

附件

《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测技术规范（征求意见稿）》
编制说明

《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测技术规范》标准编制组

二〇二二年二月

项目名称：环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测技术规范

项目统一编号：2020-L-24

承担单位：中国环境监测总站、上海市环境监测中心、河南省生态环境监测中心、江苏省南京环境监测中心

编制组主要成员：刀谔、张显、唐桂刚、解淑艳、霍俊涛、段玉森、林燕芬、王玲玲、王维思、李洁

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	环境空气颗粒物中有机碳和元素碳的环境危害	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	4
3	国内外有关情况和的发展趋势	7
3.1	主要国家、地区及国际组织标准研究情况	7
3.2	国内标准研究情况	10
3.3	与本标准的关系	14
3.4	文献资料调研情况	16
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	20
4.1	标准制订的基本原则	20
4.2	标准制订的技术路线	21
5	标准研究报告.....	22
5.1	适用范围的确定	22
5.2	规范性引用文件	23
5.3	术语和定义.....	23
5.4	方法原理与系统组成.....	24
5.5	技术性能要求.....	30
5.6	安装、调试、试运行与验收	48
5.7	系统日常运行维护	51
5.8	质量保证和质量控制.....	55
5.9	数据有效性判断	85
6	与开题报告的差异说明.....	86
7	标准征求意见稿技术审查情况.....	86
8	标准实施建议.....	86
9	参考文献.....	88

《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测技术规范（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2017 年国家设立“大气重污染成因与治理攻关项目”（“总理基金”项目），中国环境监测总站承担“京津冀及周边地区大气污染综合立体观测网课题”（项目编号 DQGG0101），根据课题研究内容的要求，中国环境监测总站组织建设京津冀及周边大气颗粒物组分监测网，并开展颗粒物组分监测技术体系建设，以及颗粒物组分连续自动监测质量保证和质量控制技术研究。在相关方法调研、实验研究、业务化运行经验总结等工作的基础上，中国环境监测总站组织开展了《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测技术规范》（以下简称“本标准”）建议稿的编制，于 2019 年形成了较为完善的标准文本及编制说明建议稿，针对环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测运行维护、质控等关键环节提出了明确的技术规定，并在京津冀及周边大气颗粒物组分监测网试用。2019 年基于“总理基金”项目的成果，中国环境监测总站向生态环境部申请本标准立项为绿色通道项目，后获生态环境部批准立项，立项文号为监测函（2020）4 号，项目统一编号为 2020-L-24。中国环境监测总站牵头承担本标准的制订，组织相关工作经验丰富的上海市环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、河南省生态环境监测中心，作为协作单位参与本标准的制订。

1.2 工作过程

根据“总理基金”项目的任务要求，中国环境监测总站组织成立了《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测技术规范》（建议稿）编制组，先后开展了国内外相关文献调研、研究框架内容确定、实验研究等工作，2019 年形成技术规范初稿，并向生态环境部申请标准规范立项，2020 年生态环境部批准立项前后，编制组召开了多次技术研讨及内部论证会，并持续开展对建议稿的实验补充及文本修改，最终形成了本标准的征求意见稿。

a) 成立编制组

2018 年 1 月，中国环境监测总站基于“京津冀及周边地区大气污染综合立体观测网课题”的研究（项目编号 DQGG0101），正式启动本标准建议稿的编制工作。2018 年 3 月成立标准编制组，中国环境监测总站为牵头单位，上海市环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、河南省生态环境监测中心为协作单位，并根据工作需要进行了任务分工。编制组成员为从事多年环境监测工作的高级工程师及工程师，具备丰富的大气颗粒物组分连续自动监测工作经验，有较好的研究基础。

b) 查询国内外相关标准和文献资料

根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的相关

规定，编制组检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，调研了主要国家及国际标准化组织等，结果均尚无环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测相关方法标准，仅有美国环境保护局（US EPA）、国际标准化组织（ISO）、欧盟、日本、中国台湾、中国香港等针对环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳的部分指标建立了实验室的方法标准。国内外文献资料的调研结果表明，环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测技术在科研文献中多有报道，已有较为广泛运用。国内外相关标准和文献资料调研，为后续标准制订提供了重要参考。

c) 确定标准制订的技术路线及研究方案

基于标准及文献调研，以及对不同原理的方法和监测工作需求的广泛、深入研究，编制组提出了标准制订工作方案。2018年3月，中国环境监测总站与协作单位研讨确定了标准编制的技术路线及研究方案。研究内容主要包括：适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理与系统组成、技术性能要求、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。

d) 开展实验研究工作

编制组根据研究方案论证会确定的技术方案和论证意见，开展本标准相关实验研究工作，包括使用不同型号、不同站点的碳组分监测仪开展空白、检出限、校准曲线、精密度、准确度等实验研究，为确定科学、可操作性强的规范要求提供支撑。中国环境监测总站负责开展基础资料调研及完成主要的方法研究，协作单位负责开展相关补充实验研究。

编制组按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）、《生态环境标准管理办法》（部令第17号）和《国家生态环境标准制订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的要求开展实验研究和标准草案的编制工作。

e) 开展标准（建议稿）的专家论证

2019年6月27日~28日，中国环境监测总站组织开展了本标准（建议稿）的论证工作，邀请南开大学、中国科学院大气物理研究所、河北省石家庄环境监测中心等单位的专家对技术文件的科学性、可操作性进行论证评审，专家组一致通过了本标准（建议稿）的论证，并建议对部分细节内容做进一步的实验补充。

f) 继续开展标准文本及编制说明的补充完善工作并召开5次研讨会

经过专家论证后，编制组进一步组织编制说明的修改、补充和完善工作。2019年7月17日~18日召开了“大气颗粒物组分监测工作技术研讨会（连续自动监测系统运行规范编制研讨）”，就后续补充研究的内容进行了充分的研讨，并确定修改意见。2019年12月3日~4日再次召开“大气颗粒物组分监测工作技术研讨会（连续自动监测技术规范编制实验方案研讨及论证）”，协作单位及相关仪器厂商参会，就标准文本及编制说明再次进行研讨，明确了后续的补充实验内容。2020年4月14日生态环境部正式下达了本标准编制的任务，根据任务要求，编制组于2020年5月27日和2020年8月13日，又分别召开两次中期研讨会，对标准文本和编制说明的文字进行梳理，并针对补充实验进展及相关结果进行了研讨。2020年9月完成了全部补充实验研究，编制组于9月11日就补充实验的结果进行了线上研讨。2020年12月8日，编制组邀请环境标准研究所、中科院大气物理研究所、北京大学、北京理工大学等单位的相关专家就标准文本及编制说明进行了论证。2021年1

月~8月,编制组根据专家意见对标准文本及编制说明进行详细的核对检查,形成了征求意见稿。2021年8月30日,编制组邀请天津市生态环境监测中心、中科院大气物理研究所、北京大学、北京市生态环境监测中心等单位的相关专家就征求意见稿召开了内审会,专家组一致同意通过内审。

g) 召开征求意见稿技术审查会

2021年12月10日,由生态环境部生态环境监测司主持召开《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规范》等3项标准征求意见稿技术审查会,专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍,经质询、讨论,通过该标准征求意见稿的技术审查。会后编制组已按照审查会时专家意见进行修改完善并提请公开征求意见。

2 标准制订的必要性分析

2.1 环境空气颗粒物中有机碳和元素碳的环境危害

碳质组分是环境空气颗粒物中的重要化学组分,碳质组分通常占细颗粒物质量浓度的30%~60%^[1]。碳质组分又被称为碳质气溶胶(carbonaceous aerosol),主要分为有机碳(organic carbon, OC)、元素碳(elemental carbon, EC)和无机碳(inorganic carbon, IC)三类^[1]。OC通常是指芳香族、脂肪族等多种有机化合物,包括主要来源于机动车尾气、化石燃料燃烧、生物质燃烧、工业生产等直接排放的一次有机碳(Primary Organic Carbon, POC)和各种源排放的挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)在大气中经过光化学反应生成的二次有机碳(Secondary Organic Carbon, SOC)。EC主要指大气颗粒物中以单质状态存在的碳和少量黑色、不挥发的高分子量有机物,主要来源于化石燃料、机动车尾气、生物质等含碳燃料的不完全燃烧过程。EC只存在于本地不完全燃烧的一次排放或者其他区域对本地的外来输送中,是一种稳定的不易分解的高聚合混合物,可以在大气中长时间停留,通常被认为是一次污染的示踪物质。IC主要以碳酸盐或碳酸氢盐的形式存在于大气颗粒物中,绝大部分存在于粗粒子中,主要来源于自然源和燃烧的排放,但是含量较低,一般低于5%,通常可以忽略不计。因此OC、EC为颗粒物中最为重要的碳质组分,其来源见表2.1。

表 2.1 环境空气颗粒物中主要碳质组分及其主要来源

碳质组分	一次排放源		二次转化源	
	自然源	人为源	自然源	人为源
OC	天然火燃烧释放	化石燃料燃烧、秸秆木柴燃烧、机动车排放、垃圾焚烧、烹饪等	植被(萜烯、植物蜡)、天然火燃烧排放的碳氢化合物的氧化等	机动车、化石燃料、秸秆木柴燃烧等排放以及垃圾填埋发酵、有机溶剂挥发的碳氢化合物的氧化等
EC	天然火燃烧释放	化石燃料燃烧、秸秆木柴燃烧、机动车排放、垃圾焚烧、烹饪等	-	-

注: EC以一次排放为主,无二次生成。

通过化学标识物比值示踪法，可以定性/半定量判断 $\text{PM}_{2.5}$ 污染源特征，基于[OC]、[EC]的比值示踪法对污染源的指示意义见表 2.2。曹军骥等^[2]关于西安大气颗粒物 [OC]/[EC]比值的研究结果表明，燃煤排放为 1.1~1.5、机动车排放为 4.1、生物质燃烧排放为 60.3。相关研究中[EC]/[TC]等比值也被提出可作为不同来源的指标， $[\text{K}^+]/[\text{TC}]$ 、 $[\text{TC}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 等浓度比值也可作为生物质燃烧的指标^[3-6]，如[EC]/[TC]比值为 0.6~0.7 为燃煤^[7-10]、0.05~0.3 为生物质燃烧^[11,12]。

表 2.2 化学示踪指标

来源	化学示踪指标及指示意义
燃煤排放	[EC]/[TC]: 0.6~0.7 ^[7-10]
	[OC]/[EC]: 1.1~1.5 ^[2]
机动车	[OC]/[EC]: 4.1 ^[2]
生物质燃烧	[EC]/[TC]: 0.05~0.3 ^[11,12]
	[OC]/[EC]: 60.3 ^[2]
	$[\text{K}^+]/[\text{TC}]$: 0.5~1
	$[\text{TC}]/[\text{SO}_4^{2-}]$: 6 ^[3-6]

环境空气颗粒物（也称“气溶胶”）中碳质组分对人体的危害较大^[13]。碳质组分大部分以积聚模态 $0.1\ \mu\text{m}\sim 2\ \mu\text{m}$ 存在，因此人体进行呼吸作用时，能够直接被吸入到肺泡内，通过气体交换作用进入血液，对人体健康造成影响。OC 包括烃类、芳香类、醛类、酮类、脂类等有机化合物，其中多环芳烃，多氯联苯、多氯代二苯并二噁英、多氯代二苯并呋喃及多溴联苯醚等持久性有毒物质具有较强毒性，有致癌、致畸、致突变等作用，危害人体健康^[14,15]；EC 可以吸附大气中的其他污染物，进入人体后引发一系列对健康不利的效应，如呼吸系统炎症、免疫系统损伤等。

环境空气颗粒物中的碳质组分还对全球气候有重要影响^[16-18]。EC 具有很宽的吸光波段，对大气的净增温作用与 CO_2 、 CH_4 、CFCs 等温室气体相似。同时，黑碳气溶胶与其他气溶胶（如硫酸盐气溶胶）混合存在，加深气溶胶的颜色，使得一些原本对辐射没有吸收或者吸收很小的气溶胶也产生吸收性，增加了正辐射强迫。OC 通常通过改变气溶胶中的 OC 和 EC 的混合状态来影响碳质气溶胶的吸光特性。碳质气溶胶作为云凝结核在大气中改变云滴的浓度和寿命，从而影响云层对地球的辐射平衡，造成区域乃至全球的气候变化。OC 中的棕色碳大都具有吸光性，对地球辐射平衡具有重要贡献。

碳质气溶胶含碳组分浓度对大气能见度也有重要影响。EC 具有强吸光特性，可降低大气能见度，低能见度天气下极易导致交通事故，造成人员伤亡和财产损失。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 生态环境管理工作需要

现阶段我国大气污染总体呈现以细颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）和臭氧（ O_3 ）为代表的大气复合型污染，并具有典型的区域性特征。大气颗粒物的来源、形成机理、影响条件等十分复杂，既有一次排放也有二次生成，污染治理难度大。一次排放源主要包括自然释放和人类生产生活中工业生产、交通运输、烹饪取暖等的排放；二次生成机理复杂，大气氧化性、气态前体物等多重因素影响新粒子的生成及增长。随着大气污染防治要求的不断提高，常规的

大气污染监测指标（PM_{2.5}、O₃、NO₂、NO、SO₂、CO）不足以满足污染防治的新要求，颗粒物组分的监测分析成为了探求污染成因的新方向。

区域性污染与城市群集中、大气污染传输显著等因素直接相关，针对单个城市污染成因分析是片面且不充分的。因此，开展 PM_{2.5} 化学组分及 O₃ 前体物的监测将为探寻污染成因和指导大气污染防治提供更有力的科学依据，着眼于颗粒物组分的区域性监测网为系统、全面分析区域污染成因提供重要支撑。“十三五”期间我国建立了大气颗粒物组分监测网，步入了 PM_{2.5} 化学组分的监测阶段。2014 年在原环境保护部的部署下，我国主要城市逐步开展了 PM_{2.5} 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 PM_{2.5} 组分特征，2016 年原环境保护部启动了国家大气颗粒物组分监测网的建设，下发了《关于印发〈京津冀及周边区域颗粒物组分/光化学监测网自动监测设备联网方案〉和〈2016 年京津冀及周边区域颗粒物组分监测网手工监测方案〉的通知》（环办监测函〔2016〕1942 号），并于 2016 年秋冬季在京津冀及周边“2+18”城市开展了大气颗粒物组分手工监测，2017 年下半年，京津冀及周边大气颗粒物组分连续自动监测网开始系统建设，2018 年建成覆盖京津冀及周边区域的监测网，涵盖 31 个城市 38 个点位。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。生态环境部于 2019 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。党中央国务院高度重视大气污染防治工作，2020 年作出了细颗粒物与臭氧协同控制的重要指示。生态环境部对细颗粒物与臭氧协同监测作出重要工作部署，将颗粒物组分监测作为协同监测中一个重要组成部分，“十四五”期间颗粒物组分监测将在全国更大范围开展。为获得高质量监测数据，更好地支撑协同控制，组分监测技术规范出台刻不容缓。

2.2.2 生态环境标准需要

根据生态环境部的总体部署，“十四五”期间我国全面建立覆盖京津冀及周边、汾渭平原、长三角、珠三角、成渝、华中、东北等重点区域的颗粒物组分监测网，《生态环境监测规划纲要(2020-2035 年)》明确提出：“颗粒物组分监测覆盖全部 PM_{2.5} 超标城市”。大气颗粒物组分监测为全国-区域-城市尺度大气颗粒物污染成因分析、重污染过程诊断、污染防治及政策措施成效评估提供高质量的数据和技术支持。在国家层面上，环境空气颗粒物组分监测网为生态环境部掌握我国重点区域的污染特征提供数据来源，为全国性的大气污染防治战略规划制定提供科学依据，同时为各省及单个城市的污染成因精细化解析提供重要支撑。总的来说，大气颗粒物组分监测数据可服务于大气环境评价、污染来源解析、重污染天气应对、控制措施效果评估等多种需求，为我国城市及区域空气质量改善提供持续、稳定的科学支持，是我国“十四五”期间一项重要的监测工作。因连续自动监测时间分辨率高、监测数据时效性较好，近年来得到快速发展，在实际监测工作中已有成熟

的运用。国家大气颗粒物组分监测网明确要求相关城市开展多组分连续自动监测，但针对相关颗粒物组分连续自动监测的项目（见表 2.3），尚未出台相关标准规范，目前仅中国环境监测总站于 2019 年下发的《关于印发〈大气颗粒物组分自动监测质量保证与质量控制技术规范（第一版）〉的函》（总站气函〔2019〕424 号）对颗粒物组分连续自动监测做出质控技术要求。为进一步加强我国大气颗粒物组分监测工作的指导，相关标准亟待完善。

表 2.3 我国大气颗粒物组分监测网自动监测内容一览表

类型	仪器类型	具体监测项目
必测	PM _{2.5} 连续自动监测仪	PM _{2.5} 质量浓度
	水溶性离子连续自动监测仪	氯离子（Cl ⁻ ）、硝酸根离子（NO ₃ ⁻ ）、硫酸根离子（SO ₄ ²⁻ ）、钠离子（Na ⁺ ）、铵根离子（NH ₄ ⁺ ）、钾离子（K ⁺ ）、镁离子（Mg ²⁺ ）、钙离子（Ca ²⁺ ）等 8 种离子
	无机元素连续自动监测仪	钾（K）、钙（Ca）、钒（V）、铬（Cr）、锰（Mn）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、锌（Zn）、砷（As）、镉（Cd）、锡（Sn）、锑（Sb）、钡（Ba）、铅（Pb）、铝（Al）、硅（Si）、氯（Cl）、钛（Ti）、铁（Fe）、钠（Na）、镁（Mg）、硫（S）、硒（Se）等 24 种元素（可根据仪器实际性能酌情减少部分监测指标）
	碳质组分连续自动监测仪	元素碳（EC）、有机碳（OC）
选测	气象五参数连续自动监测仪	温度、湿度、气压、风向、风速
	气溶胶激光雷达	消光系数及退偏振比等
	拉曼温度廓线激光雷达	温度廓线
	相干多普勒测风激光雷达	风廓线
	微波辐射计	温度廓线、水汽廓线
	单颗粒质谱仪	多种组分浓度、细颗粒物实时污染源解析结果

我国《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）^[19]和《环境空气质量指数（AQI）技术规范（试行）》（HJ 633-2012）^[20]增加了新的监测项目 PM_{2.5}，进一步收紧了数据统计的有效性规定，对环境空气监测提出了新的要求。目前我国环境空气质量连续自动监测所依据的规范包括 2013 年颁布的《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）以及《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013），2018 年颁布的《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）和《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）等，针对常规污染物监测已形成较为系统的标准规范体系^[21-24]。随着环境管理需求的发展，环境空气质量连续自动监测所涉及的常规污染物，无法完全支撑对大气污染成因的进一步精细化分析。开展环境空气颗粒物化学组分的监测，实现精准溯源，逐渐成为大气环境监测的发展方向。一方面组分监测方法原理、仪器设备、运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断等均与环境空气颗粒物连续自动监测的相关要求有显著差异，无法完全参照《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）的相关要求来开展组分监测工作，另一方面我国尚未建立环境空气颗粒物化学组分连续自动监测的相关技术规范，因此，亟待针对组分连续自动监测系统的自身维护特点和质控要求提出针对性强、科学、可操作的规范要求。

3 国内外有关情况和发展趋势

3.1 主要国家、地区及国际组织标准研究情况

经查询国际标准化组织（ISO）、美国、欧盟等主要国家、地区及国际组织的相关标准，发现目前各主要国家或地区对有机碳、元素碳连续自动监测系统运行质控方面没有出台相关标准规范或指南，仅有滤膜采样实验室分析有机碳、元素碳的标准规范。

a) 实验室分析方法

环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳的膜采样实验室分析方法方面，欧盟已出台有关的标准规范（EN 16909-2017），美国、日本等国家已制定相关指南或手册文件。例如美国 EPA 制定的 IMPROVE 方法、美国国家职业安全卫生研究所（NIOSH）分析方法手册（第五版）（NIOSH Manual of Analytical Methods（NMAM），Fifth Edition）、欧盟的 EUSSAR-2 方法^[25]等。其中仅 NIOSH 方法适用于手工和连续自动监测，其他方法均只适用于手工滤膜采样分析。

环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳测定方法等相关研究始于 1970 年代中期，主要研究方向包括浓度水平、测试方法、形成机理等。Huntzicker 等人^[26]于 1980 年代初期首次设计了热光法的仪器，之后美国沙漠研究所（Desert Research Institute）Judith C. Chow 等人^[27]在此基础上不断改进，20 世纪 90 年代设计出较为完善的 OC/EC 实验室分析仪，采用热光反射法（TOR）界定 OC 与 EC 的分割点，此升温协议是当时专门为美国 EPA 组分网（Interagency Monitoring of PROtected Visual Environments，IMPROVE）的应用而研发的，因此采用此仪器开发的分析方法命名为 IMPROVE 协议，该协议于 2005 年重新进行了订正，命名为 IMPROVE-A，全球第一台商用的 OC/EC 实验室分析仪为 DRI 2001A。几年之后，美国 Sunset 公司设计了一款热光法仪器，区别于 DRI 2001A，Sunset 最初使用透射光（TOT）界定 OC/EC 分割点，仪器基于美国职业安全与健康研究所（NIOSH）的特殊需求，主要适用于柴油废气颗粒物的分析方法，因此命名为 NIOSH 协议。

目前我国针对环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳的实验室分析测试方法主要参照美国和欧盟的相关方法（见表 3.1），美国和欧盟的相关方法均为膜采样实验室分析的方法。美国、欧盟和我国香港采用的升温协议区别如下：

- 1) 美国设计提出 2 种协议 IMPROVE_A、NIOSH-like（NIOSH-840，NIOSH-850，NIOSH-870 等以无氧阶段最高温度命名），美国组分网（CSN）建立之初 IMPROVE_A 与 NIOSH-like 协议均有使用，后经实践发现 IMPROVE_A 更适合环境空气样品的监测，EPA 于 2009 年把 CSN 网络的碳组分分析方法全部统一为 IMPROVE_A 协议。
- 2) 欧盟大气气溶胶超级站网络针对欧洲环境监测需求设计了 EUSSAR-2 协议，采用透射光（TOT）测定，该方法至今仍用于欧盟大气气溶胶超级站监测网。
- 3) 中国香港化验所和香港科技大学对美国及欧盟热光法原理的升温协议进行了优化调整，升温协议有氧阶段温度（890℃）比 IMPROVE 和 NIOSH 更高，具体差异详见表 3.1 所示。

表 3.1 美国、欧盟、中国香港有机碳、元素碳分析协议的差异

辅助气体	组分	美国			欧洲	中国香港	
		IMPROVE_A_TOR/TOT	IMPROVE_TOR/TOT	NIOSH_TOR	EUSAAR_2	HKGL_TOT	HKUST-3 TOT
		温度, 时间	温度, 时间	温度, 时间	温度, 时间	温度, 时间	温度, 时间
He-吹扫 Purge	-	30 °C, 90 s	30 °C, 90 s	30 °C, 90 s	30 °C, 90 s	30 °C, 90 s	30 °C, 90 s
He-1	OC1	140 °C, 150-580 s	120 °C, 150-580 s	310 °C, 80 s	200 °C, 120 s	350 °C, 70 s	250 °C, 150 s
He-2	OC2	280 °C, 150-580 s	250 °C, 150-580 s	475 °C, 60 s	300 °C, 150 s	550 °C, 70 s	550 °C, 150 s
He-3	OC3	480 °C, 150-580 s	450 °C, 150-580 s	615 °C, 60 s	450 °C, 180 s	850 °C, 110 s	650 °C, 150 s
He-4	OC4	580 °C, 150-580 s	550 °C, 150-580 s	870 °C, 90 s	650 °C, 180 s	冷却炉	850 °C, 110 s
He-5	-	-	-	-	-	-	冷却炉
O ₂ /He-1	EC1	580 °C, 150-580 s	550 °C, 150-580 s	550 °C, 45 s	500 °C, 120 s	550 °C, 10 s	650 °C, 150 s
O ₂ /He-2	EC2	740 °C, 150-580 s	700 °C, 150-580 s	625 °C, 45 s	550 °C, 120 s	600 °C, 50 s	750 °C, 150 s
O ₂ /He-3	EC3	840 °C, 150-580 s	800 °C, 150-580 s	700 °C, 45 s	700 °C, 70 s	700 °C, 40 s	850 °C, 150 s
O ₂ /He-4	-	-	-	775 °C, 45 s	850 °C, 80 s	750 °C, 30 s	890 °C, 150 s
O ₂ /He-5	-	-	-	850 °C, 120 s	-	800 °C, 30 s	-
O ₂ /He-6	-	-	-	870 °C, 120 s	-	850 °C, 70 s	-

b) 连续自动监测系统运行质控

美国 EPA 关于 Sunset 仪器测量 OC/EC 的连续自动监测的标准操作规程（Standard Operating Procedure（SOP）For the Analysis of Organic and Elemental Carbon（OC/EC）Using the Sunset Laboratory Semi-Continuous Carbon Aerosol Analyzer）^[28]对方法、OC/EC 的定义、健康和安全评估、干扰情况、仪器和备品备件、校准审核、采样、质控质保和日常维护、故障检修、数据处理等方面进行了规定和要求。

