	9.84	28.7	30.2	63.3	35.8	97.9		151		260
$(\mu g/cm^2)$	4	9.45	29.7	31.8	63.2	36.0	94.7		162		270
	5	11.1	28.5	31.3	68.4	35.3	95.7				
	6	10.3	29.7	31.2	61.4	36.2	97.1				
平均值 x _{i, ;}	Vi	10.2	20.1	21.7	62.5	26.1	06.7	87.2	152	1.45	262
(µg/cm ²)		10.2	29.1	51.7	05.5	50.1	90.7	07.3	132	143	202
加标量µ			10 1		20.2		50.5		50.5		121
$(\mu g/cm^2)$			10.1		50.5		50.5		50.5		121
加标回收率	$\overline{P_i}$		104		105		100		109		067
(%)			104		105		100		108		¥0./

测试日期: 2021 年 6 月 16 日~2021 年 6 月 18 日

验证单位: 河北正态环境检测有限公司

						实际	样品 TC				
			G1		B1		C1		D3		E3
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
		TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC
	1	10.0	29.2	35.7	66.2	51.8	112	69.8	139	127	270
	2	10.4	29.4	32.6	64.5	50.1	119	72.7	136	130	261
测定结果	3	10.2	29.9	34.5	67.9	51.7	115		140		258
(µg/cm ²)	4	10.6	29.7	34.7	68.0	54.3	111		137		256
	5	10.5	29.5	33.4	65.3	51.8	120				
	6	11.0	29.5	32.2	71.3	50.6	116				
平均值 x _{i,}	Vi	10.5	20.5	22.9	67.2	517	115	71.2	129	120	261
(µg/cm ²)		10.5	29.5	55.8	07.2	51.7	115	/1.5	138	129	201
加标量µ			10.4		22.2		64 5		54 5	120	
(µg/cm ²) 19.4 52.5		64.5			94.9		129				
加标回收率 <i>P</i> _i 98.4 103 98.8		104		103							
(%)			70.4		103		70.0		104		105

测试日期: 2021 年 6 月 22 日~2021 年 6 月 25 日

附表 1-35 实验室 5 实际样品加标测试结果

验证单位:北京科方创业科技企业孵化器有限公司

						实际	样品 TC				
			G2		B2		C2		D4		E4
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
		TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC	TC	品 TC
	1	11.5	30.9	32.9	65.7	39.2	103	89.9	150	110	233
	2	10.7	31.5	31.8	65.0	40.4	101	82.5	146	109	241
测定结果	3	13.7	30.8	34.8	69.0	38.9	104		146		237
(µg/cm ²)	4	13.5	28.6	35.8	66.0	44.5	105		151		234
	5	13.1	29.7	30.6	63.7	42.2	100				
	6	10.1	28.9	34.3 64.2		35.4	35.4 100				
平均值 x _{i, 1} (µg/cm ²)	Vi	12.1	30.1	33.4	65.6	40.1 102		86.2 148		110	236
加标量µ (µg/cm ²)			19.0	31.7		63.4		63.4		127	
加标回收率 (%)	P_i		94.4		102	Ģ	97.9	Ģ	98.2		100

测试日期: <u>2021 年 6 月 17 日~2021 年 6 月 30 日</u>

验证单位: 山东省淄博生态环境监测中心

						实际样	品				
			G1		B1		C1	I	D1	E	21
		样品 TC	加标样品 TC	样品 TC	加标样品 TC	样品 TC	加标样品 TC	样品 TC	加标 样品 TC	样品 TC	加标 样品 TC
	1	11.5	29.2	39.0	61.5	49.0	123	60.9	122	97.2	214
	2	9.54	29.3	36.5	65.5	52.5	114		145		228
测定结果	3	10.6	30.0	32.4	66.6	55.3	117		137		228
$(\mu g/cm^2)$	4	9.92	29.4	31.2	68.7	54.9	114		150		226
	5	10.9 30.4		37.2	67.8	69.6	122		144		240
	6	10.6 29.8		33.5 72.8		49.2	116		152		
平均值 x _{i,} y (µg/cm ²)	'i	10.5 29.7		35.0 67.2		55.1 118		60.9	142	97.2	227
加标量µ (µg/cm ²)			18.6		31.0		62.0	6	2.0	12	23
加标回收率 (%)	P_i		103		104		101	1	31	10)5