该 SOP 适用于 Sunset OC/EC 自动监测仪器，详细规定了 Sunset OC/EC 自动监测仪器基于 TOT 方法测量 PM_{2.5} 中 OC/EC 的具体操作要求和日常维护要求。该仪器的监测时间分辨率可以覆盖 0.5 h~8 h，为了满足在线监测的要求，使用 1 h 的时间分辨率。监测时，采样时长 47 min，分析时长 13 min。

该 SOP 规定 OC（有机碳），是指在氦气环境中加热被热解析出来或在最高温度（840 °C）阶段热裂解并沉积下来的有机碳。EC（元素碳），指在含氧氮混合气条件下从滤膜上被解析分离出来的碳。操作过程中涉及的健康和安全要求有：仪器在操作时，仪器主机有两层隔板保护，以避免辐射对人体的损害。高温区域设置了红色警告标志，不得触碰，且加热的仪器部件，必须在完全冷却后才能开展相关的维护，维护过程中必须拔除电源。仪器运行中不得潮湿操作，如手上带水。在安装或移除绝缘隔热材料时，要戴护目镜和防尘口罩。

监测过程中可能出现的干扰情况：有氧气进入监测系统（除 He/O₂ 辅助气体外），会引起 OC/EC 分割点不准确，因此，仪器须安装氧气的捕获收集装置。环境空气中存在的气态有机物吸附在碳膜上，可能会产生干扰，导致结果偏高。因此需要加载溶蚀器来除去颗

颗粒物采集过程中进入的气态有机物。

标准物质规定：称量 (10 ± 0.01) g 的蔗糖用实验用水溶解并定容至 1 L 容量瓶中，作为标准储备液。按照质量保证和质量控制要求需做好记录，标准储备液于冰箱保存，有效期最长为 1 年。标准使用液为标准储备液以 1:4 的比例用实验用水配备。使用氦甲烷混合气作为内标进行仪器稳定性检验，甲烷的含量为 5%，即每毫升混合气中有 $24.54 \mu\text{g}$ 甲烷。每周运维要求为：每周记录氦气、氦氧混合气、氦甲烷混合气等辅助气体的一级、二级压力。给一台仪器供气时，一级压力应该大于 250 psi，二级压力应约为 12 psi，如果一级压力降低至接近 250 psi，应更换气瓶。每周记录激光校正系数，其校正系数应大于 0.9。保证监测仪器的流量稳定，如果流量没有显示，勾选“Flow Table”。氦气 1 的流量为 (10 ± 1) ml/min，氦气清洗流量为 (5 ± 1) ml/min，氦氧混合气流量为 (10 ± 1) ml/min，标准气为 (5 ± 1) ml/min，一般情况，流量不会有大的波动，但是如果出现大的流量差异，应该做异常记录，并联系厂家做检修。更换滤膜之后应该做空白检查，在维护菜单上记录每个检出的数据，空白检查的方式包括：在 excel 中打开空白的结果，在 F 栏；在桌面打开 RTCalc 程序从原始数据选择“Sunsetdata.txt”，点击计算第一个样本，再点击下一个样本来查看每一个样本的结果，每天零时会自动测试空白，TC 限值应该在 $0.3 \mu\text{g}$ 以下；检查样品进出口是不是有水分或颗粒物的累积，如果有，应做清洁；更换滤膜应按照步骤操作。更换滤膜之后，应先测试一个循环去除滤膜杂质，使用不勾选“Use Sample File Times”并把样品分析时间设为 0，要确保“cycle”键是没有被勾选的，把“PAR File”变成“Fast-Tc.par”，把原始文件输出改为“Clean.txt”，启动分析程序，选择进行 1 个循环，这个过程中可以在维护表格上记录后炉的温度。滤膜清洁过后，让炉温冷却至 500°C 。

例行的维护和质控要求：每日检查监测仪器是否状态良好，是否有硬件报警问题；每两周做蔗糖溶液单点质控；每月更换溶蚀器滤膜，把溶蚀器再次和仪器连接前用压缩空气冲洗出残留的大颗粒物（此操作不能在溶蚀器和仪器连接之后进行），在开始常规采样之前要运行 1 次 Clean.par 到 Clean.txt；每月清洁切割器进口；每月进行泄漏检查（气密性），可接受的压力变化为 $\pm 0.1\%$ ，超过这个限值则认为有比较严重的漏气；每季度进行一次 48 h 动态空白检查，在采样管和 $\text{PM}_{2.5}$ 进口之间放置装有 47 mm Teflon 滤膜的高效过滤器，确保 PAR 文件是“rtquartz.par”；把“Output Raw Data File”转换成以“DB.txt”的新文件，然后启动分析，确保是“Checking”状态，开始采样 48 h 后取下高效过滤器，48 h 动态空白 TC 不应超过 $1.0 \mu\text{g}$ 。每半年进行 1 次多点线性校准，如果相关系数偏差超过 $\pm 5\%$ （低于 0.95），则需考虑是否要更改校准常数。

如果更换 He/ CH_4 气瓶，也需进行多点校准。每半年清洁 1 次采样管路，操作步骤按照 Sunset 说明书中“Cleaning Cyclone and Inlet Tubing”内容执行。每半年检查 1 次流量，操作步骤按照 Sunset 说明书中“Flow Sensor Calibration”内容执行，要求流量偏差不得超过 $\pm 5\%$ ，如果不在合理范围内，需重新做校准。

故障排查：（1）如果夜间的空白值超出范围，可以采取以下方法处理：用甲醇等溶剂清洗石英管（在重新插入加热炉之前，需确保完全干燥）；在信号全放大的情况下检查基线，核实是否存在污染；检查气密性是否良好；检查除氧器；检查气路，确保管路非特氟

龙材质。(2)如果激光校正值超出合理范围,可以采取以下方法处理:检查滤膜是否仍处于垂直状态;检查滤膜是否有裂缝或孔洞;更换滤膜,并做好记录。(3)如果中间浓度点检查不合格,再重复两次中间浓度点检查,如果仍然不合格,从以下 5 个方面进行检查:检查气体流量;检查仪器泄漏的问题;检查系统温度是否正常;重新制作原液并再次测量;执行多点校准,并联系厂家检查确定校准参数文件中的校准常数是否需要更改。(4)如果多点校准不合格,偏差不在 $\pm 5\%$ 以内,应该联系厂家去检查确定校准常数是否需要做更改。(5)如果流量偏差超过 $\pm 5\%$,应根据流量校准操作手册重新校准流量。

3.2 国内标准研究情况

目前我国有机碳、元素碳测定方法的标准规范主要集中在土壤、水体和气体领域,但主要为实验室的分析测试方法,仅水质中的总有机碳建立了连续自动监测标准规范。土壤有机碳的测试方法主要有《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法》(HJ 695-2014)、《土壤 有机碳的测定 重铬酸钾氧化-分光光度法》(HJ 615-2011)及《土壤有机碳的测定 燃烧氧化-滴定法》(HJ 658-2013)。燃烧氧化-非分散红外法的测试原理是风干土壤样品在富含氧气的辅助气体中加热至 $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,样品中的有机碳被氧化为二氧化碳,产生的二氧化碳导入非分散红外检测器,在一定的浓度范围内,二氧化碳的红外吸收强度与其浓度呈正比,根据二氧化碳的产生量来计算土壤中有机物的含量;燃烧氧化滴定法也是将风干土壤样品在燃烧炉中加热至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,样品中的有机碳被转换为二氧化碳,产生的二氧化碳用过量的氢氧化钡溶液吸收形成碳酸钡沉淀,反应后剩余的氢氧化钡用草酸标准溶液来滴定,由空白滴定和样品滴定消耗的标准草酸溶液的差来计算二氧化碳的产生含量,最后换算为土壤中有有机物的含量。重铬酸钾氧化分光光度法是在加热的条件下,使样品中的有机碳被过量的重铬酸钾-硫酸溶液氧化,重铬酸钾中的六价铬被还原为三价铬,其含量与样品中的有机碳呈正比,于 585 nm 波长处测定吸光度,根据三价铬的含量来确定有机碳的含量。

水质中有机碳的测试方法主要有《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》(HJ 501-2009),以燃烧氧化-非分散红外吸收法测定水质中的总有机碳。总有机碳是指溶解或悬浮在水中有有机物的含碳量(以质量浓度表示),是以含碳量表示水体中的有机物总量的综合指标,测试时将试样连同净化气体分别导入高温燃烧管和低温反应管中,经高温燃烧管的试样被高温催化氧化,其中的有机碳和元素碳均转化为二氧化碳,经低温反应管的试样被酸化后,其中的无机碳分解成二氧化碳,两种反应管中生成的二氧化碳分别被导入非分散红外检测器。在特定波长下,一定质量浓度范围内二氧化碳的红外线吸收强度与其质量浓度成正比,由此可对试样总碳(TC)和无机碳(IC)进行定量测定。总碳与无机碳的差值,即为总有机碳。水体中《总有机碳(TOC)水质自动监测仪技术要求》(HJ/T 104-2003)主要规定了自动监测总有机碳仪器的主要指标要求,具体内容详见表 3.2。

环境空气方面,国家气象部门于 2007 年发布了适用于实验室分析的《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法》(QX/T 70-2007),规定了利用热光分析方法进行大气气溶胶有机碳、元素碳的测定,包括技术要求、安装环境、实验方法、数据及记录格式

等；2019年发布了《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》（QX/T 508-2019），规定了大气气溶胶碳组分膜采样分析的试剂和气体、仪器和材料、采样、分析、仪器校准、结果计算、数据质量控制、注意事项等。两项标准规范对环境空气有机碳和元素碳的手工监测有重要的指导作用，规范了手工监测的采样、分析方法、质量保证和质量控制等技术要点，具体内容详见表 3.3 和表 3.4。

综上，我国现行的相关方法标准主要是针对土壤、水质及环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳的实验室分析方法，仅水质中的总有机碳测定建立了连续自动监测标准规范，但尚未出台有关于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测的相关标准规范，因手工监测与连续自动监测在采样等环节存在较大差异，现行标准规范无法适用于连续自动监测。因此亟需针对环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测建立标准规范。

表 3.2 国家现行有关总碳、有机碳和元素碳测量的标准规范

序号	标准名称	标准编号	适用范围
1	土壤 有机碳的测定 燃烧氧化 非分散红外法	HJ 695-2014	1. 土壤中有有机碳的燃烧氧化-非分散红外法； 2. 土壤中有有机碳的测定，不适用于油泥污染土壤中有有机碳的测定； 3. 当样品含量为 0.050 g 时，本标准方法的检出限为 0.008%，测定下限为 0.032%。
2	总有机碳（TOC）水质 自动分析仪技术要求	HJ/T 104-2003	本技术要求规定了地表水、工业污水和市政污水中的总有机碳（TOC）水质自动分析仪的技术性能要求和性能试验方法，适用于该类仪器的研制生产和性能检验。
3	水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法	HJ 501-2009	1. 本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中总有机碳（TOC）的燃烧氧化-非分散红外吸收方法； 2. 本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中总有机碳（TOC）的测定，检出限为 0.1 mg/L，测定下限为 0.5 mg/L。
4	土壤有机碳的测定 重 铬酸钾氧化 分光光度法	HJ 615-2011	1. 本标准规定了测定土壤中有有机碳的重铬酸钾氧化分光光度法； 2. 本标准适用于测定风干土壤中有有机碳的测定，不适用于氯离子含量大于 20000 mg/kg 的盐渍化土壤或盐碱化土壤的测定； 3. 当样品量为 0.5 g 时，本标准的检出限为 0.06%，测定下限为 0.24%。
5	土壤有机碳的测定 燃 烧氧化滴定法	HJ 658-2013	1. 土壤中有有机碳的燃烧氧化滴定法； 2. 土壤中有有机碳的测定，不适用于油泥污染土壤中有有机碳的测定； 3. 当样品含量为 0.50 g 时，本标准方法的检出限为 0.004%，测定下限为 0.016%，测定上限为 4.00%，样品中有有机碳的含量较高时，可以减少取样量，但最低不能低于 0.050 g。
6	大气气溶胶碳组分膜采 样分析规范	QX/T 508-2019	1. 本标准规定了大气气溶胶碳组分膜采样分析的试剂和气体、仪器和材料、采样、分析、仪器校准、结果计算、数据质量控制和注意事项； 2. 本标准适用于采用热光分析法对大气气溶胶碳组分的膜采样分析； 3. TC 的测量范围：0.05 μg/cm ² ~750 μg/cm ² ；检出限：0.93 μg/cm ² ；精密度：约 10%；正确度：2%~6%。

序号	标准名称	标准编号	适用范围
7	大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法	QX/T 70-2007	1. 本标准规定了利用热光分析方法进行大气气溶胶元素碳与有机碳的测定,包括技术要求、安装环境、实验方法、数据及记录格式等; 2. 本标准适用于气象及相关行业测定大气气溶胶元素碳与有机碳的浓度; 3. TC 的测量范围: $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 750 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; 检出限: $0.93 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; 精密度: 约 10%; 正确度: 2%~6%。

表 3.3 大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法 (QX/T 70-2007)

技术要求及性能指标	TC 测量范围	$0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 750 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
	检出限	$0.93 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
	精密度	约 10%
	正确度	2%~6%
	工作气体	氦气 (纯度 99.999%)、氦氧混合气 (氦气 90%、氧气 10%)、氢气 (纯度 99.999%)、合成空气 (氮气 79%、氧气 21%)、氮甲烷混合气 (氮气 95%、甲烷 5%) 以及一种驱动气体 (如氦气)
	气瓶压力	大于 0.02 MPa
质量控制	每次分析前需要做 1 次常规气体监测分析	
	气体检测完毕后,需要做控制样品分析,辨别仪器工作状态	
	每半年进行 1 次仪器标准斜率校正	
	在当天测试的每 10 个样品中任意挑选 1 个,重复测试 1 次,重复测试的 OC 和 EC 浓度值的偏差应分别在 $\pm 5\%$ 以内,总碳浓度的偏差在 $\pm 10\%$ 以内	
	样品分析完毕后,需要做 1 次常规的气体检测	

表 3.4 大气气溶胶碳组分膜采样分析规范 (QX/T 508-2019)

监测仪器	工作原理	纯氦气环境中释放出的有机碳 (OC_{He}) 和含有氧气的氦气环境中释放出的元素碳 ($\text{EC}_{\text{O}_2+\text{He}}$) 在催化剂的作用下被氧化为 CO_2 , 可直接被 NDIR 检测, 或将 CO_2 还原为 CH_4 , 在氢气环境下, 被火焰离子化检测器 (FID) 检测。在分析过程中, 利用反射激光或透射激光全程照射样品, 以初始光强信号作为参考, 当有机碳开始裂解时, 光强信号下降, 随着氧气的不断通入, 光强信号又回升, 把回到初始光强信号的点设定为 OC、EC 分割点, 得到光学裂解碳。			
	仪器组成	主机、氧化炉、检测器、激光探测器等部分组成, 根据检测器的不同, 可选配还原炉。			
	技术要求及性能指标	TC 测量范围	检出限	精密度	正确度
仪器稳定性检查	三峰检测	在无氧阶段、有氧阶段和内标峰阶段分别得到三个峰面积, 峰面积的相对标准偏差应小于 5%。			
	单点检测	在烘烤后测得的 TC 小于 $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的空白石英纤维滤膜上, 用注射器滴入 $10 \mu\text{l}$ 邻苯二甲酸氢钾或蔗糖标准溶液进行 3 次重复分析, TC 的相对标准偏差应小于 5%。			
仪器空白分析		滤膜样品开始分析前应对膜托或者空白石英纤维滤膜进行分析, TC 测量值应小于 $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。			
样品分析		每分析 10 个样品, 随机抽取 1 个进行重复性分析, TC、OC、EC 两次分析结果间的相对偏差应分别在 $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 20\%$ 范围内。			
监测仪器校准		绘制校准曲线	分别取 $3 \mu\text{l}$ 、 $5 \mu\text{l}$ 、 $10 \mu\text{l}$ 、 $15 \mu\text{l}$ 、 $20 \mu\text{l}$ 的邻苯二甲酸氢钾或者蔗糖标准溶液, 慢慢将其滴在空白石英纤维滤膜上, 在氦气环境下, 待膜片上水分完全挥发后进行分		

		析，以有机碳和元素碳的响应峰面积之和与校正峰面积的比值为横坐标，以标准溶液中碳的质量为纵坐标，做线性拟合得到校准曲线。		
	校准曲线要求			
	相关系数 r	校正斜率与上一次的校正斜率相对偏差	校正斜率与上一次的校正斜率截距	样品内标峰面积与上一个内标峰面积的相对偏差
	≥ 0.999	$\pm 10\%$ 之内	± 0.5 之间	± 10 范围内
仪器分析结果	样品分析完成后，得到 OC_{He} 、 $\text{EC}_{\text{O}_2+\text{He}}$ 、 OPC 的测量值，在进行 OC 、 EC 、 TC 的测量值计算时， OC 为 OC_{He} 和 OPC 之和， EC 为 $\text{EC}_{\text{O}_2+\text{He}}$ 和 OPC 之差， TC 为 OC 和 EC 之和。			

中国香港大气超级站对环境空气颗粒物中 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分监测项目进行了规范，其中涉及 OC/EC 的内容，包括仪器的型号为 R&P 5400，数据提取周期原为 2 h（后改为 1 h），检出限为 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，输出单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，详见表 3.5。

表 3.5 中国香港超级站监测因子配置（部分）^[29]

监测指标	测量原理	仪器厂商型号	平均时间	检出限	输出单位
OC/EC	热-二氧化碳分析技术	R&P 5400 连续环境碳分析仪	2 h	$0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\text{PM}_{2.5}$	a) 重量分析法 b) 微量振荡天平法	a) 小流量 $\text{PM}_{2.5}$ R&P 2025 b) R&P 微量振荡天平系列 1400a-AB- $\text{PM}_{2.5}$	a) 6 d b) 1 min	a) $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ b) $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1h 平均数)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
硝酸盐	闪蒸法	R&P 8400N 连续环境硝酸铵分析仪	30 min	$0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
硫酸盐	热还原技术	R&P 8400S 连续环境硫酸铵分析仪	30 min	$0.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$

中国香港环保署对在线 OC/EC 监测仪器运行质控的要求未见报道，但对离线 OC/EC 监测仪器的正确度、标准品、校准、校准周期等方面进行了一些规定，如下表 3.6 所示。离线 OC/EC 监测仪器正确度要求在 $\pm 0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以内，标准品应使用追溯 NIST 的 CO_2 或 CH_4 ，校准标准品为对苯二甲酸盐或蔗糖溶液，每个季度或正确度超出合格范围时进行仪器校准。每次样品分析均需要进行 1 次质控（测试甲烷标气），见表 3.6。

表 3.6 中国香港超级站离线 OC/EC 监测仪器性能及运行维护要求

监测指标 (方法)	正确度	仪器	标准 气体	校准标准 溶液	校准频率	性能测试标准	性能测试频率	性能考核标准
碳组分 (TOT/TOR)	$\pm 0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	DRI 型 2001	NIST CO_2 和 CH_4	邻苯二甲酸盐或蔗糖溶液	每季度或正确度偏差超出合格范围时校准	CH_4	每个样品	邻苯二甲酸盐、蔗糖溶液、 CO_2 或 CH_4 标准气体

此外，生态环境部环境监测仪器质量监督检验中心承担了《环境空气颗粒物有机碳元素碳连续自动监测系统技术要求及检测方法》标准制订项目，其标准文本初稿（尚未征求意见）中，规定仪器检出限为 $\leq 0.5 \mu\text{gC}$ ，本标准规定方法检出限为 $\leq 0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，本标准所

规定的检出限是考虑到采样体积等全流程影响因素的方法检出限，与仪器检出限并非相同指标；检测方法标准初稿中线性度要求为 ≥ 0.995 ，与本标准一致；检测方法标准初稿中采样流量的平均流量偏差 $\leq 5\%$ 、流量相对标准偏差 $\leq 2\%$ 、流量示值误差 $\leq 2\%$ ，与本标准规定一致；检测方法标准的其余性能指标种类与本标准无重叠。

3.3 与本标准的关系

因国内外尚未出台环境空气颗粒物（ $PM_{2.5}$ ）中有机碳、元素碳连续自动监测的相关标准规范，本标准是对该领域的有效补充，填补相关空白。本标准制订过程中参考了环境空气颗粒物连续自动监测及实验室测定有机碳、元素碳的相关标准规范，具体如下：

关于环境空气颗粒物（ $PM_{2.5}$ ）中有机碳、元素碳的分析方法目前我国已有两个实验室分析标准，均为气象行业标准，分别为《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法》（QX/T 70-2007）、《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》（QX/T 508-2019），本标准与两个标准的关系详见表 3.7，因本标准为针对连续自动监测，所规定的技术要求未直接引用上述两个标准，但方法原理基本相似，检出限、正确度、精密度要求基本为相同水平。

表 3.7 本标准与国内其它大气有机碳、元素碳测定方法标准的区别

对比项		本标准	《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法》（QX/T 70-2007）	《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》（QX/T 508-2019）
适用范围		适用于热学-光学校正法和热学-光学衰减法对环境空气颗粒物（ $PM_{2.5}$ ）中有机碳、元素碳的连续自动监测	适用于气象及相关行业利用热光分析方法进行大气气溶胶元素碳和有机碳的测定	适用于采用热光分析法对大气气溶胶碳组分的膜采样分析
方法原理		热学-光学校正法、热学-光学衰减法的元素碳、有机碳连续自动监测	热学-光学校正法的元素碳、有机碳实验室分析	热学-光学校正法的元素碳、有机碳实验室分析
仪器组成		包括样品采集单元、分析单元、数据采集与控制单元、数据处理与通讯单元、辅助设备	主机和分析单元	主机和分析单元
技术要求和性能指标	温度、大气压示值误差	分别在 $\pm 2^\circ C$ 范围内和在 $\pm 1 kPa$ 范围内	无	无
	采样流量	平均流量偏差在 $\pm 5\%$ 范围内；流量相对标准偏差 $\leq 2\%$ ；平均流量示值误差 $\pm 2\%$	无	无
	辅助气体流量	多点线性相关系数 r 应 ≥ 0.999	无	无
	空白	热学-光学校正法和热学-光学衰减法的 TC 系统空白应 $\leq 1 \mu g/m^3$ ，热学-光学衰减法的 EC 系统空白应在 $\pm 0.5 \mu g/m^3$ 范围内；TC 仪器空白应 $\leq 0.3 \mu g$	无	TC 仪器空白测量值应小于 $0.5 \mu g/cm^2$
	检出限	热学-光学校正法采样体积为 $0.32 m^3$ ，热学-	$0.93 \mu g/cm^2$	$0.93 \mu g/cm^2$

对比项		本标准	《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法》 (QX/T 70-2007)	《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019)
		光学衰减法采样体积为 1 m ³ , 检出限 TC 应≤ 0.9 μg/m ³		
	校准曲线	相关系数应≥0.995	无	相关系数应大于或等于 0.999
	精密度	针对含碳量 10 μg 的标准物质, 精密度≤5%	未标明标准物质含碳量, 精密度约 10%	精密度约 10%
	正确度	针对含碳量 10 μg 的标准物质, 正确度在±10%之间	未标明标准物质含碳量, 正确度为 2%~6%	2%~6%
	三峰测试	热学-光学校正法在无氧、有氧和内标三个阶段的 CO ₂ 峰面积相对标准偏差应≤5%	无	在无氧阶段、有氧阶段和内标峰阶段分别得到三个峰面积, 峰面积的相对标准偏差应小于 5%。
安装、调试、试运行与验收		包括监测点位、采样口位置满足 HJ 655 要求, 仪器站房条件、安装要求、调试验收均有详细规范	无	无
系统日常运行维护		站房、仪器巡检, 热学-光学校正法和热学-光学衰减法仪器日常维护要求	仪器维护和记录	无
质量保证和质量控制		校准曲线、中间浓度点、采样流量、辅助气体流量、仪器空白、精密度、正确度等指标的检查 and 校准	气体检测分析、控制样品分析、仪器标准斜率校正、平行样测试、常规气体检测	采样体积、仪器三峰检测或单点检测、仪器空白、重复性分析等的检查和校准
数据有效性判断		判断数据有效性的具体要求	无	无

本标准内容符合《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013)、《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018) 等现有国家环境空气质量监测技术规范, 与相关标准的关系如下:

- a) 5.3 中连续自动监测的定义参考了《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018) 中定义 3.1。
- b) 5.3 中颗粒物的定义引用了《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 中定义 3.4。
- c) 5.3 中有机碳与总碳的定义参考了《大气气溶胶观测术语》(GB/T 31159-2014), 并参考了多个著作中关于有机碳、元素碳的解释。
- d) 5.3 中光学裂解碳的定义参考了《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》(QX/T 508-2019) 中定义 3.5。
- e) 5.5.1-5.5.2 中温度测量示值误差、大气压测量示值误差测试方法及要求与《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013) 中要求一致。
- f) 5.5.3 采样流量测试方法和计算公式引用了《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013)。

- g) 检出限、精密度、正确度测试方法和计算公式均参考了《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)。
- h) 点位、站房及辅助设施、监测仪器安装、数据采集和传输要求引用了《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013),但增加了其它规定:站房辅助设施增加了关于气瓶放置或固定、冰箱(柜)的要求;采样管安装增加了关于溶蚀器、集水管(瓶)、采样管保温等方面的要求。
- i) 调试检测的一般要求参考了《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013)中6.1.1-6.1.4的要求。调试检测指标中的温度测量示值误差、大气压测量示值误差、采样流量的相关指标的检测方法和计算公式引用了《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013),其余10个调试检测指标和检测方法是根据仪器自身特点设置的。
- j) 试运行要求及计算公式参考了《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013)的要求,但在试运行时间上做了修改,考虑到实际可操作性,试运行时间由60 d改为至少30 d。
- k) 验收部分中的联网验收、相关制度、记录和档案验收、验收报告均引用了《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013),其余内容为根据仪器特点和颗粒物组分监测工作要求提出的具体要求。
- l) 系统日常运行维护基本要求、站房和辅助设备、监测仪器日常维护部分参考了《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018),另外依据仪器实际情况补充了其它相关要求。
- m) 故障检修将《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)中的“对于不能在现场完成故障检修的仪器,应送至系统支持实验室进行检查和维修,并及时采用备用仪器开展监测。”改为“对于不能在现场完成故障检修的仪器,应及时送修”,其余内容为直接引用。
- n) 质量控制和质量保证中环境温度、气压、采样流量指标要求与《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)中的相关要求一致。此外,依据仪器实际情况,对辅助气体流量、仪器空白、三峰测试、精密度与正确度的质控检查做出了统一规定,并且经实际质控实验验证,指标设置科学、可操作性强。
- o) 数据一致性检查、量值溯源和传递要求参考了《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)中的相关要求,此外补充了标准膜的要求。
- p) 数据有效性判断要求参考了《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)和《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018),此外依据本标准规定的监测原理与数据特点补充了有效性判断的依据。

3.4 文献资料调研情况

国际上对碳组分的研究始于 20 世纪 70 年代，主要是对 OC 和 EC 浓度水平、测量方法的比对，以及在形成机理上的研究^[30]。国内关于碳组分的研究，从 20 世纪 80 年代开始，90 年代逐渐增多^[31]。

OC 和 EC 目前尚无统一的定义，而是由 OC、EC 所采用的测量方法或协议来定义，因此，不同的监测方法或协议可能导致测量的 OC、EC 存在差异。按照测量原理，可将含碳组分的分析方法分为三类：热学法、光学法和热光结合法。

热学法是最早应用于分析 OC、EC 的方法，其基本原理是根据 OC、EC 挥发性和热稳定性差异，在不同温度下二者逸出速率不同从而进行区分^[32]，热学法主要可以分为热氧化法和热学催化法。①热氧化法是将采样膜在有氧环境下加热，由于 OC 和 EC 的挥发性差异和氧化分解温度不同，EC 氧化分解温度要高于 OC，根据不同温度下含碳气溶胶氧化成 CO₂ 的量来反算出 OC 和 EC 的含量。热氧化法的首次应用是在美国 PACS（Portland Aerosol Characterization Study）中悬浮颗粒物州级实施计划（State Implementation Plans）的研究中^[33,34]。PACS 研究中采用的热学法未考虑含碳气溶胶的光学特性，将低于 600 °C、100% 氦气条件下挥发分解的碳定义为 OC，600 °C 以上、2% 氧气/98% 氦气下氧化分解的碳定义为 EC^[12,33]。两步法是热氧化法代表之一，由法国气候与环境科学实验室的学者于 80 年代末提出^[35]，目的在于消除碳酸盐对 EC 测定的影响。两步法将待分析的颗粒物滤膜分为两部分，一部分在纯氧环境 340 °C 加热两个小时测定 OC，再于 1000 °C 加热约 10 min 测定 EC 和碳酸盐碳之和（第一步）；另一部分滤膜在纯氧环境中先于 460 °C 加热一个小时以去除 OC 和 EC，再于 1000 °C 加热以测定碳酸盐碳（第二步）。②热学催化法在热氧化法基础上通过采用不同的催化剂、升温程序等，做了进一步的改进和优化。Tanner 等人在 1982 年的研究中采用快速加热和热蒸发的方法，首先在氦气环境下迅速升温至 400 °C，通过 650 °C 的氧化铜催化氧化 OC，之后再在含氧 10% 的氦氧混合气的环境下加热到 700 °C 氧化分解 EC，使之同样转化为 CO₂，得到的 CO₂ 均用 NDIR 测量^[36]。以二氧化锰为催化剂的热学催化法，广泛应用于空气质量和能见度的研究中，包括美国东部空气质量研究（the Eastern Regional Air Quality Study，ERAQS）、南加州空气质量研究（Southern California Air Quality Study，SCAQS）等。Fung 对二氧化锰催化法的研究发现 525 °C 是 OC 氧化的最佳温度，且在此温度下能保持 EC 不被氧化，因此 525 °C 是分离 OC 和 EC 的最佳温度，预热至 850 °C 的 MnO₂ 则能将 EC 快速完全氧化分解^[37]。

光学法是通过 Beer-Lambert 定律，利用 BC 或 EC 的吸光性来对 BC 和 EC 进行测量，即通过单位面积膜上 BC 沉积量与光学衰减量呈线性关系，计算大气中 BC 的浓度。光学法可以实现对碳组分的实时观测，但通常仅能测量 BC，已有研究文献中通常将光学法测定的 BC 等同于 EC，因此，光学法能测量 EC 而无法实现对 OC 的测量。光学法中应用较为广泛的是光衰减法，代表仪器是黑碳仪，测定采样膜上的吸光率，认为单位面积膜上 BC 沉积量 m_{BC} 与光学衰减量 ATN 呈线性关系： $ATN = \ln(I_0/I) = \delta m_{BC}$ ，其中 I_0 为透过滤膜前的光强， I 为透过滤膜后的光强， m_{BC} 是采样膜上单位面积的 BC 质量， δ 为 BC 的质量衰减系数^[38]。气溶胶的吸光组分往往包括元素碳及具有吸光能力的有机碳（一般称为棕色碳，BrC）和少量吸光的矿物气溶胶，而光学衰减法的测量基于的假设为相对于 EC 对光的吸收，其它成分对光的吸收可以忽略，因此，光学法测量的是所有吸光组分的总和，需要确

定仪器校正系数，将其转换为 EC 浓度。因为环境空气中吸光组分构成比较复杂，且随时空会有所改变，因此不同样品的校正系数有所变化。

热光结合法是将热学和光学法结合起来，更准确地测定含碳气溶胶的方法，通常也简称为热光法。根据利用光学原理的不同，可分为热学-光学校正法和热学-光学衰减法。热学法测定 OC 是在惰性环境下升温，部分有机组分裂解产生 EC，这部分裂解产生的 EC 即为裂解碳，为校正裂解碳在 EC 测量中带来的误差，在热学法的基础上引入了光学校正方法，形成了热学-光学校正法。因此，热学-光学校正法实际上包括了热学解析和光学校正两部分内容，其中热学解析部分与热学法类似，在惰性环境（纯 He）测定未焦化的 OC 组分，在氧化环境（He+O₂）中测定 OC 焦化形成的裂解碳及 EC；光学校正部分则采用热学解析过程中滤膜反射光强或者透射光强的变化校正裂解碳在 OC/EC 测定中带来的偏差。热学-光学校正法中热学解析部分和光学校正方法是相互独立的，因此，描述表征热学-光学校正法需同时明确升温程序和光学校正方法，一般根据光学校正方法将热学-光学校正法分为热学-反射光学校正法和热学-透射光学校正法，两种方法的典型代表分别是美国沙漠研究所的 DRI 碳监测仪器和美国 Sunset 实验室生产的碳监测仪器。热学-光学衰减法则是结合了热学法和光学衰减法的测定 OC、EC 的方法。

热学-反射光学校正法是由 Huntzicker 等在 1982 年提出的碳组分分析法^[26]，在热学方法的基础上改进发展而来，之后被多个实验室用于定量分析滤膜样品中的有机碳和元素碳。热学-反射光学校正法是在热学法基础上加入一束通过滤膜的激光，监测反射激光信号强度来校正有机碳热学监测结果。在 OC 无氧燃烧阶段反射激光信号下降，当裂解碳在有氧环境下被热解析时，反射激光信号逐渐上升，恢复至初始值时，认为此前所有解析的碳均为有机碳，该时刻即为有机碳、元素碳分割时间（Split Time）。Chow 等（Chow et al., 1993）在 Huntzicker 等的设计基础上开发了改进版本的热学-反射光学校正法^[34]，即美国沙漠研究所的 DRI 碳监测仪器，并开发了专用的温度协议 IMPROVE，应用于美国 IMPROVE 网络。

热学-透射光学校正法的原理与热学-反射光学校正法原理类似，采用监测滤膜的透射光信号来校正生成的裂解碳。美国 Sunset 实验室基于热学-透射光学校正法设计的碳监测仪器用于测量柴油机尾气颗粒物中的含碳组分，并纳入美国国家职业安全卫生研究所（NIOSH）的分析手册^[39]。在此基础上研制了测量 OC、EC 的连续自动监测仪器，并采用 NIOSH 升温协议。热学-透射光学法与热学-反射光学法的区别在于光学校正方法采用了透射激光信号强度来校正有机碳热学监测结果，认为透射激光信号反映了整张滤膜厚度里的裂解碳变化，理论上更接近于滤膜的真实变化情况。热学透射法在热学解析部分同样采用程序升温的方式，依次燃烧 OC 与 EC，经 MnO₂ 催化定量氧化为 CO₂ 气体，被非色散红外检测器（NDIR）测量；OC 与 EC 的浓度由激光透射信号值来分割。

热学-光学衰减法将热氧化法与光学衰减法结合，用热氧化法直接测量颗粒物中 TC 的含量，用光学衰减法间接测量 EC 的含量，由 TC 减去 EC 得到 OC 的含量。一路环境空气通过样品采集单元，颗粒物被滤膜截留，高温条件下，在空气环境中 TC 转化为 CO₂，利用非色散红外检测器（NDIR）检测 CO₂，计算得到 TC 的含量；另一路环境空气通过样品采集单元，颗粒物被纸带截留，采用多波长单色光照射颗粒物样品，测量光学衰减率得到黑

碳（BC）的含量，再根据 BC 与 EC 的定量关系，计算样品中 EC 的含量。

已有研究表明，不同的热光法对于 TC 的测定具有较好的一致性，但由于 OC、EC 的分割点或者测量方法存在较大差异，从而导致测定的 OC 和 EC 浓度会存在差异。由于 EC 浓度往往远低于 OC 浓度，因此，EC 浓度对于分割点的变化更为敏感，分析方法之间的比较也往往采用 EC 来表征。确定有机碳、元素碳的分割点是热光法最重要的一部分，升温程序和光学校正方法对分割点的确定都有影响。对于光学校正方法来说，滤膜的反射光和透射光对裂解碳的响应存在差异，其中反射光只受滤膜表层裂解碳的影响，而透射光则受到整个滤膜厚度内累积的裂解碳影响，因此在氧化阶段滤膜的反射光会先于透射光强上升到初始值，即热学-反射光学校正法的分割点要比热学-透射光学校正法的分割点提前，所以当采用相同的升温程序时，热学-反射光学校正法定义的 EC 浓度会大于热学-透射光学校正法定义的 EC 浓度。相比光学校正方法，升温程序对分割点的影响更大也更为复杂。热光法采用不同的热脱附方案可能导致 EC 的变化很大，研究人员在这方面做了很多工作，采用了多种升温程序，但目前尚无标准的升温程序。

目前，热光法中最广泛应用的三个升温协议为 IMPROVE_A（Interagency Monitoring of PROtected Visual Environments）、NIOSH（National Institute for Occupational Safety and Health）和 EUSAAR_2（European Supersites for Atmospheric Aerosol Research）。其中，IMPROVE_A 主要应用于热学-反射光学校正法，而 NIOSH 和 EUSAAR_2 多应用于热学-透射光学校正法。

IMPROVE_A 协议是热学-反射光学校正法的代表性协议，由 Chow 等提出，最初用于美国 IMPROVE 网采样站点的样品分析，多应用在非城市站点采集的样品分析。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）碳监测仪中的温度传感器测量的^[34]。Chow 等的研究发现温度传感器低估了样品的实际温度，为此对 IMPROVE 的升温程序进行了校正，并将校正后的程序命名为 IMPROVE_A。IMPROVE_A 数据库中包含八个分离的碳馏分，分别由温度、氧化环境和 He-Ne 激光（632.8 nm）反射光定义，惰性阶段的最高温度是 550 °C（或 580 °C）。IMPROVE_A 八个碳馏分通常被归纳为两部分，一部分为与光吸收有关的组分，即为元素碳（EC），另一部分为与非吸收碳颗粒有关的成分，称为有机碳（OC），两部分的和即为总碳（TC）。具体各阶段的温度及其持续时间详见表 3.8。针对 IMPROVE_A 协议开展的部分评估研究发现，IMPROVE_A 协议中惰性环境中最高温度仅 580 °C，确实有效抑制了裂解碳的过早生成，但是 IMPROVE_A 协议设定的温度太低，导致部分的 OC 被带入 He/O₂ 相中，从而导致 EC 的浓度偏高。该协议时间比较长，约（2000~3000）s，不适合在线监测。

NIOSH 协议是热学-透射光学校正法的代表性协议。NIOSH 协议在惰性阶段的最高温度通常为 850 °C 甚至更高，这是 NIOSH 与 IMPROVE_A 升温程序的重大区别之一。根据惰性模式下的最高温度，将类似于 NIOSH 的协议被标识为 NIOSH-840、NIOSH-850 或 NIOSH-870。目前，大多数协议是类似于 NIOSH 的协议，例如 ACE-Asia、STN、CalTech、HKGL 和 MSC1 协议等，这些协议在惰性阶段最高温度介于 820 °C-900 °C 之间，氧化阶段温度设定在 850 °C-940 °C。现有对于 NIOSH 协议的一些研究发现，当惰性阶段峰

值温度升高到 850 ℃之后，尽管透射光强能够达到最小值，但透射光强在进入氧化阶段前就开始上升，甚至超过初始值，说明生成了裂解碳或 EC 的提前解析，从而导致 EC 值偏低^[25,27]。NIOSH 分析时间约 800 s，适合在线监测。但正因为 NIOSH 各温度的停留时间为固定的，且时间比 IMPROVE_A 短，不像 IMPROVE_A 要求 CO₂ 信号回到基线后再进行下一个阶段升温，才导致 NIOSH 各温度的碳馏分不能完全区分。

EUSAAR_2 协议相对于 IMPROVE_A 和 NIOSH 较新，于 2010 年由 Cavalli 等提出。EUSAAR_2 协议是为了提出一个适用于欧洲站点的标准升温方法。对裂解碳准确进行光学校正（确定 OC、EC 的分割点）基于的假设条件是 OC 热解形成的裂解碳在氧化阶段（He/O₂）中首先析出，或者具有与天然 EC 相当的光衰减。但实际上，这样的假设与真实情况存在一定出入，从而导致 OC、EC 的分割点产生偏差而影响监测结果。为了尽量减少这种偏差，EUSAAR_2 协议基于 NIOSH 和 IMPROVE_A 协议做了调整和修改，通过延长低温步骤，促进 OC 的挥发，从而减少 OC 向裂解碳的转化。针对 IMPROVE_A 在惰性阶段温度太低导致大量 OC 进入氧化阶段的问题，EUSAAR_2 协议将惰性阶段的温度设定为 650 ℃，认为这是无氧阶段的最佳最高温度，在此温度下能够保证 91%~98% 的 OC 析出而又不会过早生成光吸收物质。此外，EUSAAR_2 协议与 IMPROVE_A 协议类似，各个阶段的停留时间相对长，以保证分析过程中出现的碳峰不重叠，能够被正确解析。

表 3.8 IMPROVE_A、NIOSH 和 EUSAAR_2 协议的升温程序比较

STEP	IMPROVE_A T (°C), duration (s)	NIOSH T (°C), uration (s)	EUSAAR_2 T (°C), duration (s)
OC1	140, 150~580	310, 80	200, 120
OC2	280, 150~580	475, 60	300, 150
OC3	480, 150~580	615, 60	450, 180
OC4	580, 150~580	870, 90	650, 180
EC1	580, 150~580	550, 45	500, 120
EC2	740, 150~580	625, 45	550, 120
EC3	840, 150~580	700, 45	700, 70
EC4	/	775, 45	850, 80
EC5	/	850, 120	/
EC6	/	870, 120	/

注：“/”表示未设立该升温阶段。

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

标准制订的基本原则如下：

a) 严格遵照相关标准制修订要求

本标准的制订严格遵守《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）、《生态环境标准管理办法》（部令第 17 号）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4 号）的相关要求。

b) 针对目前我国环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测的主流方

法建立标准规范

目前我国生态环境监测机构和科研单位开展环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳的连续自动监测，主要采用的是热光法，该方法性能稳定，适用于连续自动监测，本标准针对热光法仪器的运行、质控等内容进行规定。

c) 指标设置科学、合理，具有较强的适用性

标准编制过程中针对不同型号的仪器，在不同站点开展了质控实验，所获得的研究结果详实可靠、较为系统全面，基于研究结果本标准所规定的各项指标设置科学、可操作性强，具有普遍适用性，易于全国推广使用。

d) 与实际操作紧密结合，方便查询使用

本标准在总结不同仪器在实际工作中使用情况的基础上，结合我国颗粒物组分监测的特点和工作要求，根据实际应用需求，拟定规范文本的内容和顺序，对系统验收、运行质控等关键要点进行了详细的规定，方便实际工作中查询和使用。

4.2 标准制订的技术路线

本标准适用于生态环境监测机构采用连续自动监测方法开展环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳的监测活动，主要技术内容包括：适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理与系统组成、技术性能要求、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。

全面调研了目前国内外基于热光法原理的环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测仪器运行和质控的技术指标。在此基础上，调研国内外颗粒物监测方面的规范，借鉴相关规范在技术流程、质量保证和质量控制程序等方面的要求；充分考虑我国实际的 PM_{2.5} 污染状况，广泛了解实际环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测运维和质控过程中存在的问题，使用热光法的主流品牌连续自动监测仪器开展实验研究，结合国家大气颗粒物组分监测网运行经验，编制环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测技术规范。在征求监测技术人员意见的基础上，进行修改完善，形成征求意见稿。标准制订技术路线图见图 4.1。

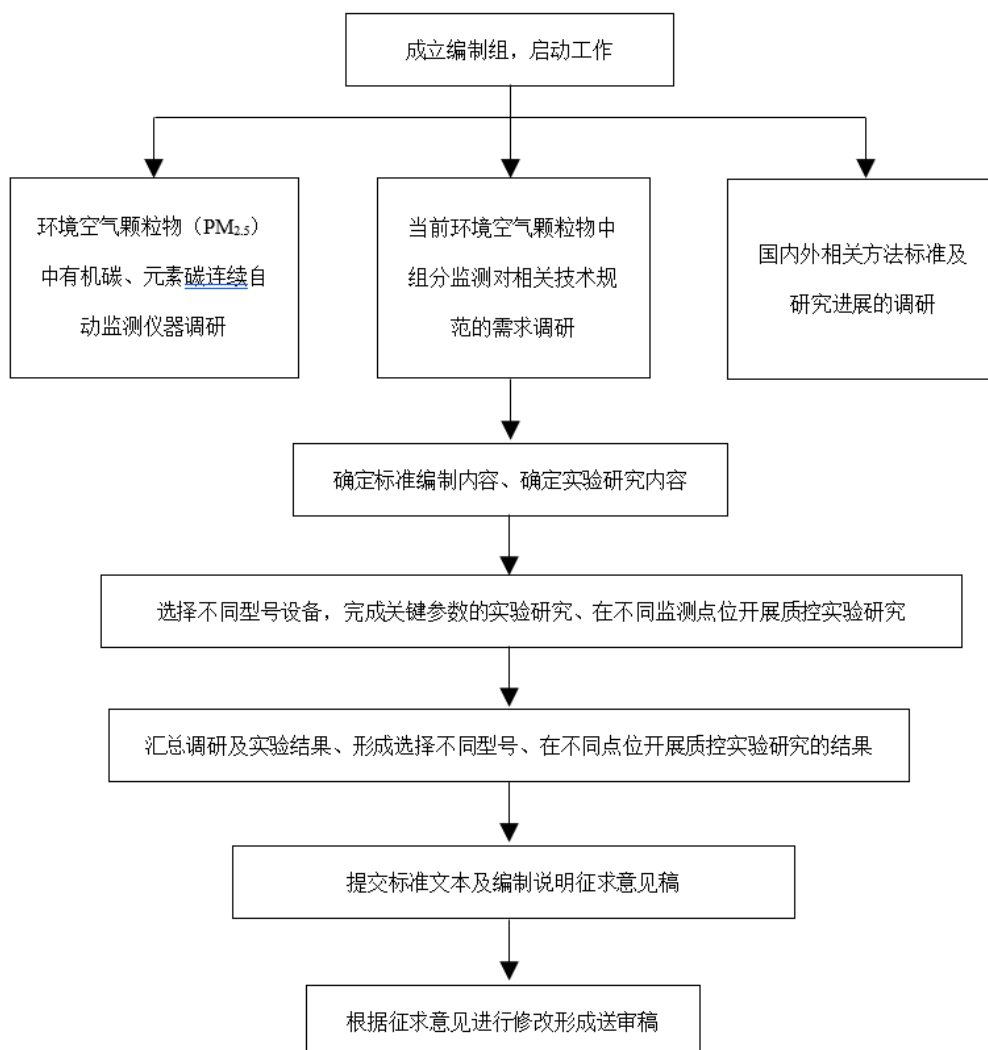


图 4.1 标准制订技术路线图

5 标准研究报告

5.1 适用范围的确定

本标准规定了环境空气颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）中有机碳、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。

本标准适用于采用热学-光学校正法和热学-光学衰减法的环境空气颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）中有机碳、元素碳连续自动监测系统的安装、验收、运行管理与质量控制。

本标准所述的“环境空气颗粒物”特指环境空气细颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ），原因如下：

（1） $\text{PM}_{2.5}$ 为影响我国秋、冬季环境空气质量的首要污染物，开展 $\text{PM}_{2.5}$ 中化学成分的监测为 $\text{PM}_{2.5}$ 来源解析提供了重要支撑；（2）环境空气颗粒物中以空气动力学当量直径小于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒态为主， $2.5\ \mu\text{m}$ 以上的比重较小，且 $2.5\ \mu\text{m}$ 以上的颗粒物组分主要为矿物质等，

监测 PM_{10} 化学构成对污染源分析意义不大；（3）国家要求开展的大气颗粒物组分监测特指对细颗粒物组分的监测，《生态环境监测规划纲要（2020-2035）》明确提出：“颗粒物组分监测覆盖全部 $\text{PM}_{2.5}$ 超标城市”，国家生态环境监测方案中提出的组分监测工作要求，均为对 $\text{PM}_{2.5}$ 中组分的监测，本标准针对 $\text{PM}_{2.5}$ 的组分监测建立相关标准规范，与环境管理需求一致。

5.2 规范性引用文件

本标准主要为环境空气颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）中有机碳、元素碳连续自动监测系统的方法原理与系统组成、技术性能要求、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、数据有效性判断等提供技术依据，环境空气颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）中有机碳、元素碳为颗粒物中的一类重要化学组分，连续自动监测系统采集的样品为环境空气颗粒物，为确保组分监测结果与国家城市空气质量监测站获得的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度有较好的匹配性，因此本标准中的部分内容引用了相关标准，具体包括自动监测系统运行与质控的相关标准《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）、《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）。

5.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

5.3.1 有机碳、元素碳连续自动监测系统 organic carbon and elemental carbon continuous automated monitoring system

该术语参考了《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）3.1 术语定义中关于环境空气质量连续自动监测的规定“指采用连续自动监测仪器对环境空气进行连续的样品采集、处理、分析的过程”，将有机碳、元素碳连续自动监测系统规定为“对环境空气颗粒物中有机碳、元素碳进行连续自动的采样、处理、分析的监测系统”。

5.3.2 颗粒物（粒径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ ） particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$)

该术语引用了《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）3.4 中关于颗粒物的规定：指环境空气中空气动力学当量直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物，也称细颗粒物。

5.3.3 有机碳 organic carbon (OC)

该术语参考了《大气气溶胶观测术语》（GB/T 31159-2014）中定义 5.2 有机碳：气溶胶粒子中烃、烃的衍生物、多功能团的烃衍生物和高分子化合物等有机物中的碳组分，并参考了以下著作对 OC 的描述：《环境空气颗粒物来源解析监测实例》“OC 主要来源于直接排放的一次有机碳、碳氢化合物经过光化学反应生成的二次有机碳”；《 $\text{PM}_{2.5}$ 与环境》“ $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳的来源主要包括燃煤、机动车尾气、居民和农业燃烧、生物质燃烧等”。

5.3.4 元素碳 elemental carbon (EC)

该术语参考了以下著作对 EC 的描述：《环境空气颗粒物来源解析监测实例》“EC 又称炭黑，主要来源是含碳物质的不完全燃烧”；《中国大气 PM_{2.5} 污染防治策略与技术途径》“EC 则是复杂的混合物，含有纯碳、石墨碳以及黑色、不挥发的高分子量有机物”；《PM_{2.5} 与环境》“元素碳包括含有纯的石墨碳，也包括高分子、重而黑的非挥发性有机物”，“元素碳通常形成于不完全燃烧，如柴油机动车尾气排放”；《大气环境化学》“元素碳包括颗粒物中以单质形态存在的碳和少量的高分子难溶有机物的碳”。

5.3.5 总碳 total carbon (TC)

该术语参考了《大气气溶胶观测术语》（GB/T 31159-2014）中定义 5.4：气溶胶粒子中的有机碳和元素碳的总和。因本标准对 PM_{2.5} 的描述统一为“颗粒物”，将该定义中的“气溶胶粒子”替换为“颗粒物”。