测试日期: 2021 年 6 月 10 日~2021 年 6 月 30 日

1.5 其他需要说明的问题

1)通过测试烘烤后的空白石英纤维滤膜计算检出限,检出限的结果是不加激光修正的结果。

2) 有证标准物质 KHP 属于有机碳 OC,但是在测量过程中因人为或系统的原因会引入 微量的 EC,故这里 KHP 只能代表总碳 TC。且由于 KHP 测试时激光无法准确分割,故测试结果均是不加激光修正的结果。

3)因使用标准溶液只能对 TC 进行验证,加入实际样品可以对 OC、EC 进行验证。实际样品的测试结果均是透射光修正后的结果。

4)因为样品滤膜有限,且测试时间不同,导致精密度实验和正确度中加标实验使用的 实际滤膜不同,标准溶液的浓度也不同,且加标实验只在5个实验室开展,但滤膜选择规则 未变,结果真实可信。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

灾险安县	检	出限 (µg/cm ²)	测定下限 (µg/cm ²)				
头孤至与	TC	OC	EC	TC	OC	EC		
1	0.5	0.3	0.3	2.0	1.2	1.2		
2	0.8	0.4	0.4	3.2	1.6	1.6		
3	0.8	0.6	0.3	3.2	2.4	1.2		
4	0.3	0.3	0.1	1.2	1.2	0.40		
5	0.7	0.6	0.4	2.8	2.4	1.6		
6	0.6	0.5	0.3	2.4	2.0	1.2		
7	0.5	0.5	0.1	2.0	2.0	0.40		

附表 2-1 方法检出限和测定下限汇总表

结论: 7 家实验室分别对经过专用马弗炉 550°C烘烤 3h 的空白滤膜进行了 10 次重复测 定,根据"任意测定值之间可允许的差异范围为'空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2' 以内"的要求剔除异常值,所有验证实验室所得数据的最高值为本标准的方法检出限。该方 法 OC、EC 和 TC 方法检出限分别为 0.6 μg/cm²、0.4 μg/cm²、1 μg/cm²。以 4 倍方法检出限 作为测定下限,该方法 OC、EC 和 TC 的测定下限分别为 2.4 μg/cm², 1.6 μg/cm², 4.0 μg/cm²。

2.2 方法精密度汇总

		KHP-L			KHP-M			KHP-H	
实验室号	$\overline{x_i}$	S_i	RSD_i	$\overline{x_i}$	Si	RSD_i	$\overline{x_i}$	S_i	RSD_i
	$(\mu g/cm^2)$	$(\mu g/cm^2)$	(%)	$(\mu g/cm^2)$	$(\mu g/cm^2)$	(%)	$(\mu g/cm^2)$	$(\mu g/cm^2)$	(%)
1	3.45	0.21	6.0	23.3	0.13	0.58	46.4	0.32	0.68
2	3.72	0.13	3.6	24.2	0.37	1.5	47.6	0.66	1.4
3	3.59	0.060	1.7	23.6	0.63	2.6	46.7	0.88	1.9
4	3.41	0.060	1.6	23.0	0.17	0.76	44.6	0.34	0.76
5	3.24	0.090	2.9	22.6	0.20	0.89	47.5	0.67	1.4
6	3.32	0.20	5.9	23.1	0.52	2.3	45.7	0.39	0.86
7	3.57	0.21	5.8	23.5	0.20	0.87	46.2	0.27	0.59
$\overline{\overline{x}}$ (µg/cm ²)		3.47			23.3			46.4	
<i>S</i> ' (μg/cm ²)		0.17			0.52			1.04	
RSD' (%)		4.8			2.2			2.3	
重复性限 <i>r</i> (µg/cm ²)		0.42			1.0			1.5	
再现性限 <i>R</i> (μg/cm ²)		0.61			2.1			3.2	

附表 2-2 有证标准物质精密度测试结果汇总表 (TC)

附表 2-3 实际样品精密度测试结果汇总表 (TC) 单位: μg/cm²

实	宝验室 号	1	2	3	4	5	6	7	\overline{x}	S'	RSD ' (%)	重复性 限 r	再现性 限 R
	\overline{x}_i	23.3	24.7	21.8	25.4	27.7	27.1	24.8					
A1	Si	0.73	1.2	1.2	0.59	1.3	1.4	0.55	25.0	2.1	8.1	2.9	6.3
	<i>RSD</i> _i	3.2%	4.8%	5.6%	2.3%	4.6%	5.0%	2.2%					
	\overline{x}_i	11.9	12.0	10.9	11.9	13.3	12.4	12.9					
A2	Si	0.54	0.70	0.31	0.17	1.3	1.0	0.39	12.2	0.78	6.4	2.0	2.9
	<i>RSD</i> _i	4.5%	5.8%	2.8%	1.4%	9.7%	8.3%	3.0%					
	\overline{x}_i	21.7	20.3	18.0	20.5	23.0	21.2	22.7					
A3	Si	1.8	1.9	1.7	1.6	2.8	1.5	1.7	21.0	1.7	8.0	5.3	6.8
	<i>RSD</i> _i	8.4%	9.5%	9.6%	7.9%	12%	7.0%	7.4%					
	\overline{x}_i	14.8	13.4	13.3	14.3	16.1	14.1	15.9					
A4	Si	0.79	0.55	0.69	0.37	1.9	0.85	0.87	14.5	1.1	7.7	2.7	4.0
	<i>RSD</i> _i	5.4%	4.1%	5.2%	2.6%	12%	6.1%	5.5%					
	\overline{x}_i	7.88	6.90	6.49	7.52	6.09	8.15	8.78					
A5	Si	0.35	0.44	0.45	0.39	0.72	1.22	1.02	7.4	0.96	13	2.0	3.3
	<i>RSD</i> _i	4.4%	6.4%	6.9%	5.2%	12%	15%	12%					
	\overline{x}_i	47.8	46.6	43.8	47.1	51.6	47.4	49.3					
A6	Si	2.0	2.4	1.5	0.46	1.3	1.3	1.2	47.6	2.4	5.1	4.3	7.8
	RSD _i	4.1%	5.1%	3.4%	0.98%	2.5%	2.7%	2.3%					
	\overline{x}_i	32.9	31.8	29.2	32.8	35.8	31.7	34.3					
Α7	Si	1.2	1.6	0.30	0.91	1.1	1.8	0.83	32.6	2.1	6.4	3.3	6.6
	<i>RSD</i> _i	3.7%	5.0%	1.0%	2.8%	3.0%	5.5%	2.4%					
	\overline{x}_i	61.0	60.1	57.2	63.6	68.5	62.3	62.9					
A8	Si	1.9	2.0	2.3	1.1	2.0	1.5	3.1	62.2	3.5	5.6	5.8	11
	<i>RSD</i> _i	3.1%	3.3%	4.0%	1.7%	2.9%	2.4%	5.0%					
	\overline{x}_i	51.0	51.0	46.8	53.5	57.8	50.4	51.3					
A9	Si	1.7	2.2	1.7	0.70	1.0	2.1	1.9	51.7	3.3	6.5	4.8	10
	<i>RSD</i> _i	3.2%	4.4%	3.7%	1.4%	1.8%	4.2%	3.7%					
	\overline{x}_i	78.6	77.4	71.2	80.1	86.2	79.4	80.4					
A10	Si	2.5	3.0	1.7	1.7	2.4	1.5	1.8	79.1	4.5	5.6	6.1	14
	<i>RSD</i> _i	3.2%	3.9%	2.4%	2.2%	2.8%	1.9%	2.2%					
	\overline{x}_i	29.8	29.4	27.3	29.9	32.8	28.7	32.5					
A11	Si	0.58	0.22	0.86	0.42	1.4	0.86	0.71	30.0	2.0	6.6	2.2	5.9
	<i>RSD</i> _i	2.0%	0.76%	3.2%	1.4%	4.3%	3.0%	2.2%	1				
	$\overline{x_i}$	111	111	100	112	124	110	112					
A12	Si	4.7	6.6	5.4	4.5	5.4	4.2	4.0	112	7.1	6.4	14	24
	<i>RSD</i> _i	4.2%	6.0%	5.4%	4.0%	4.3%	3.8%	3.6%	1				