5.3.6 光学裂解碳 optical pyrolyzed carbon (OPC)

该术语引用了《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》（QX/T 508-2019）中定义 3.5：通过光学方法测定在高温下裂解转化成元素碳的有机碳。

5.4 方法原理与系统组成

5.4.1 方法原理

经调研，主流的环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测系统的方法原理均为热光法原理，热光法又可分为热学-光学校正法、热学-光学衰减法；热学-光学校正法包括热学-透射光学校正法、热学-反射光学校正法。

热学-光学校正法是目前市面上有机碳、元素碳连续自动监测仪器采用的主要方法。仪器所采用的方法原理较为类似，均为用热氧化法直接测量颗粒物中 OC、EC 的含量。环境空气通过样品采集单元，颗粒物被滤膜截留，在高温条件下，纯氮气环境中 OC 转化为 CO₂ 及少量 OPC，在氮氧混合气环境中 OPC 与 EC 转化为 CO₂，利用非色散红外检测器（NDIR）检测不同阶段生成的 CO₂，经光学校正 OPC 后计算得到样品中 OC、EC 的含量。在光学校正过程中，利用反射激光或透射激光全程照射样品，以初始光强信号作为参考，当有机碳开始裂解时，光强信号下降，随着氧气的不断通入，光强信号回升，把回到初始光强信号的点设定为 OC、EC 分割点，根据分割点将 OPC 校正为 OC。原理示意图见图 5.1。

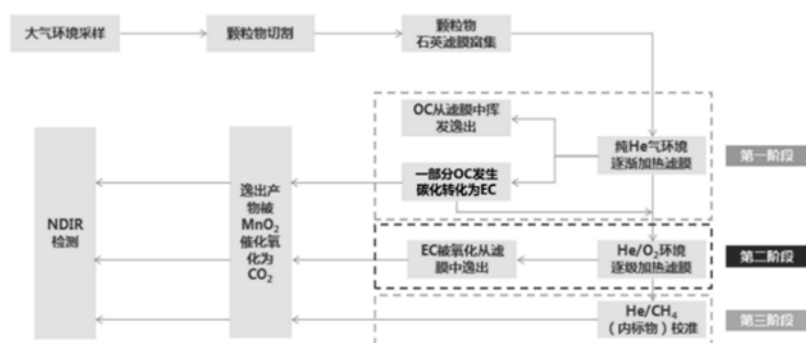


图 5.1 热学-光学校正法在线测量方法原理示意图

对比了目前国内常用的基于热学-光学校正法的四套不同品牌的 OC/EC 连续自动监测仪器的方法原理和指标参数，见表 5.1。四套 OC/EC 连续自动监测仪器采用原理基本相同，日常监测均参考美国国家职业安全卫生研究所（NIOSH）分析方法手册（第五版）（NIOSH Manual of Analytical Methods（NMAM），Fifth Edition）中柴油车尾气中颗粒物组分分析方法（方法编号：5040）推荐的热学透射法。四套仪器在测试中的异同：①激光校正方法有厂商增加了反射激光，但实际应用主要还是以透射激光为主；②在升温程序上，大部分厂商均采用阶梯升温的方法，OC 检测阶段最高温度一致，除 OCEC-S 的 EC 检测阶段最高温度为 870℃外，其他仪器均为 850℃；③两个阶段的中间温度和停留时间有所差异。

表 5.1 主流热学-光学校正法监测仪器方法与原理对比

仪器编号	OCEC-S	OCEC-T	OCEC-J	OCEC-A
升温协议	NIOSH870（可自定义）	NIOSH, IMPROVE（可自定义）	NIOSH5040, IMPROVE（可自定义）	NIOSH, IMPROVE（可自定义）
加热温度控制要求	250℃以上温度控制在±1%或±5℃内	±1℃	250℃以上温度控制在±1%或±5℃内	±1%
OC 升温及停留时间	310℃（80 s） 475℃（80 s） 615℃（80 s） 850℃（110 s）	310℃（70 s） 480℃（60 s） 615℃（60 s） 850℃（100 s）	200℃（90 s） 450℃（60 s） 600℃（60 s） 850℃（90 s） 600℃（35 s）	340℃（60 s） 500℃（60 s） 615℃（60 s） 850℃（90 s）
EC 升温及停留时间	550℃（45 s） 625℃（45 s） 700℃（45 s） 775℃（45 s） 850℃（45 s） 870℃（110 s）	550℃（40 s） 625℃（45 s） 700℃（45 s） 775℃（45 s） 850℃（120 s）	550℃（45 s） 625℃（45 s） 700℃（45 s） 850℃（90 s）	550℃（45 s） 625℃（45 s） 700℃（45 s） 850℃（120 s）
激光波长	658 nm	660 nm	660 nm	635 nm
激光接收	TOT	TOR&TOT	TOT&TOR	TOT

热学-光学衰减法的方法与原理：基于热学-光学衰减法的有机碳、元素碳连续自动监测仪目前还较少，但已在我国日常组分监测中有所应用。该方法的原理为将仪器测量系统分为总碳分析单元和元素碳分析单元（图 5.2）：将颗粒物采集在滤膜上，分别采用热学法分析颗粒物中总碳（TC）、光学衰减法分析颗粒物中的黑碳（BC），由 BC 与 EC 的相关性间接得到元素碳（EC）（ $EC=b \cdot BC$ ），TC 减去 EC 得到有机碳（OC）的含量。总碳分析单元采用双通道交替采样和高温氧化分析，将颗粒物中全部含碳组分快速氧化为 CO₂，再利用 NDIR 检测器积分测定颗粒物总碳（TC）含量，没有阶梯升温，全部为含氧环境下高温燃烧。元素碳分析单元采用光学衰减方法，采用双点位采样技术，可以实时连续测量颗粒物在 370 nm、470 nm、520 nm、590 nm、660 nm、880 nm、950 nm 等七个波长的黑碳质量浓度值，由系数法计算得到 EC。TC 和 EC 分析单元结构原理示意图见图 5.3。

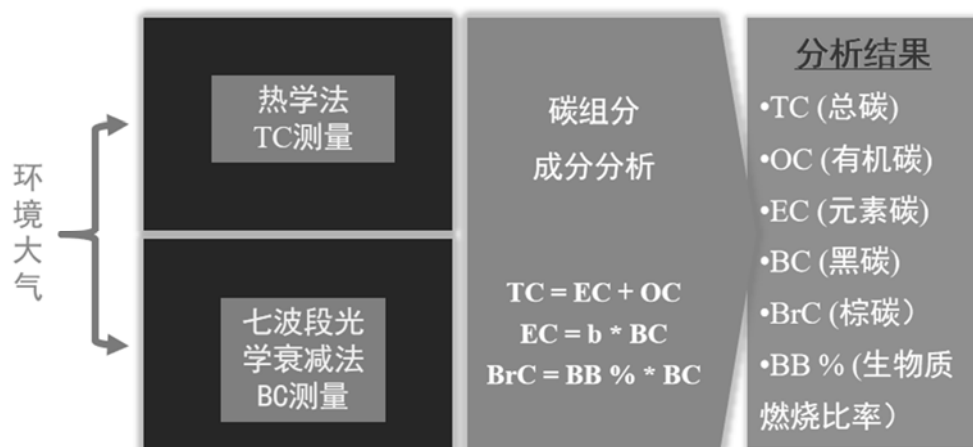


图 5.2 热学-光学衰减法仪器系统构成

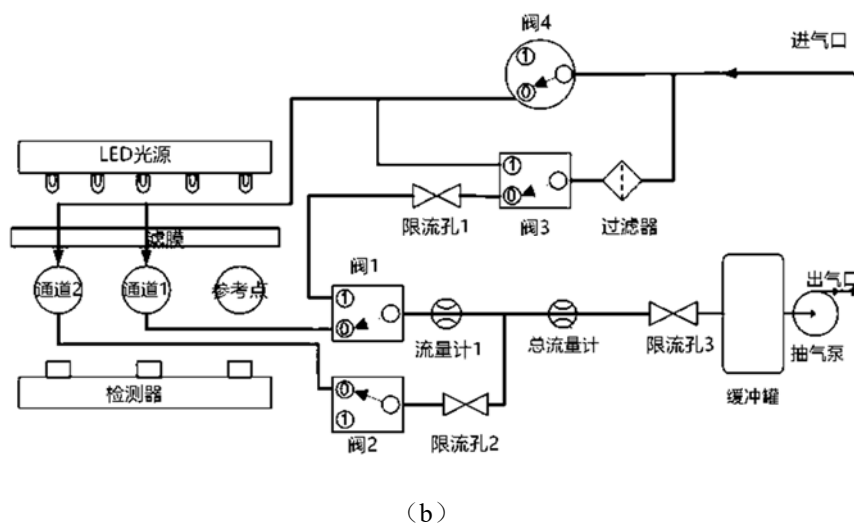
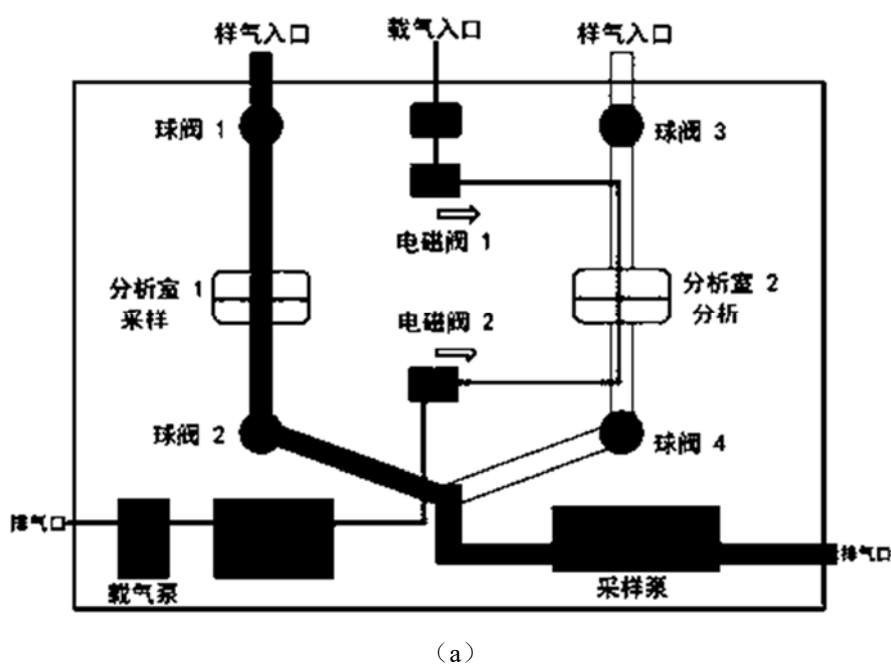


图 5.3 总碳 (a) 和黑碳 (b) 分析单元工作原理示意图

5.4.2 系统组成

5.4.2.1 各型号仪器系统组成

国内外五款环境空气颗粒物 OC、EC 连续自动监测系统组成的对比结果如表 5.2 所示，均由样品采集单元、分析单元、数据采集与控制单元、数据处理与通讯单元、辅助设备等组成。热学-光学校正法、热学-光学衰减法系统组成如图 5.4 和图 5.5 所示。

表 5.2 主流监测仪器系统组成

仪器编号	OCEC-S	OCEC-T	OCEC-J	OCEC-A	OCEC-M
系统组成	样品采集单元、分析单元、数据采集与控制单元、数据处理与通讯单元、辅助设备等。				
样品采集单元	采样头、切割器、溶蚀器、采样管路、采样泵等。				TC 样品采集单元：采样头、切割器、溶蚀器、采样管路、采样泵等。 EC 样品采集单元：采样头、切割器、采样管路、采样泵等。
分析单元	反应炉、CO ₂ 浓度检测器、光发射与接收模块、内标物定量环等。				TC 分析单元：反应炉、CO ₂ 浓度检测器。 EC 分析单元：自动走纸带模块、光发射与接收模块。
数据采集与控制单元	均具备数据采集与控制单元。				
数据处理与通讯单元	均具备数据处理与通讯单元。				
辅助设备	滤膜、滤膜裁剪装置、辅助气体、除氧器、实验用水、标准膜、标准溶液、溶蚀器碳膜、进样针、三脚架、气象传感器等。				TC 辅助设备：滤膜、标准膜、溶蚀器碳膜。 EC 辅助设备：纸带。 其他：三脚架、气象传感器等。

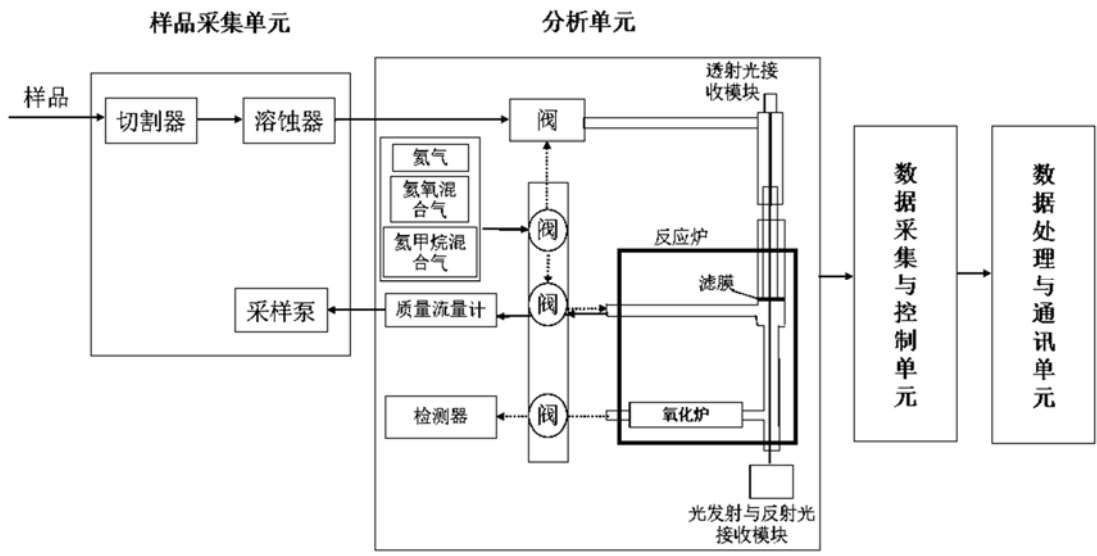


图 5.4 热学-光学校正法系统组成示意图

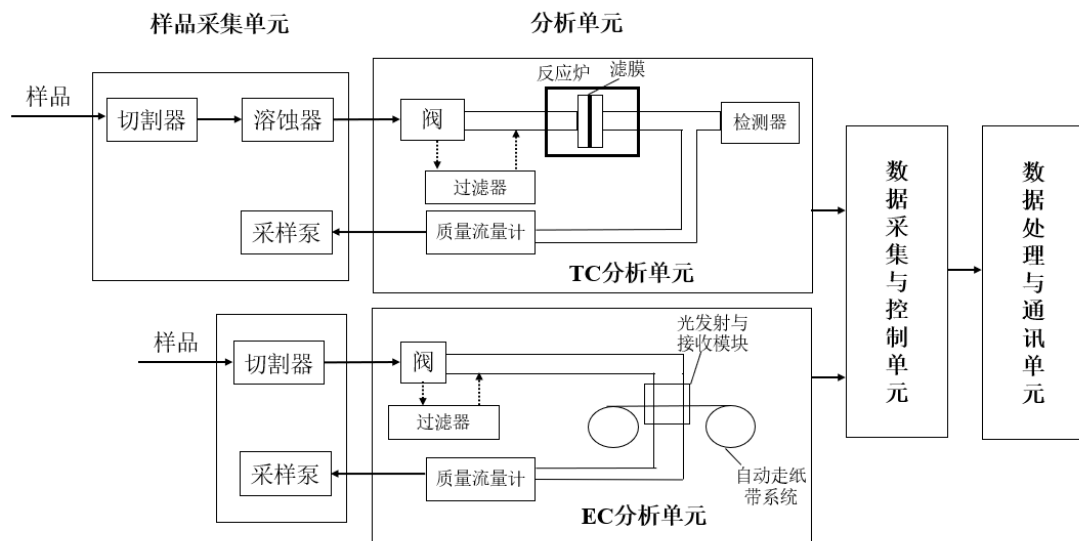


图 5.5 热学-光学衰减法系统组成示意图

样品采集单元和分析单元为系统最核心的单元，不同设备的差异如下：

a) 样品采集单元

热学-光学校正法各型号仪器样品采集单元均由采样头、切割器、采样管、溶蚀器、采样泵等组成。热学-光学衰减法的 TC 分析单元与 EC 分析单元的样品采集单元与热学-光学校正法一致，但 EC 分析单元的样品采集单元没有溶蚀器。

各型号仪器样品采集单元的差异如下：

- 1) 采样管材质上，OCEC-S、OCEC-T、OCEC-J、OCEC-A 均采用 304 不锈钢材质，OCEC-M 的 TC 分析单元为 304 不锈钢和 EC 分析单元为静电扩散管。
- 2) 采样流量方面，除 OCEC-M 为 TC 单元 16.7 L/min、EC 单元 5 L/min 外，其余型号采样流量均为 8 L/min。
- 3) 采样时长方面，OCEC-S、OCEC-T、OCEC-J、OCEC-A 均为 40 min 左右，也可根据需要进行调整，OCEC-M 的 TC 分析单元有 20 min~24 h 可调，一般为 30 min 或 1 h。

b) 分析单元

热学-光学校正法的分析单元由反应炉、CO₂ 浓度检测器、光发射与接收模块、内标物定量环等组成。热学-光学衰减法的分析单元分为 TC 分析单元及 EC 分析单元，其中 TC 分析单元由反应炉和 CO₂ 浓度检测器等组成；EC 分析单元由自动走纸带模块、光发射与接收模块等组成。

各型号仪器分析单元的差异如下：

1) 光发射与接收模块的差异

OCEC-S、OCEC-A 只配备激光透射（TOT）检测器，OCEC-T、OCEC-J 则同时具备激光透射（TOT）和反射（TOR）两种检测器，OCEC-M 的 TC 分析单元无激光器。各家采用的激光波长近似，OCEC-S 为 658 nm，OCEC-A 为 638 nm，其余型号为 660 nm，OCEC-M

的 EC 分析单元则使用 370 nm、470 nm、520 nm、590 nm、660 nm、880 nm 和 950 nm 7 波段 LED 光源。

2) 反应炉差异

热学-光学校正法均有氧化炉，后炉温度设置和要求各家略有差异，OCEC-S 后炉温度约为 710 °C 或 840 °C，OCEC-T、OCEC-J、OCEC-A 为 850 °C。 MnO_2 氧化炉的氧化效率，OCEC-S 和 OCEC-J 要求 96% 以上，其余厂家要求 90% 以上；而热学-光学衰减法因没有阶梯升温，也不分无氧和有氧阶段，因此未设置催化氧化装置。

5.4.2.2 辅助设备及试剂、耗材

a) 滤膜（或纸带）

滤膜（或纸带）用于采集环境空气中的颗粒物，参考 HJ 656-2013 对于颗粒物采样滤膜截留效率要求，本标准要求采样滤膜对 0.3 μm 颗粒物的截留效率 $\geq 99.7\%$ ，TC 本底值应 $\leq 0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。热学-光学校正法使用石英滤膜，热学-光学衰减法使用石英滤膜（TC 测量）及聚四氟乙烯涂层滤膜的玻璃纤维纸带（EC 测量）。

b) 辅助气体

热学-光学校正法仪器配置氢气（纯度 $\geq 99.999\%$ ）、氢氧混合气（氢气 90%、氧气 10%）、氮甲烷混合气（氮气 95%，甲烷 5%）三种辅助气体，气瓶压力应 $\geq 2 \text{ MPa}$ 。氢气需同时配备除氧器，氢气和氢氧混合气中的碳氢化合物及 CO_2 含量应 $\leq 1 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 。热学-光学衰减法仪器以室外环境空气作为助燃辅助气，无需特殊的纯度要求。

c) 实验用水

实验用水用于配制蔗糖标准溶液等，参考 HJ 501-2009 关于水质有机碳的测定标准中对实验用水的规定，本标准要求使用无二氧化碳水，电导率应 $\leq 0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$ （25 °C）。

d) 标准膜

热学-光学衰减法采用标准膜片校准仪器。优先使用可溯源至我国计量机构或国际权威计量机构（如 NIST 等）的标准膜。目前热学-光学衰减法有专用的标准膜，热学-光学校正法使用标准膜的情况目前还较为少见，主要使用标准溶液进行校准。

e) 标准溶液

热学-光学校正法采用标准溶液校准仪器，可使用蔗糖试剂配制标准溶液。蔗糖（ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ）：优级纯，使用前应置于干燥器中平衡 24 h。准确称取 5.0 g 蔗糖，置于烧杯中，加入适量实验用水溶解，全量转入 1000 ml 容量瓶，稀释定容至标线，摇匀，转移至聚乙烯或玻璃瓶中，于 4 °C 以下冷藏、避光、密封保存，有效期为 1 个月，溶液中碳浓度为 2.105 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 。亦可购买市售有证标准物质。

f) 溶蚀器碳膜

溶蚀器碳膜为溶蚀器内所需的耗材，可截留环境空气中的气态挥发性有机物或半挥发性有机物，减少挥发性有机物或半挥发性有机物对 OC 测定结果的干扰，本标准规定溶蚀器碳膜的截留效率应 $\geq 70\%$ 。

5.4.2.3 本标准对系统组成的规定

根据对比各型号仪器的系统组成可知，系统均可分为样品采集单元、分析单元、数据

采集与控制单元、数据处理与通讯单元、辅助设备等。而热学-光学校正法与热学-光学衰减法的分析单元差异较大，其系统组成示意图分别如图 5.4 和图 5.5 所示。

- a) 样品采集单元包括采样入口、切割器、溶蚀器、采样管路、采样泵等。
- b) 热学-光学校正法的分析单元包括反应炉、CO₂ 浓度检测单元、激光发射与检测模块、内标物定量环等；热学-光学衰减法的分析单元包括反应炉、CO₂ 浓度检测单元、自动走纸带模块、激光发射与检测模块等。
- c) 数据采集与控制单元用于设置仪器参数、控制仪器、采集和存储监测数据。
- d) 数据处理与通讯单元用于处理与传输监测数据。
- e) 辅助设备包括滤膜、滤膜裁剪装置、辅助气体、除氧器、实验用水、标准膜、标准溶液、溶蚀器碳膜、进样针、三脚架、气象传感器等。

5.5 技术性能要求

5.5.1 温度测量示值误差

测量方法应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）的相关要求，温度测量示值误差应在±2℃范围内。

5.5.2 大气压测量示值误差

测量方法应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）的相关要求，大气压测量示值误差应在±1 kPa 范围内。

5.5.3 采样流量

测量方法应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）的相关要求，采样流量的平均流量偏差应在±5%范围内；流量相对标准偏差应≤2%；平均流量示值误差应在±2%范围内。

5.5.4 辅助气体流量

用经过计量检定的外置标准流量计接入辅助气体气路，设置辅助气体流量，待流量稳定后开始流量测试，每隔 5 min 测量一次，至少重复测量 3 次。将辅助气体设置不少于三种流量，分别进行流量测试，其中设置的最大流量应大于实际监测中辅助气体的工作流量。将设定流量与实测流量进行线性拟合。辅助气体流量测试结果如表 5.3 所示，辅助气体设定流量与实测流量的相关系数 r 在 0.9998~1.0000 范围内，斜率 k 在 0.9680~0.9956 范围内，截距 b 在 0.4836 ml/min~0.9361 ml/min 范围内。本标准规定辅助气体设定流量与实测流量的相关系数 r 应≥0.999，斜率应满足 $0.95 \leq k \leq 1.05$ ，截距应满足 $-1 \text{ ml/min} \leq b \leq 1 \text{ ml/min}$ 。

表 5.3 辅助气体流量测试

辅助气体	设定流量 (ml/min)	实测流量 (ml/min)	相对误差 (%)	曲线方程/相关系数
氦气载气	11	10.9	-0.91	$y=0.9680x+0.4860$ $r=1.0000$
	50	49.3	-1.4	
	100	97.1	-2.9	

氦气反吹气	10	10.4	4.0	$y=0.9807x+0.7607$ $r=1.0000$
	50	50.1	0.20	
	100	98.7	-1.3	
氦氧混合气	10	10.4	4.0	$y=0.9956x+0.9361$ $r=0.9998$
	50	51.6	3.2	
	100	100.1	0.10	
氦甲烷混合气	10	10.2	2.0	$y=0.9766x+0.4836$ $r=1.0000$
	50	49.4	-1.2	
	100	98.1	-1.9	

5.5.5 空白及溶蚀器吸收效率

5.5.5.1 仪器空白

目前大部分仪器进行手动仪器空白测试，手动仪器空白测试方法：手动更换新的空白滤膜，完成清炉或空白测试程序后再连续进行 2 次空白测试，取第 2 次 TC 测试结果作为仪器手动空白值。5 款仪器的 TC 空白测试结果如表 5.4 所示，TC 空白在 $0\ \mu\text{g}\sim 0.3178\ \mu\text{g}$ 范围内，只有 2 个结果大于 $0.3\ \mu\text{g}$ 。本标准规定手动空白 TC 应 $\leq 0.3\ \mu\text{g}$ 。仪器具备自动空白检查功能的，自动空白指标要求参考手动空白。