实	宝验室 号	1	2	3	4	5	6	7	\overline{x}	S'	RSD' (%)	重复性 限 <i>r</i>	再现性 限 R
	$\overline{x_i}$	99.4	96.8	92.2	101	113	101	101					
A13	S_i	3.1	4.2	0.10	2.3	3.7	3.5	3.1	101	6.4	6.4	8.7	20
	<i>RSD</i> _i	3.1%	4.4%	0.11%	2.2%	3.3%	3.4%	3.1%					
	$\overline{x_i}$	108	104	100	110	112	111	111					
A14	S_i	2.5	2.7	2.1	2.0	3.7	2.5	1.3	108	4.5	4.2	7.0	14
	<i>RSD</i> _i	2.3%	2.6%	2.1%	1.9%	3.3%	2.3%	1.2%					
	$\overline{x_i}$	48.7	47.2	45.3	48.8	54.1	49.3	50.6					
A15	S_i	1.3	2.2	1.0	1.0	1.5	1.2	2.0	49.1	2.8	5.6	4.3	8.7
	RSD _i	2.8%	4.7%	2.2%	2.0%	2.8%	2.4%	3.9%					

附表 2-4 实际样品精密度测试结果汇总表(OC)

单位: µg/cm²

॒॑॑₽	2字旦	1	2	2	4	5	6	7	=	C'	RSD'	重复性	再现性
头领	业至亏		Ζ	3	4	3	0	/	x	3	(%)	限 <i>r</i>	限 R
	$\overline{x_i}$	21.0	22.5	19.3	22.6	25.2	23.4	22.0					
A1	S_i	0.70	0.98	1.3	0.56	0.96	1.1	0.46	22.3	1.8	8.2	2.5	5.7
	RSD_i	3.3%	4.4%	6.8%	2.5%	3.8%	4.6%	2.1%					
	$\overline{x_i}$	10.3	10.5	9.4	10.3	11.0	10.3	10.8					
A2	S_i	0.37	0.38	0.29	0.18	1.1	0.48	0.31	10.4	0.51	4.9	1.4	2.0
	RSD_i	3.61%	3.7%	3.1%	1.8%	9.6%	4.6%	2.9%					
	$\overline{x_i}$	19.5	18.7	16.3	18.2	21.2	18.6	19.7					
A3	S_i	1.5	1.7	1.6	1.3	2.4	1.2	1.5	18.9	1.5	8.0	4.5	6.0
	RSD_i	7.7%	9.2%	9.6%	7.1%	11%	6.3%	7.6%					
	\overline{x}_i	13.0	12.0	11.7	12.9	14.4	12.1	13.6					
A4	S_i	0.59	0.38	0.60	0.35	1.4	0.60	0.57	12.8	0.97	7.6	2.0	3.3
	RSD_i	4.5%	3.2%	5.1%	2.7%	9.6%	5.0%	4.2%					
	\overline{x}_i	6.71	6.49	5.91	6.86	5.78	7.04	7.31					
A5	S_i	0.58	0.39	0.44	0.39	0.62	0.79	0.65	6.60	0.57	8.6	1.6	2.2
	<i>RSD</i> _i	8.7%	6.0%	7.5%	5.6%	11%	11%	8.9%					
	\overline{x}_i	42.3	42.6	37.4	40.9	44.9	41.3	43.3					
A6	S_i	1.8	1.7	0.46	0.38	1.8	1.1	1.0	41.8	2.4	5.6	3.7	7.4
	<i>RSD</i> _i	4.1%	4.1%	1.2%	0.94%	4.1%	2.6%	2.4%					
	$\overline{x_i}$	28.8	28.6	25.1	29.2	31.7	27.2	29.6					
A7	S_i	0.86	1.0	0.74	0.94	0.74	0.97	0.39	28.6	2.1	7.2	2.3	6.1
	RSD_i	3.0%	3.6%	3.0%	3.2%	2.3%	3.6%	1.3%					
	$\overline{x_i}$	54.6	55.5	48.8	56.2	60.9	54.5	55.9					
A8	S_i	1.8	1.4	3.3	1.3	2.4	1.3	2.7	55.2	3.6	6.4	6.0	11
	RSD_i	3.2%	2.5%	6.7%	2.3%	3.9%	2.4%	4.8%					
	\overline{x}_i	45.9	47.3	40.5	47.5	50.5	44.8	46.0					
A9	Si	1.6	1.8	1.4	0.65	2.3	1.5	1.5	46.1	3.0	6.6	4.5	9.5
	RSD_i	3.4%	3.8%	3.5%	1.4%	4.5%	3.4%	3.3%					
	\overline{x}_i	70.3	70.6	61.3	72.1	78.1	71.1	72.6					
A10	Si	1.9	2.5	2.6	1.60	2.4	1.1	2.0	70.9	5.0	7.0	5.8	15
	RSD_i	2.7%	3.6%	4.2%	2.2%	3.0%	1.6%	2.7%					
	$\overline{x_i}$	25.6	26.4	23.2	24.9	26.1	24.5	27.4					
A11	Si	0.56	0.29	0.79	0.47	1.9	0.68	0.71	25.4	1.4	5.4	2.5	4.5
	RSD_i	2.2%	1.1%	3.4%	1.9%	7.2%	2.8%	2.6%					
	$\overline{x_i}$	92.5	96.7	68.3	92.9	101.4	92.5	87.0					
A12	S_i	3.3	5.3	9.5	4.6	4.9	4.4	11	90.2	11	12	19	34
	RSD_i	3.5%	5.5%	14%	5.0%	4.9%	4.8%	13%					
A13	$\overline{x_i}$	87.2	86.9	79.3	92.2	93.7	88.1	87.2	87.8	4.6	5.3	12	17

实验	室号	1	2	3	4	5	6	7	\overline{x}	S'	RSD' (%)	重复性 限 <i>r</i>	再现性 限 <i>R</i>
	S_i	3.2	4.0	4.7	2.7	6.4	3.3	4.0					
	RSD_i	3.7%	4.6%	5.9%	3.0%	6.9%	3.8%	4.6%					
	\overline{x}_i	95.7	96.3	88.4	99.0	100.6	97.9	98.1					
A14	S_i	2.4	2.8	2.8	6.2	3.1	2.0	1.7	96.6	4.0	4.1	9.2	14
	RSD_i	2.5%	2.9%	3.2%	6.3%	3.0%	2.0%	1.7%					
	$\overline{x_i}$	44.4	44.1	41.0	44.9	49.3	43.7	45.4					
A15	S_i	1.1	1.9	1.1	0.94	1.6	0.61	1.9	44.7	2.5	5.5	3.8	7.8
	<i>RSD</i> _i	2.4%	4.2%	2.7%	2.1%	3.2%	1.4%	4.2%					

附表 2-5 实际样品精密度测试结果汇总表(EC)

单位: µg/cm²

实验	金室号	1	2	3	4	5	6	7	$\overline{\overline{x}}$	S'	RSD'	重复性	再现性
	_										(%)	PR r	限 R
A1	x _i	2.32	2.24	2.45	2.80	2.48	3.62	2.73		0.47	18	0.83	1.5
	Si	0.090	0.28	0.22	0.11	0.45	0.41	0.32	2.66				
	RSD_i	3.8%	13%	9.0%	3.8%	18%	11%	12%					
A2	x_i	1.63	1.45	1.47	1.60	2.27	2.04	2.11			19	1.5	1.7
	S_i	0.17	0.33	0.12	0.12	1.23	0.60	0.17	1.79	0.34			
	RSD_i	10%	23%	8.0%	7.6%	54%	30%	8.0%					
A3	$\overline{x_i}$	2.19	1.65	1.72	2.21	1.82	2.66	2.93		0.48	22	1.0	1.6
	S_i	0.40	0.33	0.17	0.40	0.43	0.37	0.33	2.17				
	RSD_i	18%	20%	10%	18%	24%	14%	11%					
	$\overline{x_i}$	1.77	1.41	1.56	1.40	1.61	1.93	2.34	1.72		19	1.0	1.3
A4	S_i	0.24	0.21	0.11	0.070	0.64	0.40	0.50		0.33			
	RSD_i	14%	15%	7.3%	51%	40%	21%	21%					
	$\overline{x_i}$	0.870	0.410	0.590	0.660	0.310	1.11	1.48	0.780		53	0.8	1.4
A5	S_i	0.23	0.17	0.07	0.12	0.14	0.55	0.39		0.41			
	<i>RSD</i> _i	26%	40%	13%	19%	47%	50%	27%					
	$\overline{x_i}$	5.52	3.92	6.24	6.26	6.70	6.11	5.99	5.82	0.91	16	2.4	
A6	S_i	0.40	0.72	1.3	0.45	1.3	0.73	0.46					3.4