表 5.4 各型号仪器总碳的手动空白测试结果

仪器编号		OCEC-S		OCEC-T		OCEC-J	OCEC-A		OCEC-M	
测定次数		#1	#2	#1	#2	#1	#1	#2	#1	#2
1	μg	0.1779	0.0539	0.0745	0.0270	0.0950	0.0750	0.0050	0.0095	0.1520
2		0.1419	0.0394	0.1645	0.1465	0.0800	0.0250	0.0550	0.0260	0.0613
3		0.3178	0.0309	0.2740	0.3110	0.1000	0.0800	0.0350	0.0268	0.0684
4		0.1987	0.0003	0.0965	0.0945	0.0900	0.0250	0.0000	0.0018	0.0840
5		0.1877	0.0228	0.1040	0.1605	0.1000	0.0750	0.0000	0.0757	0.0750
6		0.2700	0.0629	0.1885	0.0810	0.1200	0.0487	0.0087	0.0339	0.0308
7		0.2800	0.0499	0.1495	0.1755	0.1550	0.0378	0.0488	0.0367	0.0602
平均值 (μg)		0.2248	0.0371	0.1502	0.1423	0.1057	0.0523	0.0218	0.0301	0.0760
结果范围 (μg)		0~0.3178								

5.5.5.2 系统空白

系统空白的测试方法：在采样口安装颗粒物高效过滤器（性能要求为 $0.3\ \mu\text{m}$ 颗粒物过滤效率 $\geq 99.9\%$ ）（图 5.6），确保接口不漏气，将环境空气中的颗粒物截留，待仪器稳定后按照环境样品测定程序，测定 TC 系统空白，连续测定 24 h，记录每个小时的 TC 浓度值 $m_{0,i}$ ，然后计算平均值 $\overline{m_0}$ ，即为 TC 系统空白。热学-光学衰减法的 EC 系统空白可与 TC 系统空白同时测量，连续测定 24 h，计算 EC 系统空白测量平均值，即为 EC 系统空白。

溶蚀器吸收效率测试方法：完成系统空白测试后，仍然将颗粒物高效过滤器（性能要求为 $0.3\ \mu\text{m}$ 颗粒物过滤效率应 $\geq 99.9\%$ ）安装在采样口，并抽出溶蚀器中的碳膜（或拆下溶蚀器，用不锈钢管代替连接），启动仪器正常采样分析，连续测试不少于 24 h，记录每个小时的 TC 浓度值 $m_{b,i}$ ，然后计算平均值 $\overline{m_b}$ 。溶蚀器吸收效率 $I = (\overline{m_b} - \overline{m_0}) / \overline{m_b} \times 100\%$ ，其中 $\overline{m_0}$ 为 TC 系统空白。



图 5.6 系统空白测试颗粒物过滤器安装实物图

系统空白测试结果如表 5.5 所示，除两台仪器性能较差（OCEC-T1 的 $m_{0,i}$ 、OCEC-J 的 $m_{0,i}$ ）部分数据大于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，在 $1.01 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，其余仪器均为 $\text{TC} \leq 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，综合参考美国 EPA 对 OC/EC 在线监测仪器的要求（ $\text{TC} \leq 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），本标准规定热学-光学校正法和热学-光学衰减法的 TC 系统空白值应 $\leq 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。热学-光学衰减法 EC 系统空白值应在 $\pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内。

完成系统空白测试后，仍然将颗粒物高效过滤器（性能要求为 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物过滤效率应 $\geq 99.9\%$ ）安装在采样口，并抽出溶蚀器中碳膜（或拆下溶蚀器后，用不锈钢管代替连接），后启动仪器正常采样分析，连续测试不少于 24 h，按公式（1）、（2）计算溶蚀器吸收效率， I 值应 $\geq 70\%$ 。

$$\overline{m_b} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n m_{b,i} \quad (1)$$

式中： $\overline{m_b}$ ——测试期间的 TC 平均浓度值， μg ；

$m_{b,i}$ ——第 i 次测量的 TC 浓度值， μg ；

n ——测量次数，（ $n \geq 24$ ）。

$$I = \frac{(\overline{m_b} - \overline{m_0})}{\overline{m_b}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： I ——溶蚀器吸收效率，%；

$\overline{m_b}$ ——测试期间的 TC 平均浓度值， μg ；

$\overline{m_0}$ ——测试期间的 TC 系统空白平均值， μg 。

溶蚀器吸收效率测试结果三台仪器能满足 $\geq 70\%$ ，OCEC-T 有一台仪器吸收效率只有 55%，但其另外一台吸收效率为 75%。OCEC-J 测试结果为 67%，低于 70% 要求。本标准规定溶蚀器吸收效率应 $\geq 70\%$ 。

表 5.5 系统空白及溶蚀器吸收效率测试结果

仪器	OCEC-S		OCEC-T1		OCEC-T2		OCEC-J		OCEC-M1		
	$m_{0,i}$	$m_{b,i}$	$m_{0,i}$	$m_{b,i}$	$m_{0,i}$	$m_{b,i}$	$m_{0,i}$	$m_{b,i}$	$m_{0,i}$	$m_{b,i}$	EC 空白
1	0.90	3.10	0.98	2.76	0.43	1.11	0.87	3.44	0.26	1.79	0.034
2	0.82	3.01	1.19	3.36	0.08	1.27	0.86	3.16	0.46	1.66	0.020
3	0.83	2.72	0.63	2.21	0.59	1.76	1.14	3.36	0.20	2.25	0.016
4	0.71	2.60	0.74	2.48	0.20	0.93	0.75	2.71	0.42	2.04	0.003
5	0.79	3.00	1.01	2.08	0.48	1.36	0.78	2.52	0.19	2.43	-0.021
6	0.49	2.97	1.18	2.38	0.28	0.76	0.97	3.41	0.55	2.49	0.010
7	0.82	2.82	0.68	3.18	0.01	1.10	0.80	3.38	0.44	2.72	0.026
8	0.60	2.81	0.63	3.10	0.35	0.87	0.90	3.18	0.53	2.60	0.023
9	0.56	3.70	0.76	2.17	0.19	0.84	1.03	3.11	0.39	2.77	0.003
10	0.50	2.64	0.63	1.79	0.27	0.71	0.70	2.91	0.44	1.85	0.007
11	0.48	2.41	1.44	1.69	0.27	1.14	0.91	2.69	0.16	1.84	0.011
12	0.51	2.40	0.94	2.02	0.26	1.03	0.87	2.80	0.63	1.39	-0.037
13	0.63	2.42	0.98	2.69	0.01	0.97	0.99	2.49	0.36	1.77	-0.003
14	0.52	2.44	0.95	1.35	0.19	1.00	0.96	2.59	0.26	1.37	-0.008
15	0.74	2.43	0.98	2.36	0.07	1.09	0.82	2.67	0.28	1.69	0.000
16	0.57	2.53	1.33	1.61	0.24	0.74	1.27	2.89	0.60	1.39	0.111
17	0.63	2.80	1.42	1.26	0.30	1.13	1.30	2.68	0.26	1.53	-0.094
18	0.84	3.04	1.48	2.39	0.51	0.88	1.11	2.83	0.51	1.27	0.054
19	0.81	3.09	1.70	1.64	0.21	0.97	1.33	3.32	0.35	1.46	-0.029
20	0.98	3.21	1.16	2.10	0.14	0.85	0.92	3.34	0.43	1.54	-0.009
21	0.82	3.19	1.64	1.85	0.31	0.85	0.93	3.71	0.07	1.53	0.053
22	0.67	2.91	1.39	2.53	0.04	0.88	1.02	3.19	0.55	1.33	0.010
23	0.84	2.90	1.59	2.25	0.12	0.75	1.76	2.90	0.41	1.36	0.060
24	0.72	2.94	1.55	1.77	0.29	1.04	0.79	3.37	0.35	1.29	-0.070
平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.70	2.84	1.00	2.21	0.24	0.96	0.99	3.03	0.38	1.81	0.007
最大值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.98	3.70	1.70	3.36	0.59	1.76	1.76	3.71	0.63	2.77	0.111
最小值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.48	2.40	0.63	1.26	0.01	0.71	0.70	2.49	0.07	1.27	-0.094
吸收效率 I	75%		55%		75%		67%		79%		
本标准	热学-光学校正法和热学-光学衰减法的 TC 系统空白应 $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，热学-光学衰减法的 EC 系统空白在 $\pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内；溶蚀器吸收效率应 $\geq 70\%$ 。										

5.5.6 TC 检出限

在采样口安装颗粒物高效过滤器（性能要求为 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物过滤效率 $\geq 99.9\%$ ），确保接口不漏气，将环境空气中的颗粒物截留，待仪器运行稳定后，对空白滤膜（或纸带）按照与实际监测相同的测量条件，连续测量 n ($n \geq 7$) 次，按公式（3）计算方法检出限。本标准规定热学-光学校正法（采样体积为 0.32 m^3 ）、热学-光学衰减法（采样体积为 1 m^3 ）的 TC 检出限应 $\leq 0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (3)$$

式中：MDL——检出限， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

n ——空白样品的平行测定次数，($n \geq 7$)；

S —— n 次平行测定的标准偏差， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%，当 n 为 7 时， $t_{(n-1,0.99)} = 3.143$ 。本研究对 5 款

设备按照上述方法进行了检出限的测定。根据实验结果可知，5 款设备的 TC 检出限范围为 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，1 款设备的 EC 检出限为 $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。本标准检出限规定如下：热学-光学校正法（采样体积为 0.32 m^3 时）与热学-光学衰减法（采样体积为 1 m^3 时）的 TC 检出限应 $\leq 0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。各型号仪器总碳（蔗糖）的检出限结果见表 5.6 所示。

表 5.6 各型号仪器总碳（蔗糖）的检出限测试结果

测量项目		TC					EC
测量次数	仪器编号	OCEC-S	OCEC-T1	OCEC-T2	OCEC-J	OCEC-M1	
1	系统空白 值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.79	1.00	0.48	0.78	0.19	-0.021
2		0.49	1.20	0.28	0.97	0.55	0.010
3		0.82	0.68	0.01	0.80	0.44	0.026
4		0.60	0.70	0.35	0.90	0.53	0.023
5		0.56	0.76	0.19	1.00	0.39	0.003
6		0.50	0.69	0.27	0.70	0.44	0.007
7		0.48	1.40	0.27	0.91	0.16	0.011
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.14	0.29	0.14	0.11	0.15	0.015
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.4	0.9	0.5	0.3	0.5	0.05
最大方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.9					0.05

5.5.7 校准曲线

根据国家大气颗粒物组分监测网秋冬季重污染阶段碳组分统计得到，TC 最高浓度为 $116 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、OC 最高浓度为 $73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、EC 最高浓度为 $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，因此校准曲线最高浓度至少应设置成 $42.06 \mu\text{g}$ ，对应环境空气 TC 浓度为 $131.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。使用葡萄糖、邻苯二甲酸氢钾（KHP）、乙二胺四乙酸（EDTA）有机碳外标溶液绘制热学-光学校正法的校准曲线，浓度点设置如表 5.7。为更全面评估更宽浓度范围的校准曲线，使用蔗糖标准溶液配制了更宽浓度范围，设定 7 个校准曲线浓度点，TC 最高浓度为 $63.09 \mu\text{g}$ ，记录测试结果，绘制校准曲线，计算 r 值，浓度点设置如表 5.8。

热学-光学校正法校准曲线绘制方法：待测仪器运行稳定后，向样品管内放入竖直空白滤膜，在样品管口放置一张水平空白滤膜，再将空白滤膜及仪器内的含碳物质烧出。向水平滤膜上依次加入不同浓度的外标溶液，进行测定，记录仪器输出的 TC 含碳量 X_{ij} ，每个浓度点重复测定 3 次。

表 5.7 热学-光学校正法葡萄糖、KHP、EDTA 等溶液校准曲线浓度点

校准曲线浓度点	1	2	3	4	5	6
含碳量 (μg)	0.00	2.62	5.26	10.52	21.03	42.06

表 5.8 热学-光学校正法蔗糖溶液校准曲线浓度点

校准曲线浓度点	1	2	3	4	5	6	7
含碳量 (μg)	0.00	2.10	5.26	10.52	21.03	42.06	63.09

热学-光学衰减法校准曲线绘制方法：将不同浓度的标准膜放入仪器反应炉，进行零采样分析，记录仪器输出的 TC 含碳量 X_{ij} ，每个浓度点重复 3 次。浓度点设置如表 5.9。

表 5.9 热学-光学衰减法蔗糖溶液校准曲线浓度点

校准曲线浓度点	1	2	3	4	5	6	7
含碳量 (μg)	0.00	2.63	5.92	10.52	17.93	31.88	63.76

取外标（标准溶液或标准膜）理论含碳量 R_i 与 3 次实测值的平均值 X_i 组成一组数据对，将外标理论含碳量与仪器实测值进行线性回归，以外标理论含碳量为横轴，仪器输出的 TC 含碳量为纵轴，按式（4）、（5）、（6）、（7）计算回归曲线的斜率 k ，按式（8）计算回归曲线的截距 b ，按式（9）计算回归曲线的相关系数 r 。

$$X_i = \frac{\sum_{j=1}^3 X_{ij}}{3} \quad (4)$$

式中： X_i ——第 i 组外标平行测试 3 次仪器输出 TC 含碳量平均值， μg ；

X_{ij} ——第 i 组外标第 j 次平行测试仪器输出 TC 含碳量值， μg ；

i ——不同含碳量外标的序号，（ $i=1\sim n$ ）；

j ——同种含碳量外标平行测试序号，（ $j=1\sim 3$ ）。

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (5)$$

式中： $\bar{X}$ —— n 组外标仪器输出 TC 含碳量平均值， μg ；

X_i ——第 i 组外标平行测试 3 次仪器输出 TC 含碳量平均值， μg ；

n ——外标样品个数，（ $n \geq 6$ ）；

i ——不同含碳量外标的序号，（ $i=1\sim n$ ）。

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n} \quad (6)$$

式中： $\bar{R}$ —— n 组外标理论含碳量平均值， μg ；

R_i ——第 i 组外标理论含碳量， μg ；

n ——外标样品个数，（ $n \geq 6$ ）；

i ——不同含碳量外标的序号，（ $i=1\sim n$ ）。

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R}) \times (X_i - \bar{X})}{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2} \quad (7)$$

式中： k ——回归曲线斜率；

R_i ——第*i*组外标理论含碳量， μg ；

$\bar{R}$ ——*n*组外标理论含碳量平均值， μg ；

X_i ——第*i*组外标平行测试3次仪器输出TC含碳量平均值， μg ；

$\bar{X}$ ——*n*组外标仪器输出TC含碳量平均值， μg ；

n——外标样品个数，（ $n \geq 6$ ）；

i——不同含碳量外标的序号，（ $i=1 \sim n$ ）。

$$b = \bar{X} - k \times \bar{R} \quad (8)$$

式中： b ——回归曲线截距， μg ；

$\bar{X}$ ——*n*组外标仪器输出TC含碳量平均值， μg ；

k ——回归曲线斜率；

$\bar{R}$ ——*n*组外标理论含碳量平均值， μg 。

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R}) \times (X_i - \bar{X})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2 \times \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (9)$$

式中： r ——回归曲线相关系数；

R_i ——第*i*组外标理论含碳量， μg ；

$\bar{R}$ ——*n*组外标理论含碳量平均值， μg ；

$\bar{X}$ ——*n*组外标仪器输出TC含碳量平均值， μg ；

X_i ——第*i*组外标平行测试3次仪器输出TC含碳量平均值， μg ；

i——不同含碳量外标的序号，（ $i=1 \sim n$ ）。

表 5.10 热学-光学校正法校准曲线（蔗糖）方程及相关系数

仪器 编号	校准曲线浓度点	1	2	3	4	5	6	7
理论值（ μg ）		0.00	2.10	5.26	10.52	21.03	42.06	63.09
OCEC- S	#1	实测值 （ μg ）	0.2807	2.8940	6.0109	11.4886	22.3035	43.8821
		曲线方程	$y=1.0307x+0.5646$					
		相关系数	1.0000					
	#2	实测值 （ μg ）	0.0956	2.5981	5.7363	11.3012	22.1238	43.7910
		曲线方程	$y=1.0352x+0.305$					
		相关系数	1.0000					
OCEC- T	#1	实测值 （ μg ）	0.1169	2.4444	5.7149	11.1294	21.4843	41.9539
		曲线方程	$y=0.9824x+0.5117$					
		相关系数	0.9999					
	#2	实测值 （ μg ）	0.1104	2.3393	5.6789	11.1264	21.2650	41.2443
		曲线方程	$y=0.9827x+0.3978$					
		相关系数	0.9999					
OCEC- J	#1	实测值 （ μg ）	0.1443	1.6071	6.0729	9.9143	21.4886	42.8843
								63.3086

仪器 编号	校准曲线浓度点		1	2	3	4	5	6	7
OCEC- A	#1	曲线方程	y=1.008x+0.0303						
		相关系数	0.9998						
		实测值 (μg)	0.0229	2.2243	5.2186	10.4314	21.1100	42.4271	61.0914
	#2	曲线方程	y=0.9768x+0.2597						
		相关系数	0.9997						
		实测值 (μg)	0.0300	2.2914	5.2343	10.5857	21.1543	41.8929	65.4571

表 5.11 热学-光学校正法总碳（葡萄糖、KHP、EDTA 等）校准曲线方程及相关系数

外标	仪器编号		校准曲线方程	相关系数
葡萄糖	OCEC-S	#1	$y=0.9901x+0.5776$	0.9999
		#2	$y=0.9924x+0.3674$	0.9999
	OCEC-T	#1	$y=1.0047x+0.3688$	0.9998
		#2	$y=1.0025x+0.046$	1.0000
	OCEC-J	#1	$y=0.9895x+0.1766$	0.9997
	OCEC-A	#1	$y=0.9745x+0.1207$	1.0000
#2		$y=1.0008x+0.0448$	0.9999	
邻苯二甲酸氢钾	OCEC-S	#1	$y=0.9413x+0.8448$	0.9996
		#2	$y=0.9435x+0.6573$	0.9996
	OCEC-T	#1	$y=0.9959x+0.4195$	0.9999
		#2	$y=1.0347x-0.0719$	0.9997
	OCEC-J	#1	$y=1.0236x-0.3551$	0.9995
		OCEC-A	#1	$y=0.9919x+0.1026$
#2	$y=0.8702x+3.6398$		0.9777	
乙二胺四乙酸	OCEC-S	#1	$y=0.955x+0.9551$	0.9996
		#2	$y=0.9576x+0.7396$	0.9997
	OCEC-T	#1	$y=1.0702x+0.5896$	0.9994
		#2	$y=1.0269x+0.3661$	0.9996
	OCEC-J	#1	$y=1.0109x+0.4663$	0.9994
	OCEC-A	#1	$y=0.9975x+0.1072$	0.9999
#2		$y=1.0028+0.0919$	0.9999	
碳酸钠	OCEC-S	#1	$y=0.992x+0.6381$	0.9998
		#2	$y=0.994x+0.4407$	0.9998
	OCEC-T	#1	$y=0.9671x+0.6238$	0.9998
		#2	$y=1.0191x+0.1516$	0.9999
	OCEC-J	#1	/	/
	OCEC-A	#1	$y=1.0255x-0.1748$	0.9998
#2		$y=1.0238+0.0266$	0.9999	
注：“/”为未开展相关测试。				

表 5.12 热学-光学衰减法总碳校准曲线方程及相关系数

仪器编号	校准曲线浓度点	1	2	3	4	5	6	7
理论值 (μg)		0	2.63	5.92	10.52	17.93	31.88	63.76
OCEC-M	#1	实测值 (μg)	0.0245	2.7540	6.2384	10.7786	16.0277	30.1525
		曲线方程	$y=0.971x-0.0532$					
		相关系数	0.9994					

	#2	实测值 (μg)	0.0292	2.8069	6.1190	10.8714	16.4403	30.8654	64.5968
		曲线方程	$y=1.0056x-0.2354$						
		相关系数	0.9994						

表 5.10 为热学-光学校正法各型号仪器用蔗糖溶液绘制校准曲线的测试结果，由实验结果可知，各型号仪器总碳的校准曲线斜率 k 介于 0.9768~1.0352 之间，均在 (1 ± 0.05) 范围内；相关系数 r 介于 0.9997~1.0000 之间，相关系数 $r\geq 0.999$ ；截距 b 介于 -0.1957~0.5646 之间，均在 ± 1 范围内。葡萄糖、邻苯二甲酸氢钾（KHP）、乙二胺四乙酸（EDTA）等其它有机碳外标溶液的校准曲线浓度点设置如表 5.11。但考虑到乙二胺四乙酸（EDTA）是弱酸，邻苯二甲酸氢钾（KHP）水解呈酸性，长期使用作为标准溶液会导致滤膜脆化，容易破损，碳酸钠对测定结果有干扰均不适合作为标准物质。

表 5.12 为热学-光学衰减法仪器 OCEC-M 用标准膜绘制校准曲线的实验结果，总碳校准曲线的斜率为 0.971 和 1.0056，在 (1 ± 0.05) 范围内；相关系数 r 均为 0.9994， $r\geq 0.999$ ；截距分别为 -0.0532 和 -0.2354，均在 ± 1 范围内。

本标准要求蔗糖标准溶液绘制的校准曲线应满足：校准曲线至少含 6 个校准点（包括零浓度），校准曲线线性相关系数 r 应 ≥ 0.995 。标准膜绘制的校准曲线线性相关系数 r 应 ≥ 0.995 。

5.5.8 精密度

热学-光学校正法的精密度测试方法为选取含碳量高、中、低三个浓度点，每个浓度点重复测量不少于 6 次，记录测试结果，按照公式（10）计算 RSD 值，统计得到最终的精密度要求范围。本标准测试实验低浓度含碳量选取 2.103 μg ，中浓度选取 10.515 μg ，高浓度选取 21.03 μg ，结果见表 5.13 和表 5.14。可见，2.103 μg 、10.515 μg 、21.03 μg 蔗糖标准溶液测定的最大 RSD 分别为 5.0%、3.7%、3.4%。本标准规定 TC 精密度应 $\leq 5\%$ 。

$$\text{RSD} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_{a,i} - \overline{m}_a)^2}{n-1}}}{\overline{m}_a} \times 100\% \quad (10)$$

式中：RSD——相对标准偏差，%；

$m_{a,i}$ ——第 i 次标准样品实测值， μg ；

$\overline{m}_a$ ——标准样品 n 次测量的平均值， μg ；

n ——测量次数，（ $n\geq 6$ ）。

葡萄糖、邻苯二甲酸氢钾（KHP）、乙二胺四乙酸（EDTA）、碳酸钠等标准物质，总碳在低、中、高三个浓度点（2.625 μg 、10.515 μg 、21.03 μg ）的精密度实验结果汇总如表 5.15，除 EDTA 的低浓度点、中浓度点外，其余均能满足精密度 $\leq 5\%$ 。

表 5.13 热学-光学校正法总碳（蔗糖）精密度测试结果

仪器编号	测量次数	浓度 1	浓度 2	浓度 3	仪器编号	测量次数	浓度 1	浓度 2	浓度 3
理论值 (μg)		2.103	10.515	21.030	理论值 (μg)		2.103	10.515	21.030
OCEC-S#1	1	2.9006	11.3108	21.6227	OCEC-S#2	1	2.6240	11.0986	21.4642
	2	2.8530	11.3281	22.4437		2	2.6071	11.1789	22.2754
	3	2.8034	11.4921	23.8296		3	2.4943	11.2661	23.6336
	4	2.8565	11.5454	21.6142		4	2.5527	11.4581	21.4308
	5	2.9305	11.8462	21.9875		5	2.5887	11.6227	21.7982
	6	2.8663	11.4247	22.5599		6	2.6244	11.2369	22.3871
	7	3.0475	11.4730	22.0666		7	2.6956	11.2474	21.8772
	测量均值 (μg)	2.8940	11.4886	22.3035		测量均值 (μg)	2.5981	11.3012	22.1238
	SD (μg)	0.079	0.18	0.76		SD (μg)	0.063	0.18	0.76
	RSD (%)	2.7	1.6	3.4		RSD (%)	2.4	1.6	3.4
OCEC-T#1	1	2.348	11.005	20.838	OCEC-T#2	1	2.472	11.090	21.558
	2	2.554	10.963	21.467		2	2.498	10.452	20.571
	3	2.598	11.388	21.250		3	2.591	10.797	21.468
	4	2.386	10.737	21.662		4	2.456	11.121	22.052
	5	2.368	11.165	21.973		5	2.319	11.664	21.997
	6	2.391	11.635	21.551		6	2.347	11.319	20.678
	7	2.566	11.013	21.649		7	2.292	11.442	20.531
	测量均值 (μg)	2.459	11.129	21.484		测量均值 (μg)	2.425	11.126	21.265
	SD (μg)	0.11	0.30	0.36		SD (μg)	0.11	0.41	0.66
	RSD (%)	4.5	2.7	1.7		RSD (%)	4.5	3.7	3.1
OCEC-J	1	1.70	9.82	22.63	/	/	/	/	/
	2	1.68	9.53	20.95		/	/	/	/
	3	1.52	10.03	21.29		/	/	/	/
	4	1.58	10.10	21.91		/	/	/	/
	5	1.62	10.07	21.13		/	/	/	/
	6	1.54	9.77	20.53		/	/	/	/
	7	1.61	10.08	21.98		/	/	/	/
	测量均值 (μg)	1.61	9.91	21.49		/	/	/	/
	SD (μg)	0.067	0.21	0.72		/	/	/	/
	RSD (%)	4.2	2.1	3.4		/	/	/	/
OCEC-A#1	1	2.29	10.13	21.95	OCEC-A#2	1	2.42	11.01	20.44
	2	2.37	10.94	21.28		2	2.30	10.40	20.42
	3	2.24	10.23	20.57		3	2.38	10.33	20.94
	4	2.11	10.92	21.30		4	2.21	10.73	21.13
	5	2.07	10.26	20.68		5	2.19	10.43	21.45
	6	2.19	10.29	20.64		6	2.19	10.45	21.94
	7	2.30	10.25	21.35		7	2.35	10.75	21.76
	测量均值 (μg)	2.22	10.43	21.11		测量均值 (μg)	2.29	10.59	21.15
	SD (μg)	0.11	0.34	0.50		SD (μg)	0.10	0.25	0.60
	RSD (%)	5.0	3.3	2.4		RSD (%)	4.4	2.4	2.8