	<i>RSD</i> _i	7.2%	18%	21%	7.2%	20%	12%	7.6%					
	\overline{x}_i	4.07	3.17	4.05	3.65	4.03	4.50	4.66	4.02	0.50	12	1.9	2.3
A7	S_i	0.39	0.60	0.95	0.69	0.52	0.84	0.61					
	RSD_i	9.5%	19%	23%	19%	13%	19%	13%					
	\overline{x}_i	6.34	4.62	8.78	7.35	7.60	7.80	6.92			19	2.8	4.5
A8	Si	0.59	0.82	1.9	0.79	0.77	0.87	0.50	7.06	1.3			
	RSD_i	9.3%	18%	22%	11%	10%	11%	7.2 %					
	$\overline{x_i}$	5.09	3.69	6.32	5.94	7.33	5.60	5.30			20	2.8	4.1
A9	Si	0.21	0.55	1.3	0.33	2.0	0.86	0.44	5.61	1.1			
	RSD_i	4.2%	15%	20%	5.5%	28%	15%	8.3%					
	$\overline{x_i}$	8.32	6.77	9.92	8.06	8.14	8.34	7.81	8.19	0.93	11	2.4	3.4
A10	Si	0.72	0.66	1.7	0.60	0.32	0.74	0.57					
	RSD_i	8.7%	9.7%	17%	7.5%	3.9%	8.8%	7.3%					
	$\overline{x_i}$	4.23	2.97	4.07	4.97	6.67	4.20	5.06	4.59	1.2	25	2.0	3.7
A11	Si	0.21	0.35	0.29	0.16	1.8	0.31	0.27					
	RSD _i	4.9%	11.7%	7.1%	3.1%	27%	7.3%	5.2%					
		19.0	14.0	30.6	18.8	23.1	17.9	24.9					
A12	Si	2.3	1.9	12	1.3	1.0	0.91	9.0	21.2	5.5	26	16	21
	RSD;	12%	14%	38%	6.8%	4.4%	5.1%	36%					
A13		12.2	9.9	12.8	9.0	19.5	12.7	13.6	12.8	3.4	26	7.8	12

实验室号		1	2	3	4	5	6	7	$\overline{\overline{x}}$	S'	RSD'	重复性	再现性
											(%)	限 <i>r</i>	限 <i>R</i>
	S_i	1.1	0.50	4.8	1.1	5.0	0.94	2.0					
	RSD_i	8.6%	5.1%	37%	12%	26%	7.4%	15%					
	$\overline{x_i}$	12.3	8.1	10.6	8.0	11.7	13.0	12.5	10.9	2.1	19	3.2	6.5
A14	S_i	0.44	0.38	2.3	0.53	0.76	1.3	0.99					
	RSD_i	3.6%	4.6%	22%	6.6%	6.5%	9.9%	7.9%					
	$\overline{x_i}$	4.28	3.13	4.47	3.89	4.83	5.64	5.16	4.48	0.83	19	1.7	2.8
A15	S_i	0.33	0.57	1.1	0.18	0.59	0.68	0.16					
	<i>RSD</i> _i	7.8%	18%	25%	4.7%	12%	12%	3.1%					

结论: 7个实验室分别对含碳量为: 3.53µg、23.5µg和47.0µg的KHP有证标准物质进行了6次重复测定: 实验室内TC相对标准偏差范围分别为: 1.6%~6.0%, 0.58%~2.6%, 0.59%~1.9%; 实验室间TC相对标准偏差分别为: 4.8%、2.2%、2.3%; 重复性限(r)分别为: 0.42µg/cm², 1.0µg/cm², 1.5µg/cm²。再现性限(R)分别为: 0.61µg/cm², 2.1µg/cm², 3.2µg/cm²。

<u>7</u>个实验室分别对 TC 测量平均值在 7.40 μg/cm²~112 μg/cm²之间的 15 个统一实际样品 进行了 6 次重复测定,OC、EC 和 TC 的实验室内相对标准偏差范围分别: 0.94%~14%, 3.1%~54%, 0.11%~15%; OC、EC 和 TC 的实验室间相对标准偏差范围分别为: 4.1%~12%, 11%~53%, 4.2%~13%; OC、EC 和 TC 的重复性限范围分别为: 1.4~19 μg/cm², 0.80~16 μg/cm², 2.0~14 μg/cm²; OC、EC 和 TC 的再现性限范围分别为: 2.0~34 μg/cm², 1.3~21 μg/cm², 2.9~24 μg/cm²。

2.3 方法正确度汇总

	КН	P-L	KH	P-M	КНР-Н		
头短至亏	$\overline{x_i}$ (µg/cm ²)	RE_i (%)	$\overline{x_i}$ (µg/cm ²)	RE_i (%)	$\overline{x_i}$ (µg/cm ²)	RE_i (%)	
1	3.45	-2.3	23.3	-0.92	46.4	-1.3	
2	3.72	5.4	24.2	2.9	47.6	1.2	
3	3.59	1.7	23.6	0.60	46.7	-0.74	
4	3.41	-3.4	23.0	-2.1	44.9	-4.6	
5	3.24	-8.1	22.6	-4.0	47.5	1.1	
6	3.32	-6.1	23.1	-1.8	45.7	-2.8	
7	3.57	1.1	23.5	-0.074	46.2	-1.6	
<u>RE</u> (%)	-1	.7	-0	.77	-1.2		
$S_{\overline{RE}}$ (%)	4	.7	2	.2	2.1		

附表 2-6 KHP 有证标准物质测试结果汇总表 (TC)

结论: <u>7 个实验室分别对含碳量分别为 3.53 μg、23.5 μg 和 47.0 μg 的 KHP 有证标准物</u> <u>质进行了 6 次重复测定: TC 相对误差范围分别为:-8.1%~5.4%, -4.0%~2.9%, -4.6%~1.2%;</u> <u>TC 相对误差最终值分别为: -1.7%±9.4%, -0.77%±4.4%, -1.2%±4.2%。</u>

灾 队会日	G	В	С	D	Е
头短至亏	P_i (%)	P _i (%)	<i>P</i> _i (%)	P_i (%)	P_i (%)
2	105	97.3	99.5	99.7	102
3	104	105	100	108	96.7
4	98.0	103	98.8	104	103
5	94.4	102	97.9	98.2	100
6	103	104	101		105
<u></u> <i>P</i> (%)	101	102	99.5	102	101
$S_{\overline{P}}$ (%)	4.4	3.1	1.2	4.2	3.2

附表 2-7 实际样品加标测试结果汇总表 (TC)