仪器编号	测量次数	浓度 1	浓度 2	浓度 3	仪器编号	测量次数	浓度 1	浓度 2	浓度 3
最大 RSD 值 (%)		5.0	3.7	3.4	/	/	/	/	/

表 5.14 热学-光学校正法总碳精密度（蔗糖）汇总

理论值 (μg)	浓度 1	浓度 2	浓度 3	方法的 RSD (%)
	2.625	10.515	21.030	
TC 精密度范围 (%)	2.4~5.0	1.6~3.7	1.7~3.4	5

表 5.15 热学-光学校正法总碳精密度实验结果

外标	仪器编号		理论值 (μg)	2.625	10.515	21.030
葡萄糖	OCEC-S	#1	RSD (%)	3.4	2.3	1.9
		#2		3.5	2.1	2.0
	OCEC-T	#1		4.4	1.4	1.4
		#2		4.2	2.6	4.0
	OCEC-J	#1		2.8	1.5	3.0
		#1		4.7	2.5	3.0
	OCEC-A	#1		2.1	2.0	1.9
		#2		3.5	2.9	3.0
邻苯二甲酸氢钾	OCEC-S	#1		2.6	3.1	3.1
		#2		4.3	2.7	1.5
	OCEC-T	#1		3.8	2.8	2.0
		#2		2.8	1.5	3.0
	OCEC-J	#1		/	3.2	2.5
		#1		/	1.7	3.0
	OCEC-A	#1		6.0	2.4	1.3
		#2		6.7	1.7	1.3
乙二胺四乙酸	OCEC-S	#1		7.9	6.4	3.9
		#2		8.1	2.6	4.2
	OCEC-T	#1		6.0	5.3	2.7
		#1		3.1	2.2	2.8
	OCEC-J	#1		4.8	3.1	1.6
		#2		4.8	3.4	3.5
	OCEC-A	#1		4.5	3.6	3.5
		#2		4.2	2.3	3.6
碳酸钠	OCEC-S	#1		4.9	3.3	4.5
		#2		/	/	/
	OCEC-T	#1		4.5	3.5	4.2
		#2		4.0	3.2	2.1
	OCEC-J	#1				
		#2				
	OCEC-A	#1				
		#2				

注：“/”为未开展相关测试。

基于热学-光学衰减法的精密度测试方法，对两台 OCEC-M 分别测量 6 个不同浓度的标准膜，每个浓度重复测量 7 次，记录测量结果，计算 RSD 值，统计得到最终的精密度范围，结果如表 5.16，精密度均小于 5%，本标准要求 TC 精密度应≤5%。

表 5.16 热学-光学衰减法总碳精密度测试结果

仪器编号	测量浓度	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6
	理论值 (μg)	2.63	5.92	10.52	17.93	31.88	63.76
OCEC-M#1	1	2.92	6.05	11.17	16.10	29.62	65.81
	2	2.86	6.17	10.97	15.91	29.54	64.22
	3	2.80	5.92	11.23	15.62	30.18	57.51
	4	2.79	5.93	10.60	16.31	28.90	61.56

	5	2.53	6.57	9.97	16.18	30.31	63.00
	6	2.77	6.50	10.92	15.96	31.28	62.97
	7	2.69	5.84	10.60	16.10	31.24	62.02
	测量均值 (μg)	2.77	6.14	10.78	16.03	30.15	62.44
	SD (μg)	0.13	0.29	0.43	0.22	0.89	2.6
	RSD (%)	4.7	4.7	4.0	1.4	3.0	4.2
OCEC-M#2	1	2.93	6.35	11.05	15.98	29.39	64.75
	2	2.84	5.79	11.29	16.14	31.12	67.03
	3	2.82	6.20	10.67	16.40	31.89	66.27
	4	2.80	6.01	10.70	17.06	30.19	63.72
	5	2.63	6.07	10.93	15.39	31.60	63.63
	6	2.94	6.51	10.64	16.92	30.48	63.91
	7	2.69	5.91	10.82	17.19	31.38	62.87
	测量均值 (μg)	2.81	6.12	10.87	16.44	30.86	64.60
	SD (μg)	0.11	0.25	0.24	0.66	0.89	1.5
	RSD (%)	3.9	4.1	2.2	4.0	2.9	2.3
最大 RSD (%)		4.7	4.7	4.0	4.0	3.0	4.2

5.5.9 正确度

热学-光学校正法正确度测试方法：用蔗糖溶液标准样品选取低、中、高三个浓度，对较低浓度的 5.2575 μg，中浓度的 10.515 μg，高浓度的 21.03 μg，按照公式（11）计算正确度，结果见表 5.17。中浓度和高浓度的正确度在±10%范围内，低浓度的正确度在±15%范围内。本标准规定至少配制 6 组含碳量为 10 μg 的标准样品，按照样品测试流程进行测试，RE 值应在±10%范围内。

$$RE = \frac{\overline{m_a} - m}{m} \times 100\% \quad (11)$$

式中：RE——相对误差，%；

$\overline{m_a}$ ——标准样品 n 次 ($n \geq 6$) 测量的平均值，μg；

m ——标准样品理论浓度值，μg。

热学-光学校正法用标准溶液葡萄糖、邻苯二甲酸氢钾（KHP）、乙二胺四乙酸（EDTA）、碳酸钠，分别在 2.625 μg、10.515 μg 和 21.03 μg 三个低、中、高浓度点测试正确度。正确度实验结果汇总如表 5.18，中浓度和高浓度除 EDTA 标准溶液外，其余标准溶液的正确度在±10%范围内。低浓度葡萄糖、邻苯二甲酸氢钾（KHP）、乙二胺四乙酸（EDTA）、碳酸钠准确度测试结果均较差，正确度在±41%间，表明几类标准溶液在低浓度的稳定性难以控制，因此，葡萄糖、邻苯二甲酸氢钾（KHP）、碳酸钠不适合作为标准溶液。

表 5.17 蔗糖溶液标准样品正确度测试结果

仪器编号		理论值 (μg)	实测值 1	实测值 2	实测值 3	实测值 4	实测值 5	实测值 6	实测值 7	实测均值 (μg)	正确度 (%)
OCEC-S	#1	5.2575	6.18	5.90	5.96	5.80	6.05	5.89	6.28	6.01	14
		10.515	11.31	11.33	11.49	11.55	11.85	11.42	11.47	11.49	9.3
		21.03	21.62	22.44	23.83	21.61	21.99	22.56	22.07	22.30	6.0
	#2	5.2575	5.69	5.59	5.74	5.55	5.81	5.66	6.11	5.74	9.2
		10.515	11.10	11.18	11.27	11.46	11.62	11.24	11.25	11.30	7.5
		21.03	21.46	22.28	23.63	21.43	21.80	22.39	21.88	22.12	5.2

仪器编号		理论值 (μg)	实测值 1	实测值 2	实测值 3	实测值 4	实测值 5	实测值 6	实测值 7	实测均值 (μg)	正确度 (%)
OCEC-T	#1	5.2575	5.92	5.73	5.77	5.74	5.77	5.52	5.57	5.72	8.8
		10.515	11.01	10.96	11.39	10.74	11.17	11.64	11.01	11.13	5.9
		21.03	20.84	21.47	21.25	21.66	21.97	21.55	21.65	21.48	2.1
	#2	5.2575	5.46	5.45	5.46	6.16	5.68	5.66	5.88	5.68	8.0
		10.515	11.09	10.45	10.80	11.12	11.66	11.32	11.44	11.13	5.9
		21.03	21.56	20.57	21.47	22.05	22.00	20.68	20.53	21.27	1.1
OCEC-J	#1	5.2575	6.17	5.90	6.21	6.18	5.96	6.00	6.09	6.07	15
		10.515	9.82	9.53	10.03	10.10	10.07	9.77	10.08	9.91	-5.8
		21.03	22.63	20.95	21.29	21.91	21.13	20.53	21.98	21.49	2.2
OCEC-A	#1	5.2575	5.31	5.18	5.22	5.00	5.27	5.50	5.05	5.22	-0.71
		10.515	10.13	10.94	10.23	10.92	10.26	10.29	10.25	10.43	-0.81
		21.03	21.95	21.28	20.57	21.30	20.68	20.64	21.35	21.11	0.38
	#2	5.2575	5.07	5.15	5.47	5.32	5.01	5.24	5.38	5.23	-0.52
		10.515	11.01	10.40	10.33	10.73	10.43	10.45	10.75	10.59	0.71
		21.03	20.44	20.42	20.94	21.13	21.45	21.94	21.76	21.15	0.57

表 5.18 热学-光学衰减法不同类型标准溶液正确度测试结果

仪器编号		理论值 (μg)	葡萄糖	邻苯二甲酸氢钾	乙二胺四乙酸	碳酸钠
			正确度（%）			
OCEC-S	#1	2.625	25	22	36	34
		10.515	5.0	5.3	5.3	7.6
		21.03	2.5	0.58	1.6	0.15
	#2	2.625	17	13	26	28
		10.515	3.4	4.0	3.3	5.6
		21.03	1.6	-0.15	0.84	-0.58
OCEC-T	#1	2.625	6.8	31	40	22
		10.515	5.6	4.4	5.5	4.8
		21.03	4.6	1.3	12	1.2
	#2	2.625	0.46	9.3	41	6.7
		10.515	-0.30	-0.32	-0.35	-0.47
		21.03	-0.01	-0.21	3.3	3.7
OCEC-J	#1	2.625	-19	-19	32	/
		10.515	6.3	6.3	-3.5	/
		21.03	0.58	0.58	5.8	/
OCEC-A	#1	2.625	1.7	/	1.1	1.1
		10.515	-0.1	-1.1	0.43	0.43
		21.03	-1.5	1.9	2.5	2.5
	#2	2.625	-2.8	/	0.30	0.74
		10.515	1.5	2.7	0.13	2.8
		21.03	1.7	-0.62	2.7	3.5
注：“/”为未开展相关测试。						

基于热学-光学衰减法，按照公式（11）计算正确度，采用两台 OCEC-M 分别测量 6 个不同浓度的标准膜，每个浓度重复测量 7 次的测量结果，统计得到的正确度如表 5.19，正确度在-11%~6.7%范围内。本标准规定正确度应在 $\pm 10\%$ 范围内。

表 5.19 热学-光学衰减法正确度测试结果

标准膜	标准膜浓度	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6
	理论值 (ng)	2630	5920	10520	17930	31880	63760
OCEC-M#1	1	2919.83	6745.81	11174.23	16099.65	29619.10	65807.92
	2	2864.26	6172.54	10973.36	15907.78	29536.01	64217.14
	3	2803.33	5916.27	11225.17	16623.97	30184.48	57513.89
	4	2791.68	5925.50	10595.53	16312.21	28898.92	61561.19

	5	2534.26	6574.86	9969.02	16184.74	30309.34	62998.06
	6	2770.37	6495.33	10915.47	15960.34	31283.62	62969.81
	7	2594.46	5838.26	10597.56	16104.93	31235.78	62019.14
	测量均值 (ng)	2754.03	6238.37	10778.62	16027.66	30152.46	62441.02
	正确度 (%)	4.7	5.4	2.5	-11	-5.4	-2.1
OCEC-M#2	1	2930.90	6354.94	11048.31	15977.13	29394.83	64754.58
	2	2836.94	5793.58	11289.36	16141.16	31120.80	67027.36
	3	2817.82	6195.33	10673.21	16399.98	31889.42	66266.02
	4	2798.14	6005.20	10699.93	17061.56	30190.85	63719.42
	5	2633.92	6065.14	10929.23	15393.00	31598.00	63628.14
	6	2944.33	6510.56	10638.04	16923.48	30479.39	63911.89
	7	2686.16	5908.58	10821.86	17185.59	31384.28	62869.99
	测量均值 (ng)	2806.89	6119.05	10871.42	16440.27	30865.37	64596.77
	正确度 (%)	6.7	3.4	3.3	-8.3	-3.2	1.3

5.5.10 三峰测试

热学-光学校正法通过三峰测试可检查 MnO_2 氧化效率。热学-光学衰减法无需进行三峰测试。

三峰测试过程中，在无氧、有氧和内标三个阶段分别通入等量的 CH_4 标气，记录 CO_2 峰面积，测试图谱如图 5.7 所示。 MnO_2 氧化效率正常的情况下，三个阶段 CO_2 峰面积应较为一致。重复测试不少于 6 次，记录测试结果，按公式（12）计算每次测试中三个阶段的 CO_2 峰面积相对标准偏差，结果见表 5.20，三个阶段 CO_2 峰面积相对标准偏差在 0.50%~4.77% 范围内。本标准规定热学-光学校正法在无氧、有氧和内标三个阶段分别通入等量的 CH_4 标气，记录 CO_2 峰面积，三个阶段 CO_2 峰面积相对标准偏差应 $\leq 5\%$ 。

$$\text{RSD}' = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 (A_i - \bar{A})^2}{2}}}{\bar{A}} \times 100\% \quad (12)$$

式中：RSD'——三个阶段 CO_2 峰面积的相对标准偏差，%；

A_i ——测定中第 i 阶段 CO_2 峰面积的测定值；

$\bar{A}$ ——测定中三个阶段 CO_2 峰面积的平均值；

i ——无氧、有氧、内标三个阶段的编号，（ $i=1, 2, 3$ ）。

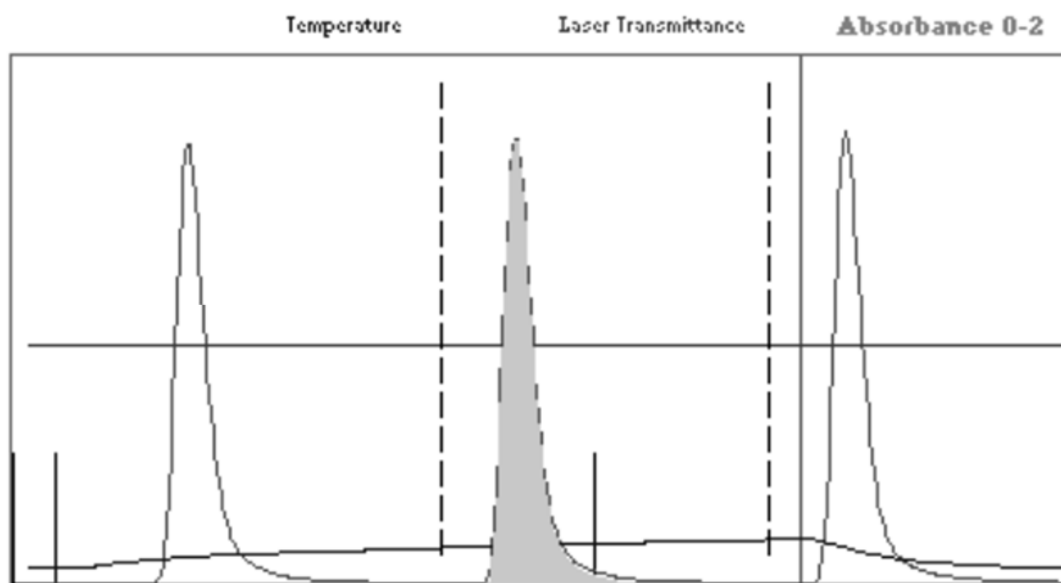


图 5.7 三峰测试图谱示例

表 5.20 线监测仪器三峰测试结果

测定次数	A ₁ (无氧)	A ₂ (有氧)	A ₃ (有氧)	平均值	SD	RSD (%)
1	33615.47	33810.30	34086.80	33837.52	236.84	0.70
2	33928.85	33291.99	34321.80	33847.55	519.70	1.5
3	33389.44	33722.19	33823.20	33644.94	226.96	0.67
4	33462.68	33575.31	34397.90	33811.96	510.55	1.5
5	33622.71	33310.80	34132.40	33688.64	414.75	1.2
6	33439.57	33749.13	33789.50	33659.40	191.45	0.57
7	33467.77	33510.58	34051.00	33676.45	325.08	0.97
8	33745.55	33354.89	34435.70	33845.38	547.28	1.6
9	33412.02	33658.63	33733.80	33601.48	168.33	0.50
10	103402.20	104080.00	111551.00	106344.40	4521.77	4.25
11	60157.52	62075.74	66028.00	62753.75	2993.39	4.77
12	43605.14	43686.08	44513.00	43934.74	502.42	1.14
13	179285.00	185895.00	183080.00	182753.33	3317.09	1.82
14	51157.81	51188.30	50377.20	50907.77	459.74	0.90
RSD 范围 (%)						0.50~4.77
注：因 CO ₂ 峰面积为无量纲，因此 SD 无单位。						

5.5.11 标准物质出峰的稳定性

假设不同的标准物质出峰温度不一样，且在各温度阶梯的占比是恒定的，通过测定标准物质的出峰时间及不同浓度下的占比，可验证仪器在不同温度阶段的稳定性。由于只有 OCEC-S 在线监测仪器可输出不同温度下的碳馏分，因此使用该品牌仪器测量不同含碳量标准溶液的碳馏分占比。分别选取了 KHP、EDTA、Na₂CO₃ 标准物质进行测定，分析结果如图 5.8 至图 5.10 所示，单一物种外标在各温度梯度的占比不稳定，受人为操作的影响较大，若含有外标的滤膜放置位置不同，其解析结果不同。利用标准溶液测试仪器出峰稳定性的可操作性较差，因此本标准不就标准物质出峰的稳定性进行相关规定。

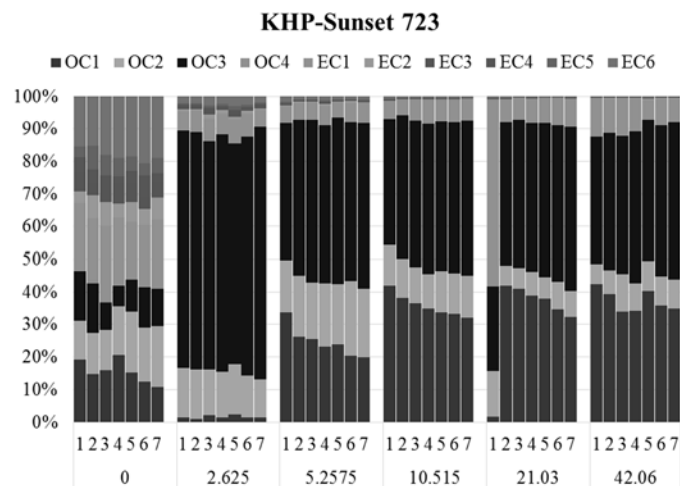


图 5.8 OCEC-S 在线监测仪器不同含碳量邻苯二甲酸氢钾（KHP）的碳馏分占比

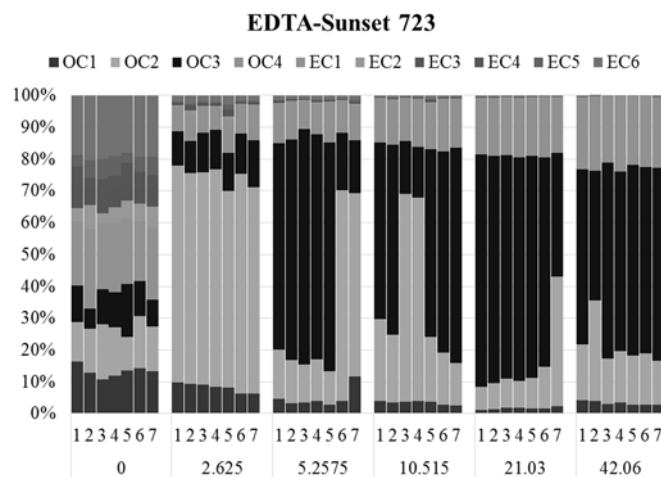


图 5.9 OCEC-S 在线监测仪器不同含碳量乙二胺四乙酸（EDTA）的碳馏分占比

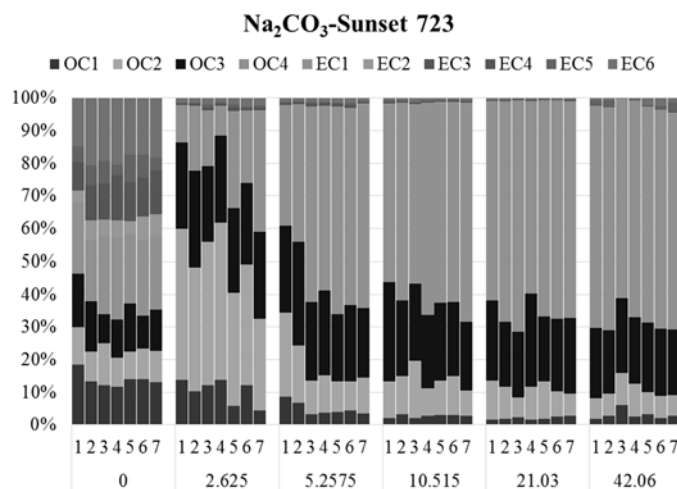


图 5.10 OCEC-S 在线监测仪器不同含碳量碳酸钠（Na₂CO₃）的碳馏分占比

5.5.12 碳酸盐的干扰

颗粒物中以碳酸盐或碳酸氢盐形式存在的碳被称为碳酸盐碳，会对测定结果产生干扰。为评估碳酸盐对热学-光学法测定有机碳、元素碳的干扰，用碳酸钠（熔点为 851 °C）标准溶液作为代表，研究该方法对碳酸盐的热解析能力。将 6 个浓度点（包括零浓度）的碳酸钠标准溶液加入监测仪器，检查并记录仪器响应值。以仪器响应值为纵坐标、外标含碳量为横坐标绘制校准曲线，OCEC-S 连续自动监测仪器测试结果如图 5.11 所示，斜率为 0.992， R^2 大于 0.999。由此可见，碳酸钠可完全被该方法热解析后测定。

通过碳酸钠的图谱（图 5.12）可知，碳酸钠主要在 OC4 阶段被解析出来，也就是碳酸钠主要被当作有机碳，导致有机碳和总碳监测结果偏大。因此若发现本地 OC4 数据明显高，要检查是否有沙尘天、是否有碳酸盐干扰监测结果。值得注意的是，测试几次碳酸钠标准溶液后，石英管内壁放置滤膜的地方会附着一层白色粉末（图 5.13），猜测为碳酸钠热分解后产生的金属氧化物，如出现该现象则需注意碳酸盐的干扰，定期检查石英管是否有金属氧化物等异物附着，若发现石英管有异物附着，需检查监测数据，特别是 OC4 的占比是否高，以判断碳酸盐的干扰。

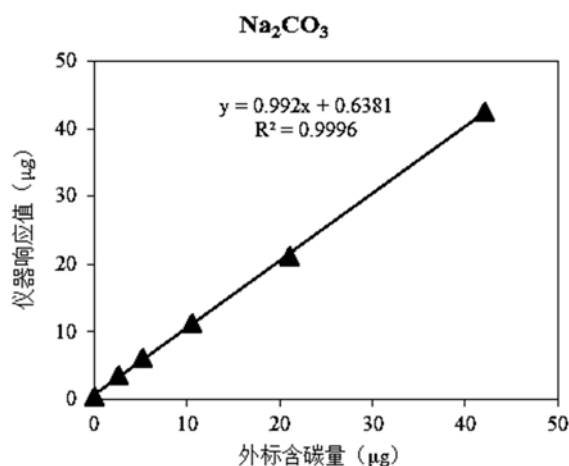


图 5.11 OCEC-S 连续自动监测仪器碳酸钠外标溶液多点线性

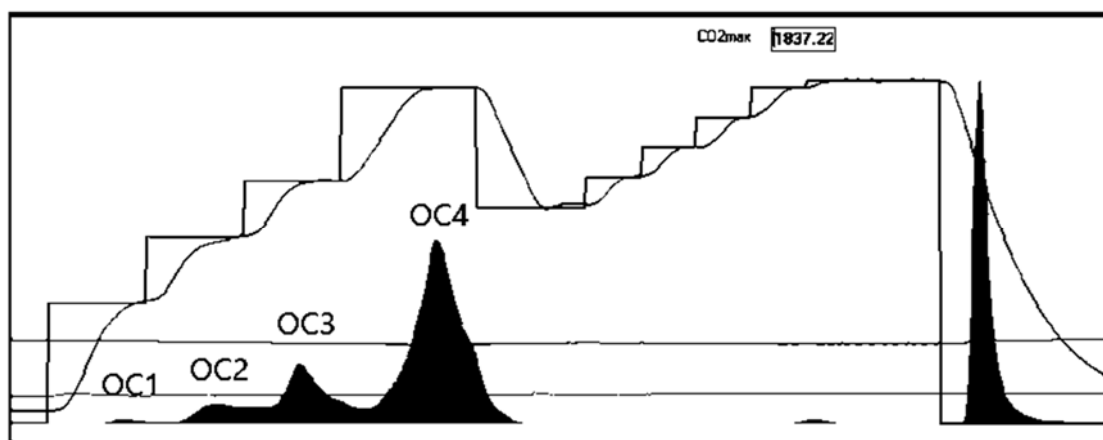


图 5.12 OCEC-S 连续自动监测仪器碳酸钠外标溶液 ($21.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 图谱