结论: <u>5 个实验室分别对 TC 测量平均值为 10.8 μg/cm²、33.4 μg/cm²、46.5 μg/cm²、73.2 μg/cm²、119 μg/cm², 加标后测量平均值分别为 29.3 μg/cm²、64.8 μg/cm²、107 μg/cm²、139 μg/cm²、243 μg/cm²的 5 个统一实际样品进行了 6 次重复加标测定,其中实验室 6 的样品 D</u>
加标前只测试了 1 次,结果异常高舍弃: TC 加标回收率范围分别为: 94.4%~105%, 97.3%~105%,97.9%~101%,98.2%~108%,96.7~105%; TC 加标回收率最终值分别为: 101%±8.8%,102%±6.2%,99.5%±2.4%,102%±8.4%,101%±6.4%。

3 方法验证结论

(1)本方法在测试过程中检出限根据"任意测定值之间可允许的差异范围为'空白试样测定值的均值±估计检出限的1/2'以内"的要求进行异常值剔除后得到7~10次的重复测试结果。实际样品测试时,观察谱图的激光和温度走势异常的数据直接舍弃。加标回收测试中剔除因测试次数不足6次导致结果偏差过大的数据。

(2)7个实验室分别对空白滤膜进行了10次重复测定,得到OC、EC和TC方法检出限分别为0.6 μg/cm²、0.4 μg/cm²、1 μg/cm²;测定下限分别为2.4 μg/cm²、1.6 μg/cm²、4.0 μg/cm²。
当采样体积为23m³,样品滤膜有效沉积面积为13.2 cm²时,方法检出限分别为OC:0.4 μg/m³、
EC: 0.3 μg/m³、TC: 0.7 μg/m³。测定下限分别为:OC: 1.6 μg/m³、EC: 1.2 μg/m³、TC: 2.8 μg/m³。

(3)精密度:7个实验室分别对含碳量为:3.53µg、23.5µg和47.0µg的KHP有证标准物质进行了6次重复测定:实验室内TC相对标准偏差范围分别为:1.6%~6.0%,0.58%~2.6%,0.59%~1.9%;实验室间TC相对标准偏差分别为:4.8%、2.2%、2.3%;重复性限分别为:0.42µg/cm²,1.0µg/cm²,1.5µg/cm²。再现性限分别为:0.61µg/cm²,2.1µg/cm²,3.2µg/cm²。

7 个实验室分别对 TC 测量平均值在 7.40 μg/cm²~112 μg/cm²之间的 15 个统一实际样品 进行了 6 次重复测定: OC、EC 和 TC 的实验室内相对标准偏差范围分别: 0.94%~14%, 3.1%~54%, 0.11%~15%; OC、EC 和 TC 的实验室间相对标准偏差范围分别为: 4.1%~12%, 11%~53%, 4.2%~13%; OC、EC 和 TC 的重复性限范围分别为: 1.4~19 μg/cm², 0.80~16 μg/cm², 2.0~14 μg/cm²; OC、EC 和 TC 的再现性限范围分别为: 2.0~34 μg/cm², 1.3~21 μg/cm², 2.9~24 μg/cm²。

(4)正确度: 7个实验室分别对含碳量为 3.53μg、23.5μg 和 47.0μg 的 KHP 有证标准物质进行了 6次重复测定: TC 相对误差范围分别为: -8.1%~5.4%, -4.0%~2.9%, -4.6%~1.2%;
TC 相对误差最终值分别为: -1.7%±9.4%, -0.77%±4.4%, -1.2%±4.2%。

5个实验室分别对 TC 测量平均值为 10.8µg/cm²、33.4µg/cm²、46.5µg/cm²、73.2µg/cm²、119µg/cm²,加标后测量平均值分别为 29.3µg/cm²、64.8µg/cm²、107µg/cm²、139µg/cm²、243µg/cm²的 5个统一实际样品进行了 6次重复加标分析测定: TC 加标回收率范围分别为: 94.4%~105%, 97.3%~105%, 97.9%~101%, 98.2%~108%, 96.7~105%; TC 加标回收率最终值分别为: 101%±8.8%, 102%±6.2%, 99.5%±2.4%, 102%±8.4%, 101%±6.4%。

(5)本方法准确可靠,方法设计简单,操作简便,具有普遍适用性,易于推广。方法 各项特性指标达到预期要求。