图 5.13 碳酸钠外标溶液测试后的石英管

5.5.13 不同仪器实际监测结果比对

5 种品牌型号仪器（OCEC-T、OCEC-S、OCEC-J、OCEC-A、OCEC-M）从 2020 年 4 月底开始在上海淀山湖大气超级站开始实际监测比对，截止到 2020 年 9 月 8 日累计了获得约 2 个多月的监测数据。对仪器平行性、数据可比性进行了研究分析，结果如图 5.14 和表 5.21 所示。

由线性拟合结果可知，不同监测仪器的线性拟合较好，线性相关系数 $r \geq 0.83$ ，本方法在实际应用中表现稳定。

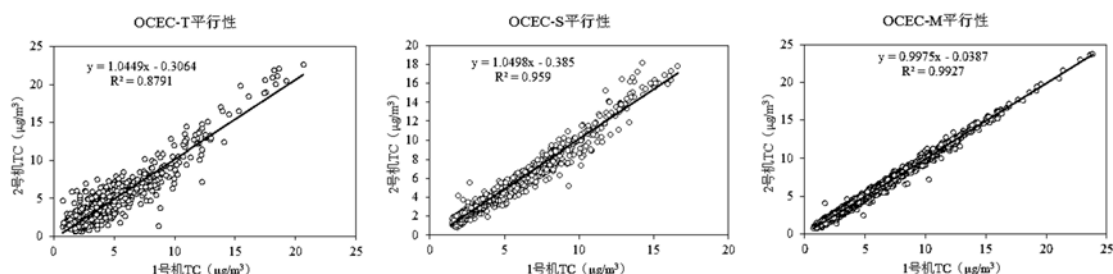


图 5.14 不同品牌仪器的监测数据的相关性

表 5.21 不同仪器间 TC 监测数据线性拟合的 r 值

仪器	OCEC-S#1	OCEC-S#2	OCEC-T#1	OCEC-T#2	OCEC-J	OCEC-A	OCEC-M#1	OCEC-M#2
OCEC-S#1	1.0000	/	/	/	/	/	/	/
OCEC-S#2	0.9896	1.0000	/	/	/	/	/	/
OCEC-T#1	0.9890	0.9896	1.0000	/	/	/	/	/
OCEC-T#2	0.9865	0.9889	0.9683	1.0000	/	/	/	/
OCEC-J	0.8705	0.8329	0.8598	0.8495	1.0000	0.0000	/	/
OCEC-A	0.9838	0.9861	0.8304	0.8376	0.8856	1.0000	/	/
OCEC-M#1	0.9853	0.9689	0.8548	0.8627	0.8553	0.9869	1.0000	/
OCEC-M#2	0.9834	0.9704	0.8575	0.8638	0.8421	0.9862	0.9981	1.0000

5.5.14 自动与手工监测结果比对

2021 年 1-2 月北京同步开展了 OC、EC 组分的手工监测与自动监测，手工监测频次为 1 天/1 次，针对手工及自动监测数据进行相关性分析，结果表明（见图 5.15），OC 的相关性为 $r=0.8701$ ，EC 的相关性为 $r=0.7725$ ，表明手工与自动监测结果有较好的可比性，自动监测数据可以反映有机碳、元素碳的污染变化特征。但因采样时长、测量方法存在差异，两种方法的结果浓度尤其是低浓度时段存在一定差异，属于正常现象。

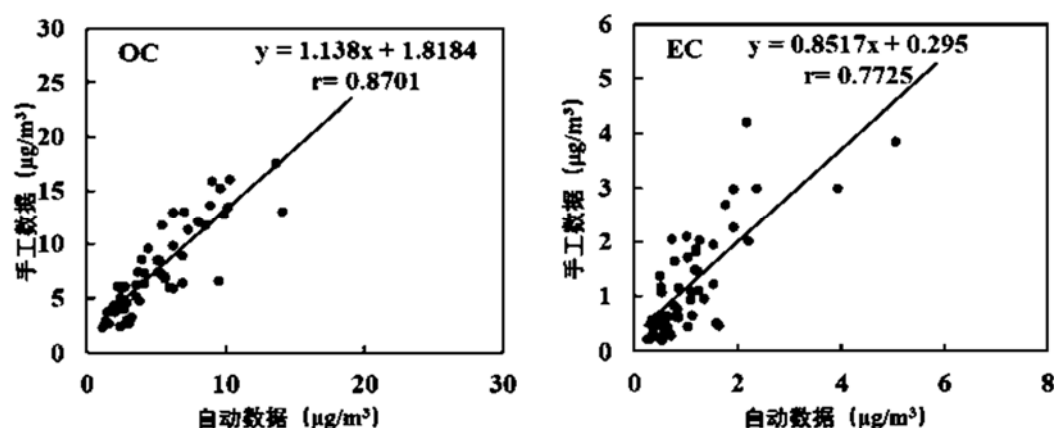


图 5.15 OC、EC 手工、自动监测结果相关性

5.6 安装、调试、试运行与验收

5.6.1 安装

5.6.1.1 监测点位

监测点位应满足《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中的相关要求。

5.6.1.2 监测站房及辅助设施

监测站房及辅助设施应满足《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中的相关要求，并配备冰箱（柜），用于保存标准溶液及标准膜等。站房温度应保持在 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内，相对湿度保持在 80% 以下。

5.6.1.3 监测仪器安装

监测仪器安装应满足《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中的相关要求。并满足以下要求：

- a) 仪器采样入口和站房天花板之间有足够的空间安装溶蚀器、采样管等；
- b) 采样管需加装集水装置；
- c) 采样管需加装集水管（瓶）；
- d) 采样管及溶蚀器要有保温措施，防止出现冷凝水。

5.6.1.4 数据采集和传输

数据采集和传输应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中的相关要求。

5.6.2 调试

环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测在现场安装并正常运行后，在验收前应进行调试，调试完成后性能指标应满足调试检测指标及要求。调试检测可由系统制造者、供应者、用户或受委托的具有检测能力的机构承担。

5.6.2.1 调试检测的一般要求

参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013），调试检测的一般要求如下：

- a) 在现场完成环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测系统安装、调试后投入试运行。
- b) 系统连续运行 168 h 后，进行调试检测。
- c) 如果因系统故障、断电等原因造成调试检测中断，则需要重新进行调试检测。
- d) 调试检测后应编制安装调试报告。

5.6.2.2 调试检测指标和检测方法

调试检测指标和检测方法如下：

- a) 温度测量示值误差
测试方法及要求见 5.5.1。
- b) 大气压测量示值误差
测试方法及要求见 5.5.2。
- c) 采样流量
测试方法及要求见 5.5.3。
- d) 辅助气体流量
测试方法及要求见 5.5.4。
- e) 仪器空白
测试方法及要求见 5.5.5。
- f) 系统空白
测试方法及要求见 5.5.5。
- g) 溶蚀器吸收效率
测试方法及要求见 5.5.5。
- h) TC 检出限
测试方法及要求见 5.5.6。
- i) 校准曲线
测试方法及要求见 5.5.7。

j) 精密度

测试方法及要求见 5.5.8。

k) 正确度

测试方法及要求见 5.5.9。

l) 三峰测试

测试方法及要求见 5.5.10。

m) 反应炉温度偏差

热学-光学校正法反应炉在每个升温阶段实际可达的温度与升温程序设定的温度偏差应在±10%范围内。

5.6.3 试运行

参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中“7 试运行”的相关内容。本标准规定环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测系统试运行至少 30 d；因系统故障等造成运行中断，恢复正常后，继续试运行；试运行结束时，按照公式（13）计算系统数据获取率，数据获取率应≥90%；根据试运行结果，编制试运行报告。

$$R_a = \frac{T_t - T_f}{T_t} \times 100\% \quad (13)$$

式中：R_a——数据获取率，%；

T_t——试运行总小时数，h；

T_f——系统故障小时数，h。

5.6.4 验收

参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）中“8 验收”的相关内容，环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测系统验收的内容包括：性能指标验收、联网验收、相关制度、记录和档案验收等。

5.6.4.1 验收准备与申请

5.6.4.1.1 验收准备

在申请验收前应做好以下准备工作：

- 提供环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测系统的安装调试报告、试运行报告和联网证明。
- 环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测系统已至少连续稳定运行 30 d，出具监测数据报表。
- 提供质量保证和质量控制计划文档。
- 建立完整的环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测系统的技术档案。

5.6.4.1.2 验收申请

环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测系统完成安装、调试及试运行后提出验收申请，经验收单位核准符合验收条件后实施验收。

5.6.4.2 验收内容

5.6.4.2.1 性能指标验收

性能指标验收应满足如下要求：

a) 采样流量

测试方法及要求见 5.5.3。

b) 仪器空白

测试方法及要求见 5.5.5。

c) 精密度

测试方法及要求见 5.5.8。

d) 正确度

测试方法及要求见 5.5.9。

5.6.4.2.2 联网验收

5.6.4.2.3 相关制度、记录和档案验收

相关制度、记录和档案验收应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）的相关要求。

5.6.4.3 验收报告

验收报告应满足《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）的相关要求。

5.7 系统日常运行维护

本标准系统日常运行维护中大部分内容参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中的相关要求。

编制组根据环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测系统自身运行维护特点，在以下方面做出补充和修改：

（1）基本要求

删除了《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中关于仪器报废管理和停运报备管理的相关部分内容、主要技术参数调整需报点位管理主管部门审批的要求以及仪器故障需临时使用备机的要求。删除原因为颗粒物组分监测指标不参与空气质量考核评价，相关监测设备管理由站点所属单位自行决定，不作统一要求。

（2）日常维护要求

a. 监测站房及辅助设备日常巡检

较《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）增加了对工控机时间与北京时间、数据采集时间与平台展示时间应一致的巡检要求，还增加了关于检查钢瓶装置是否牢靠的要求。删除了振荡天平法仪器的相关检查要求，本标准不涉及振荡天平法仪器。

b. 监测仪器日常维护

将《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）对监测仪器的巡检要求合并到本标准“7.2.2 监测仪器日常维护”。

运维内容中采样头和采样管路的清洁、仪器运行状态检查要求参考了《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018），其他维护内容参考了主流型号仪器各自运维要点并结合国家大气颗粒物组分网运行维护经验，进而提炼出的具有普适性的监测仪器日常维护要求。

（3）故障检修

将《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中的“对于不能在现场完成故障检修的仪器，应送至系统支持实验室进行检查和维修，并及时采用备用仪器开展监测。”改为“对于不能在现场完成故障检修的仪器，应及时送修”，原因为颗粒物组分监测不设置专门的支持实验室，也不强制要求配备备机。

不同型号环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测仪器常见问题及解决方法见下表 5.22～表 5.26：

表 5.22 OCEC-S 监测仪器常见问题及解决方法

序号	常见问题	解决方法
1	启动软件提示找不到仪器	1. 确认仪器电源是否打开； 2. 检查仪器和电脑间的串口通信。
2	仪器启动分析时，提示压力过低	1. 检查气瓶压力； 2. 检查仪器内是否有泄漏现象； 3. 检查石英炉是否破裂； 4. 进行 auto zero flow 操作； 5. 进行辅助气体流量校准。
3	点击开始分析，软件不采样	1. 确认软件是否卡死； 2. 软件设定到整点才开始采样。
4	分析时，前炉不升温	1. 确认加热电源是否打开； 2. 停机检查前炉丝的电阻，如为无穷大则表明炉丝烧断，需更换新炉丝。
5	分析时提示辅助气体流量偏低	1. 确认气瓶气体是否用尽； 2. 检查对应电磁阀是否故障。
6	分析时提示激光过低	1. 查看激光发射器工作是否正常； 2. 检查激光接收器信号线接触情况； 3. 检查激光罩是否安装就位； 4. 确认主板是否有烧毁迹象。
7	分析时提示激光过高	1. 确认是否已放置石英滤膜； 2. 确认石英滤膜是否被吹破或吹倒。
8	换膜后经常第一个小时数据偏高	1. 换膜后没进行清炉操作； 2. 检查当时数据中的甲烷峰是否正常。
9	OC、EC 数值较低	1. 确认采样泵是否正常运行； 2. 确认采样膜是否被吹破或吹倒；

序号	常见问题	解决方法
		3. 确认内标甲烷峰面积是否正常。
10	OC、EC 数值较大	1. 确认甲烷峰面积是否正常； 2. 确认切割器是否定期清理； 3. 确认采样管路是否受到污染。
11	每天个别小时缺少数据	1. 确认电脑上是否有原始数据； 2. 确认采样时间设置是否合理。
12	前炉或后炉温度显示-1000 ℃	1. 检查前、后炉热电偶与主板连接情况； 2. 确认前、后炉热电偶是否故障。
13	仪器零点的空白值大于 0.3 μg	确认仪器是否存在泄漏。
14	石英管、切割器清洗剂的要求	1. 不建议用含碳的溶剂清洗； 2. 如使用含碳的溶剂清洗，需延长放置时间，使溶剂完全挥发干净。
15	采样流量的要求	PM _{2.5} 切割器，仪器设定采样流量 8 L/min，如需更换其它切割器，可修改对应的采样流量。

表 5.23 OCEC-T 型监测仪器常见问题及解决方法

序号	常见问题	解决方法
1	数据波动较大	1. 检查腔体是否漏气； 2. 检查采样管是否有颗粒物挂壁； 3. 检查切割器是否清洗； 4. 检查 NDIR 检测器是否污染。
2	数据为零	1. 检查检测器是否死机和软件失联； 2. 检查曲线 K 值，检查校准曲线。
3	解析炉温度异常	1. 检查外部温压传感器是否故障； 2. 检查供电是否正常； 3. 检查加热丝电阻值是否正常。
4	温度异常	1. 检查热电偶是否故障； 2. 检查加热丝是否烧断。
5	EC 数据高于 OC 数据	1. 检查衬管是否污染； 2. 检查溶蚀器是否需要更换； 3. 检查激光是否同轴。

表 5.24 OCEC-J 型监测仪器常见问题及解决方法

序号	常见问题	解决方法
1	温度报警	1. 检查热电偶，加热丝接线是否异常； 2. 断电测量加热丝两端是否导通。
2	流量异常报警	1. 检查流量传感器，比例阀接线是否异常； 2. 检查气路是否泄漏。
3	气密性不通过	1. 检查激光端是否正确安装拧紧； 2. 检查加热炉两端接头是否正确安装及拧紧。
4	激光异常	1. 检查激光接线是否异常； 2. 检查探测器（反射、透射）接线是否异常。
5	NDIR 通讯异常	1. 检查 NDIR 接线是否正常； 2. 检查通讯方式是否选择正确。
6	甲烷峰异常	1. 检查气体流量是否正常； 2. 检查气路是否泄漏。
7	大气温度传感单元异常	1. 先检查连线，若接线正常，则检查软件通讯方式是否选择正确； 2. 若接线正常，更换温度传感器。

表 5.25 OCEC-M 型监测仪器常见问题及解决方法

TC 监测单元		
序号	常见问题	解决方法
1	泄漏警告	检查腔室并再次进行泄漏测试。
2	滤膜完整性检查失败	停止测量并更换损坏的石英滤膜。
3	外部仪器报错	重新连接外部仪器。
4	分析流量警告	检查分析气管路是否堵塞。
5	样品流量警告	检查采样管路是否堵塞。
6	冷却风扇警告	检查风扇是否堵塞或断开。
7	存储警告	使用存储菜单中的命令删除旧数据行。建议在删除数据行之前备份数据库。
8	电压超时错误	重启仪器。
9	加热器错误	1. 检查加热模块中的加热丝是否断裂或与电源引脚的接触是否松动； 2. 重启仪器。
10	过电流	1. 检查加热模块中测量的电流是否高于极限电流值； 2. 重启仪器。
11	电压设定误差	1. 检查加热模块中设定电压值是否有误； 2. 重启仪器。
12	热电偶温度传感器故障	1. 检查仪器热电偶连接是否正常、热电偶是否损坏； 2. 重启仪器。
13	球阀错误	1. 检查球阀是否正常工作； 2. 重启仪器。
14	数据库异常	检查 CF 存储卡。
15	设置异常	1. 检查数据库中是否有超出设定的数值； 2. 重启仪器。
16	内部通讯异常	1. 检查仪器通讯状态； 2. 重启仪器。
17	二氧化碳错误	1. 检查二氧化碳检测器是否超出工作范围； 2. 维修二氧化碳检测器。
EC 监测单元		
序号	常见问题	解决方法
1	通讯错误	检查控制器通讯线缆。
2	仪器数据异常	检查控制板线缆。
3	存储错误	更新 CF 卡或软件。
4	配置设置错误	从备份的配置文件中恢复配置文件。
5	球阀不动作	检查球阀线缆。
6	光学腔室不动作	1. 检查腔室是否锁止； 2. 腔室拆解维护。
7	泵和流量报错	1. 检查仪器管路； 2. 检查泵状态及维护。
8	仪器自检错误	更新 CF 卡或软件。
9	LED 校准错误	1. 升级仪器固件； 2. 检查 LED 电路板及维护。
10	腔室被锁止	解锁腔室。
11	纸带剩余量过少	更换新纸带（注意修改 Z、C 值）。
12	纸带不前进	检查安装纸带螺母。
13	外部仪器报错	检查外部仪器及连接。
14	CF 卡错误	更新 CF 卡或软件。
15	自动清洁空气测试失败	返厂维修。
16	数据库容量达到极限值	备份数据库旧数据后，删除旧数据。
17	流量验证失败	1. 重新校准流量； 2. 使用正确流量标准验证流量。
18	检漏失败	重新安装光学腔室。
19	稳定性测试失败	1. 检查光学腔室是否清洁； 2. 检查电路板。

TC 监测单元		
序号	常见问题	解决方法
20	清洁空气测试失败	1. 检查光学腔室是否清洁; 2. 检查过滤器; 3. 检查环境温度、湿度。
21	显示流量与设定值不一致	校准流量。
22	采样点重合	1. 修改纸带间隔参数; 2. 纸带传感器校准; 3. 清洁纸带传感器。
23	BC 值波动大	1. 清洁腔室; 2. 增加样品干燥管。
24	参数 K 值不在范围内	1. 清洁腔室; 2. 增加样品干燥管。

表 5.26 OCEC-A 型监测仪器常见问题及解决方法

序号	常见问题	解决方法
1	炉压异常	1. 检查分析气流量是否正常; 2. 重新连接进样密封套件; 3. 判断石英炉是否损坏。
2	甲烷峰异常	1. 检查分析气流量是否正常; 2. 检查炉压是否正常; 3. 尝试重新连接进样密封套件。
3	分析气流量异常	1. 检查气瓶的减压阀是否正常打开; 2. 检查控制面板上三个减压阀是否打开。
4	激光异常	1. 检查滤膜是否正常安装 (两层膜); 2. 检查激光器供电是否正常。
5	仪器不升温	1. 加热开关是否打开; 2. 测量加热丝两端的电阻, 查看是否烧断。

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 基本要求

质量保证和质量控制的主要内容与频次要求如下, 具体可根据仪器实际运行情况进行调整。

5.8.1.1 校准曲线绘制

开展校准曲线检查实验, 于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间, 选取共计 9 个自动站点, 开展 OCEC-100 仪器、Model 4 仪器和 TR20N9 仪器校准曲线的检查实验。每季度对仪器进行曲线校准, 记录校准曲线检查结果, 具体数值见表 5.27~表 5.35。

表 5.27 站点 1 OCEC-100 仪器校准曲线检查表 (每季度)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	相关系数	曲线方程
2019.3.26	浓度值 (μg)	0.000	8.414	16.828	25.242	33.656	42.070	0.9956	$y = 34.077x - 1.9724$
	响应值	0.001	0.371	0.567	0.818	1.018	1.276		
2019.6.22	浓度值 (μg)	0.000	8.414	16.828	25.242	33.656	42.070	0.9998	$y = 33.398x - 0.1617$
	响应值	0.005	0.249	0.510	0.769	1.024	1.251		
2019.9.10	浓度值 (μg)	0.000	8.414	16.828	25.242	33.656	42.070	0.9982	

时间	项目	1	2	3	4	5	6	相关系数	曲线方程
	响应值	0.002	0.299	0.503	0.816	1.004	1.257		$y = 33.715x - 0.7729$
2019.12.6	浓度值 (μg)	0.000	8.414	16.828	25.242	33.656	42.070	0.9985	$y = 34.992x - 1.2258$
	响应值	0.001	0.296	0.548	0.763	0.988	1.221		

表 5.28 站点 2 OCEC-100 仪器校准曲线检查表（每季度）

时间	项目	1	2	3	4	5	6	相关系数	曲线方程
2019.3.26	浓度值 (μg)	0.000	8.414	16.828	25.242	33.656	42.070	0.9986	$y = 34.889x - 0.2413$
	响应值	0.001	0.247	0.490	0.770	0.936	1.215		
2019.5.27	浓度值 (μg)	0.000	8.414	16.828	25.242	33.656	42.07	0.9996	$y = 35.307x + 0.0332$
	响应值	0.001	0.231	0.469	0.737	0.945	1.186		
2019.7.30	浓度值 (μg)	0.000	8.414	16.828	25.242	33.656	42.070	0.9996	$y = 33.996x - 0.0766$
	响应值	0.002	0.249	0.491	0.747	1.014	1.223		
2019.10.4	浓度值 (μg)	0.000	8.414	16.828	25.242	33.656	42.070	0.9995	$y = 37.787x - 0.4786$
	响应值	0.002	0.232	0.473	0.689	0.912	1.108		
2019.12.5	浓度值 (μg)	0.000	4.207	8.414	16.828	25.242	33.656	0.9990	$y = 35.316x + 0.1745$
	响应值	0.001	0.120	0.226	0.477	0.682	0.966		

表 5.29 站点 3 Model4 仪器校准曲线检查表（每季度）

时间	项目	1	2	3	4	5	6	相关系数	曲线方程
2019.2.25	浓度值 (μg)	0.0	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0	0.9992	$y = 0.9529x + 0.0245$
	响应值	-0.03	4.21	8.60	12.48	16.23	21.32		
2019.5.23	浓度值 (μg)	0.0	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0	0.9997	$y = 0.9642x - 0.15$
	响应值	0.10	4.30	8.34	12.94	16.74	20.74		
2019.8.21	浓度值 (μg)	0.0	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0	0.9997	$y = 1.0392x - 0.0892$
	响应值	0.05	3.80	7.94	11.66	15.72	19.08		
2019.11.20	浓度值 (μg)	0.0	6.3	8.4	12.6	21.0	37.8	0.9990	$y = 1.0089x + 0.4235$
	响应值	0.10	6.02	8.07	11.52	19.50	37.61		
2019.12.6	浓度值 (μg)	0.0	6.3	8.4	12.6	21.0	37.8	0.9996	$y = 0.9962x - 0.6482$
	响应值	0.10	7.11	9.55	13.46	21.69	38.42		

表 5.30 站点 4 Model4 仪器校准曲线检查表（每季度）

时间	项目	1	2	3	4	5	6	相关系数	曲线方程
2019.2.14	浓度值 (μg)	0.0	4.2	8.4	12.6	16.8	21.0	0.9981	$y = 0.9529x - 0.2149$
	响应值	0.04	4.63	9.89	13.07	17.30	22.54		
2019.5.21	浓度值 (μg)	0.0	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0	0.9989	$y = 1.0993x - 0.5076$
	响应值	0.11	4.24	8.26	11.38	14.78	18.58		
2019.8.26	浓度值 (μg)	0.0	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0	0.9979	$y = 0.9281x - 0.8293$
	响应值	0.17	5.82	9.98	13.80	18.24	22.00		
2019.11.26	浓度值 (μg)	0.0	4.2	6.3	8.4	10.5	12.6	0.9997	$y = 1.0257x - 0.0771$
	响应值	0.13	4.11	6.09	8.38	10.40	12.29		

表 5.31 站点 5 Model4 仪器标准曲线检查表（每季度）

时间	项目	1	2	3	4	5	6	相关系数	曲线方程
2019.1.2	浓度值 (μg)	0.0	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0	0.9991	$y = 1.098x - 0.4069$
	响应值	0.032	4.121	8.154	11.318	14.788	18.454		
2019.4.15	浓度值 (μg)	0.0	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0	0.9997	$y = 0.983x - 0.1299$
	响应值	-0.018	4.213	8.441	12.548	16.220	20.429		
2019.7.22	浓度值 (μg)	0.0	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0	0.9998	$y = 1.0388x - 0.0947$
	响应值	0.070	3.853	7.878	11.831	15.345	19.331		
2019.10.25	浓度值 (μg)	0.0	4.0	8.4	12.6	16.8	21.0	0.9997	$y = 0.9853x - 0.1223$
	响应值	-0.079	4.314	8.656	13.073	17.369	21.148		
2020.1.14	浓度值 (μg)	0.0	4.0	8.4	12.6	16.8	21.0	0.9998	$y = 0.9951x - 0.0632$
	响应值	-0.022	4.027	8.550	13.037	16.876	21.023		

表 5.32 站点 6 TR20N9 仪器校准曲线检查表（每季度）

时间	项目	1	2	3	4	5	6	相关系数	曲线方程
2019.4.12	浓度值 (μg)	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	0.9953	$y = 16.209x + 0.3045$
	响应值	0.002	0.112	0.214	0.314	0.478	0.618		
2019.7.15	浓度值 (μg)	0.0	2.0	8.0	14.0	20.0	28.0	0.9997	$y = 30.06x - 0.1792$
	响应值	0.001	0.069	0.285	0.465	0.681	0.930		
2019.10.16	浓度值 (μg)	0.0	2.0	8.0	14.0	20.0	28.0	0.9967	$y = 33.204x + 0.196$
	响应值	0.002	0.018	0.269	0.417	0.614	0.813		
2019.12.14	浓度值 (μg)	0.0	2.105	8.42	14.735	21.05	29.47	0.9986	$y = 27.484x - 0.947$
	响应值	0.010	0.147	0.346	0.555	0.791	1.115		
2020.1.2	浓度值 (μg)	0.0	4.21	8.42	12.63	16.84	21.05	0.9953	$y = 25.846x + 0.0317$
	响应值	0.000	0.131	0.347	0.515	0.671	0.772		

表 5.33 站点 7 TR20N9 仪器校准曲线检查表（每季度）

时间	项目	1	2	3	4	5	6	相关系数	曲线方程
2019.2.23	浓度值 (μg)	0.00	8.42	16.84	25.26	33.68	42.10	0.9989	$y = 19.226x - 1.9284$
	响应值	0.046	0.590	1.010	1.405	1.850	2.270		
2019.5.24	浓度值 (μg)	0.00	8.42	16.84	25.26	33.68	42.10	0.9971	$y = 22.231x - 1.3588$
	响应值	0.020	0.493	0.882	1.121	1.570	1.962		
2019.8.24	浓度值 (μg)	0.00	4.00	8.00	14.00	20.00	28.00	0.9999	$y = 22.974x - 0.1414$
	响应值	0.001	0.182	0.365	0.609	0.875	1.226		
2019.11.14	浓度值 (μg)	0.00	4.21	8.42	14.73	21.05	29.47	0.9991	$y = 25.769x - 0.437$
	响应值	0.001	0.172	0.374	0.588	0.845	1.144		
2020.1.21	浓度值 (μg)	0.00	4.21	8.42	12.63	16.84	21.05	0.9998	$y = 25.471x - 0.3895$
	响应值	0.010	0.188	0.350	0.506	0.672	0.845		

表 5.34 站点 8 TR20N9 仪器校准曲线检查表（每季度）

时间	项目	1	2	3	4	5	6	相关系数	曲线方程
2019.3.19	浓度值 (μg)	0.0	2.0	6.0	10.0	14.0	28.0	0.9994	$y = 30.742x - 0.8777$
	响应值	0.010	0.099	0.229	0.368	0.486	0.931		
2019.7.19	浓度值 (μg)	0.0	2.0	8.0	14.0	20.0	28.0	0.9985	

时间	项目	1	2	3	4	5	6	相关系数	曲线方程
	响应值	0.002	0.123	0.348	0.535	0.740	1.032		$y = 27.919x - 0.9358$
2019.9.3	浓度值 (μg)	0.0	2.0	6.0	10.0	14.0	20.0	0.9959	$y = 25.024x - 0.8718$
	响应值	0.001	0.133	0.285	0.448	0.621	0.799		
2019.11.29	浓度值 (μg)	0.0	2.0	6.0	10.0	14.0	21.0	0.9968	$y = 29.067x - 0.4582$
	响应值	0.001	0.085	0.25	0.386	0.528	0.723		

表 5.35 站点 9 OCEC-100 仪器校准曲线检查表（每季度）

时间	项目	1	2	3	4	5	6	相关系数	曲线方程
2019.5.8	浓度值 (μg)	0.000	8.414	16.828	25.242	33.656	42.070	0.9995	$y = 39.798x - 0.3898$
	响应值	0.005	0.225	0.424	0.668	0.846	1.062		
2019.7.20	浓度值 (μg)	0.000	8.414	16.828	25.242	33.656	42.070	0.9999	$y = 39.622x - 0.1431$
	响应值	0.001	0.213	0.436	0.639	0.859	1.059		
2019.10.24	浓度值 (μg)	0.000	8.414	16.828	25.242	33.656	42.070	0.9992	$y = 39.219x - 0.3851$
	响应值	0.001	0.224	0.437	0.684	0.864	1.067		

由实验结果可知，对 9 个站点、3 种不同型号的有机碳、元素碳连续自动监测仪器进行半年以上每季度的校准曲线测试，结果表明，相关系数 r 均在 0.9953~0.9999 范围内，均大于 0.995。

技术性能实验中（详见 5.5.7 校准曲线），热学-光学校正法各型号仪器的比对实验结果为：各型号仪器针对蔗糖、葡萄糖、乙二胺四乙酸（EDTA）等其它有机碳外标溶液的校准曲线线性相关系数 r 介于 0.9997~1 之间，相关系数 $r \geq 0.999$ ；热学-光学衰减法仪器 OCEC-M 用标准膜绘制校准曲线的实验结果相关系数 r 均为 0.9994，相关系数 $r \geq 0.999$ 。结合各型号仪器比对实验和上述站点实验结果，本标准规定，热学-光学校正法每季度至少绘制 1 次校准曲线，热学-光学衰减法厂商建议每年绘制 1 次校准曲线，但考虑重污染地区实际情况，规定每半年至少绘制 1 次校准曲线。当仪器更换核心部件后，应重新绘制校准曲线。校准曲线至少含 6 个校准点（包括零浓度），其中第二个浓度点含碳量应低于 5 μg ，最高浓度点应高于 40 μg 且高于当地 TC 的最高浓度水平，校准曲线线性相关系数 r 应 ≥ 0.995 。

5.8.1.2 精密度检查

开展精密度检查实验，选取共计 9 个自动监测站点，开展 OCEC-100 仪器、Model4 仪器和 TR20N9 仪器精密度实验，针对中间浓度点含碳量（以下选择 8 μg ~10 μg ）的标准样品重复测量 6 次，从而计算得出精密度，结果见下表 5.36。

表 5.36 有机碳、元素碳仪器精密度汇总表

站点	站点 1	站点 2	站点 3	站点 4	站点 5	站点 6	站点 7	站点 8	站点 9
仪器型号	OCEC-100	OCEC-100	Model4	Model4	OCEC-100	TR20N9	TR20N9	TR20N9	OCEC-100
理论值 (μg)	8.41	8.41	8.00	8.00	8.00	8.00	8.42	10.50	8.41
1	8.43	8.77	8.60	8.26	7.60	8.38	8.47	10.74	8.36
2	8.32	7.96	8.34	8.98	7.80	8.70	8.64	10.34	8.86

3	8.18	8.79	7.94	8.23	7.89	8.82	8.25	10.69	8.91
4	8.31	7.86	8.21	8.71	7.84	8.66	8.55	11.14	7.98
5	8.53	8.22	8.33	8.62	8.17	8.03	8.51	10.94	8.05
6	8.87	8.71	8.26	8.02	8.23	8.31	8.28	10.63	8.23
平均值 (μg)	8.44	8.39	8.28	8.47	7.92	8.48	8.45	10.75	8.40
SD (μg)	0.24	0.42	0.21	0.36	0.24	0.30	0.15	0.27	0.40
RSD (%)	2.8	5.0	2.5	4.3	3.0	3.5	1.8	2.5	4.8
RSD 范围 (%)	1.8~5.0								

由实验结果可知,对上述共计 9 个自动监测站点,OCEC-100 仪器、Model4 仪器和 TR20N9 仪器进行精密度测试,各站点 RSD 均 $\leq 5.0\%$ 。

热学-光学校正法和热学-光学衰减法在线测量有机碳、元素碳的各型号仪器技术性能实验(5.5.8 精密度)结果显示,针对含碳量为 10 μg 的标准样品或标准膜,RSD 范围在 1.6%~4.0%之间,实际应用中(表 5.36)精密度范围在 1.8%~5.0%之间。本标准规定每次绘制校准曲线后需进行精密度检查,对中间浓度点(含碳量约 10 μg)的标准样品重复测量 6 次以上,计算精密度,相对标准偏差 RSD 应 $\leq 5\%$,否则应及时排查原因,重新测试精密度达到要求。

5.8.1.3 中间浓度点检查

开展标准物质检查实验,于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间,选取共计 9 个自动站点,开展 OCEC-100 仪器、Model4 仪器和 TR20N9 仪器中间浓度点检查实验,每两周对仪器进行标准物质检查,记录标准物质检查结果,具体数值见表 5.37~表 5.46:

表 5.37 站点 1 OCEC-100 仪器标准物质检查表(每两周)

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
2019.8.27	1	20.000	19.36	-3.3
	2	20.000	18.56	-7.8
	3	20.000	18.62	-7.4
2019.9.10	1	21.035	21.80	3.5
	2	21.035	20.96	-0.36
	3	21.035	20.95	-0.41
2019.10.10	1	21.035	20.68	-1.7
	2	21.035	20.44	-2.9
	3	21.035	20.84	-0.94
2019.10.25	1	21.035	20.68	-1.7
	2	21.035	20.86	-0.84
	3	21.035	20.15	-4.4
2019.11.7	1	21.035	20.37	-3.3
	2	21.035	20.08	-4.8
	3	21.035	20.81	-1.1
2019.11.26	1	21.035	20.76	-1.3
	2	21.035	20.16	-4.3
	3	21.035	20.38	-3.2
2019.12.6	1	21.035	20.59	-2.2
	2	21.035	21.45	1.9
	3	21.035	20.90	-0.65
2019.12.27	1	21.035	20.63	-2.0
	2	21.035	21.45	1.9
	3	21.035	21.09	0.26
2020.1.9	1	21.035	20.99	-0.21
	2	21.035	21.05	0.071
	3	21.035	20.51	-2.6
2020.1.21	1	21.035	21.98	4.3

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
	2	21.035	21.85	3.7
	3	21.035	20.95	-0.41
相对误差范围 (%)	-7.8~4.3			

表 5.38 站点 2 OCEC-100 仪器标准物质检查表（每两周）

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
2019.8.15	1	25.242	23.63	-6.8
	2	25.242	23.92	-5.5
	3	25.242	25.33	0.35
2019.8.30	1	25.242	25.78	2.1
	2	25.242	24.39	-3.5
	3	25.242	24.92	-1.3
2019.9.12	1	25.242	24.85	-1.6
	2	25.242	26.29	4.0
	3	25.242	25.55	1.2
2019.9.26	1	25.242	25.78	2.1
	2	25.242	25.23	-0.048
	3	25.242	25.44	0.78
2019.10.4	1	25.242	25.80	2.2
	2	25.242	24.44	-3.3
	3	25.242	25.19	-0.21
2019.10.17	1	25.242	24.84	-1.6
	2	25.242	26.31	4.1
	3	25.242	24.67	-2.3
2019.11.4	1	25.242	24.88	-1.5
	2	25.242	25.71	1.8
	3	25.242	24.35	-3.7
2019.11.28	1	25.242	25.29	0.19
	2	25.242	26.31	4.1
	3	25.242	26.38	4.3
2019.12.5	1	16.828	16.51	-1.9
	2	16.828	16.87	0.25
	3	16.828	16.26	-3.5
2019.12.26	1	16.828	17.36	3.1
	2	16.828	17.54	4.1
	3	16.828	17.05	1.3
2020.1.9	1	16.828	17.46	3.6
	2	16.828	17.02	1.1
	3	16.828	17.41	3.3
2020.1.31	1	16.828	16.87	0.25
	2	16.828	16.60	-1.4
	3	16.828	16.74	-0.53
相对误差范围 (%)	-6.8~4.3			

表 5.39 站点 3 Model4 仪器标准物质检查表（每两周）

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
2019.1.7	1	20.0	19.49	-2.6
	2	20.0	18.71	-6.9
	3	20.0	19.12	-4.6
2019.1.21	1	20.0	21.51	7.0
	2	20.0	21.23	5.8
	3	20.0	21.21	5.7
2019.2.7	1	20.0	20.18	0.89
	2	20.0	21.03	4.9
	3	20.0	20.72	3.5
2019.2.22	1	20.0	19.38	-3.2

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
	2	20.0	19.01	-5.2
	3	20.0	19.68	-1.6
	1	20.0	21.18	5.6
2019.3.6	2	20.0	20.92	4.4
	3	20.0	20.13	0.65
	1	20.0	20.14	0.70
2019.3.23	2	20.0	21.57	7.3
	3	20.0	20.67	3.2
	1	20.0	20.18	0.89
2019.4.8	2	20.0	19.57	-2.2
	3	20.0	19.78	-1.1
	1	20.0	20.95	4.5
2019.4.21	2	20.0	19.08	-4.8
	3	20.0	19.49	-2.6
	1	20.0	19.30	-3.6
2019.5.7	2	20.0	20.14	0.70
	3	20.0	19.79	-1.1
	1	21.0	20.85	-0.72
2019.5.20	2	21.0	20.61	-1.9
	3	21.0	20.17	-4.1
	1	21.0	19.80	-6.1
2019.6.6	2	21.0	19.33	-8.6
	3	21.0	19.37	-8.4
	1	21.0	21.93	4.2
2019.6.21	2	21.0	21.91	4.2
	3	21.0	21.22	1.0
	1	21.0	20.82	-0.86
2020.1.8	2	21.0	20.11	-4.4
	3	21.0	20.18	-4.1
相对误差范围 (%)		-8.6~7.3		

表 5.40 站点 4 Model4 仪器标准物质检查表（每两周）

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
2019.2.1	1	21.03	21.50	2.2
	2	21.03	21.10	0.33
	3	21.03	20.80	-1.1
2019.2.14	1	21.03	22.54	6.7
	2	21.03	21.90	4.0
	3	21.03	22.01	4.5
2019.2.28	1	21.03	22.50	6.5
	2	21.03	22.10	4.8
	3	21.03	19.48	-8.0
2019.3.13	1	20.00	20.44	2.2
	2	20.00	20.64	3.1
	3	20.00	20.77	3.7
2019.3.29	1	20.00	18.58	-7.6
	2	20.00	18.23	-9.7
	3	20.00	19.77	-1.2
2019.4.15	1	20.00	19.59	-2.1
	2	20.00	18.59	-7.6
	3	20.00	19.28	-3.7
2019.4.29	1	20.00	20.92	4.4
	2	20.00	20.50	2.4
	3	20.00	20.51	2.5
2019.5.14	1	20.00	21.59	7.4
	2	20.00	20.13	0.65
	3	20.00	21.86	8.5
2019.5.28	1	20.00	19.04	-5.0
	2	20.00	19.45	-2.8

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
	3	20.00	19.62	-1.9
2019.6.6	1	20.00	20.02	0.10
	2	20.00	20.50	2.4
	3	20.00	19.60	-2.0
2019.6.21	1	12.00	12.29	2.4
	2	12.00	12.34	2.8
	3	12.00	12.71	5.6
2019.7.2	1	10.50	10.66	1.5
	2	10.50	10.40	-1.0
	3	10.50	10.64	1.3
2020.7.14	1	10.50	10.70	1.9
	2	10.50	10.60	0.94
	3	10.50	10.00	-5.0
相对误差范围 (%)		-9.7~8.5		

表 5.41 站点 5 OCEC-100 仪器标准物质检查表（每两周）

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
2019.2.7	1	20.0	18.98	-5.4
	2	20.0	18.67	-7.1
	3	20.0	19.01	-5.2
2019.2.27	1	16.0	15.46	-3.5
	2	16.0	15.07	-6.2
	3	16.0	16.18	1.1
2019.3.16	1	8.0	7.87	-1.7
	2	8.0	7.59	-5.4
	3	8.0	7.62	-5.0
2019.4.15	1	12.0	11.08	-8.3
	2	12.0	11.31	-6.1
	3	12.0	12.00	0.00
2019.4.30	1	8.0	7.52	-6.4
	2	8.0	7.85	-1.9
	3	8.0	8.04	0.50
2019.5.13	1	20.0	19.25	-3.9
	2	20.0	21.13	5.3
	3	20.0	20.25	1.2
2019.5.29	1	12.0	11.53	-4.1
	2	12.0	11.84	-1.4
	3	12.0	12.05	0.41
2019.6.12	1	12.6	13.35	5.6
	2	12.6	13.14	4.1
	3	12.6	12.84	1.9
2019.8.14	1	12.6	11.93	-5.6
	2	12.6	11.58	-8.8
	3	12.6	11.98	-5.2
相对误差范围 (%)		-8.8~5.6		

表 5.42 站点 6 TR20N9 仪器标准物质检查表（每两周）

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
2019.4.19	1	20.0	18.80	-6.4
	2	20.0	19.40	-3.1
	3	20.0	21.08	5.1
2019.5.9	1	20.0	21.50	7.0
	2	20.0	21.60	7.4
	3	20.0	21.00	4.8
2019.5.25	1	20.0	20.58	2.8
	2	20.0	19.67	-1.7

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
	3	20.0	20.15	0.74
2019.6.8	1	20.0	20.13	0.65
	2	20.0	20.63	3.1
	3	20.0	20.66	3.2
2019.6.21	1	20.0	19.25	-3.9
	2	20.0	21.01	4.8
	3	20.0	19.33	-3.5
2019.7.9	1	20.0	19.59	-2.1
	2	20.0	19.82	-0.91
	3	20.0	20.87	4.2
2019.7.15	1	20.0	19.26	-3.8
	2	20.0	19.14	-4.5
	3	20.0	20.30	1.5
2019.8.13	1	20.0	19.69	-1.6
	2	20.0	20.14	0.70
	3	20.0	20.09	0.45
2019.8.26	1	20.0	19.96	-0.20
	2	20.0	19.85	-0.76
	3	20.0	20.37	1.8
2019.9.15	1	20.0	20.10	0.50
	2	20.0	20.01	0.050
	3	20.0	20.37	1.8
2019.9.25	1	20.0	19.50	-2.6
	2	20.0	19.63	-1.9
	3	20.0	19.26	-3.8
2019.10.2	1	20.0	19.51	-2.5
	2	20.0	20.10	0.50
	3	20.0	20.21	1.0
2019.10.21	1	20.0	20.71	3.4
	2	20.0	20.79	3.8
	3	20.0	20.33	1.6
2019.11.4	1	20.0	20.27	1.3
	2	20.0	20.85	4.1
	3	20.0	20.86	4.1
2019.11.19	1	20.0	20.29	1.4
	2	20.0	20.67	3.2
	3	20.0	20.10	0.50
2019.12.19	1	21.0	20.02	-4.9
	2	21.0	20.95	-0.24
	3	21.0	20.13	-4.3
2019.12.27	1	21.0	20.31	-3.4
	2	21.0	21.41	1.9
	3	21.0	21.42	2.0
2020.1.11	1	20.0	19.50	-2.6
	2	20.0	20.26	1.3
	3	20.0	19.81	-1.0
2020.1.23	1	21.0	20.23	-3.8
	2	21.0	21.32	1.5
	3	21.0	20.85	-0.72
相对误差范围 (%)	-6.4~7.4			

表 5.43 站点 7 TR20N9 仪器标准物质检查表（每两周）

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
2019.1.15	1	21.05	19.08	-10
	2	21.05	21.08	0.14
	3	21.05	20.11	-4.7
2019.1.22	1	4.21	4.30	2.1
	2	4.21	4.14	-1.7
	3	4.21	4.18	-0.72

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
2019.2.23	1	21.05	22.90	8.1
	2	21.05	21.26	1.0
	3	21.05	19.83	-6.2
2019.3.4	1	20.00	20.48	2.3
	2	20.00	20.72	3.5
	3	20.00	20.19	0.94
2019.3.9	1	20.00	20.66	3.2
	2	20.00	20.01	0.050
	3	20.00	21.32	6.2
2019.4.3	1	20.00	20.07	0.35
	2	20.00	18.70	-7.0
	3	20.00	18.80	-6.4
2019.4.8	1	20.00	20.20	1.0
	2	20.00	20.10	0.50
	3	20.00	18.50	-8.1
2019.5.18	1	20.00	21.01	4.8
	2	20.00	20.30	1.5
	3	20.00	20.20	1.0
2019.6.4	1	20.00	20.27	1.3
	2	20.00	19.50	-2.6
	3	20.00	19.60	-2.0
2019.6.11	1	20.00	20.77	3.7
	2	20.00	19.35	-3.4
	3	20.00	19.32	-3.5
2019.6.25	1	20.00	19.34	-3.4
	2	20.00	20.02	0.10
	3	20.00	21.03	4.9
2019.7.3	1	20.00	20.06	0.30
	2	20.00	19.00	-5.3
	3	20.00	19.17	-4.3
2019.7.23	1	20.00	19.65	-1.8
	2	20.00	20.90	4.3
	3	20.00	20.34	1.7
2019.8.4	1	20.00	18.50	-8.1
	2	20.00	18.90	-5.8
	3	20.00	18.80	-6.4
2019.8.17	1	20.00	19.50	-2.6
	2	20.00	19.70	-1.5
	3	20.00	19.60	-2.0
2019.9.15	1	21.05	20.10	-4.7
	2	21.05	19.70	-6.9
	3	21.05	20.60	-2.2
2019.9.29	1	21.05	21.70	3.0
	2	21.05	21.50	2.1
	3	21.05	21.10	0.24
2019.10.6	1	21.05	21.67	2.9
	2	21.05	22.01	4.4
	3	21.05	21.60	2.5
2019.10.19	1	21.05	22.10	4.8
	2	21.05	22.05	4.5
	3	21.05	22.10	4.8
2019.11.1	1	10.52	10.82	2.8
	2	10.52	10.77	2.3
	3	10.52	10.92	3.7
2019.11.27	1	21.05	20.50	-2.7
	2	21.05	20.56	-2.4
	3	21.05	20.39	-3.2
2019.12.7	1	8.42	8.45	0.36
	2	8.42	8.64	2.5
	3	8.42	8.69	3.1
2019.12.27	1	6.30	6.31	0.16
	2	6.30	6.30	0.00

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
	3	6.30	6.50	3.1
2020.1.2	1	8.42	8.50	0.94
	2	8.42	8.30	-1.4
	3	8.42	8.50	0.94
2020.1.18	1	21.05	21.40	1.6
	2	21.05	21.40	1.6
	3	21.05	21.18	0.61
相对误差范围 (%)		-10~8.1		

表 5.44 站点 8 TR20N9 仪器标准物质检查表（每两周）

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
2019.4.19	1	10.00	10.27	2.6
	2	10.00	10.09	0.89
	3	10.00	10.32	3.1
2019.4.27	1	10.00	10.56	5.3
	2	10.00	10.10	1.0
	3	10.00	9.89	-1.1
2019.5.23	1	10.00	10.60	5.7
	2	10.00	10.20	2.0
	3	10.00	10.20	2.0
2019.5.28	1	10.00	9.98	-0.20
	2	10.00	10.92	8.4
	3	10.00	9.71	-3.0
2019.6.28	1	14.00	13.43	-4.2
	2	14.00	13.63	-2.7
	3	14.00	13.68	-2.3
2019.7.6	1	4.00	4.10	2.4
	2	4.00	4.20	4.8
	3	4.00	4.21	5.0
2019.7.27	1	4.00	4.18	4.3
	2	4.00	4.20	4.8
	3	4.00	4.23	5.4
2019.8.19	1	10.00	10.20	2.0
	2	10.00	10.30	2.9
	3	10.00	10.30	2.9
2019.8.26	1	10.00	9.60	-4.2
	2	10.00	9.70	-3.1
	3	10.00	9.72	-2.9
2019.9.7	1	10.00	9.90	-1.0
	2	10.00	10.20	2.0
	3	10.00	10.47	4.5
2019.9.22	1	10.00	9.80	-2.0
	2	10.00	10.30	2.9
	3	10.00	10.35	3.4
2019.10.6	1	10.00	9.77	-2.4
	2	10.00	10.03	0.30
	3	10.00	10.16	1.6
2019.10.27	1	10.00	10.98	8.9
	2	10.00	10.56	5.3
	3	10.00	10.45	4.3
2019.11.10	1	14.74	14.72	-0.14
	2	14.74	14.89	1.0
	3	14.74	15.02	1.9
2019.11.30	1	2.10	2.22	5.4
	2	2.10	2.23	5.8
	3	2.10	2.25	6.7
2019.12.8	1	21.05	21.60	2.5
	2	21.05	21.25	0.94
	3	21.05	21.00	-0.24

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
2019.12.29	1	10.52	10.77	2.3
	2	10.52	10.69	1.6
	3	10.52	10.92	3.7
2020.1.2	1	21.05	21.3	1.2
	2	21.05	21.32	1.3
	3	21.05	21.11	0.28
2020.1.19	1	21.05	21.87	3.7
	2	21.05	21.06	0.048
	3	21.05	21.27	1.0
相对误差范围 (%)	-4.2~8.9			

表 5.45 站点 9 OCEC-100 仪器标准物质检查表（每两周）

测试时间	测量次数	理论值 (μg)	实测值 (μg)	相对误差 (%)
2019.7.20	1	20.00	20.01	0.050
	2	20.00	19.02	-5.2
	3	20.00	19.89	-0.55
2019.8.6	1	21.04	20.73	-1.5
	2	21.04	21.46	2.0
	3	21.04	21.79	3.4
2019.8.20	1	10.52	11.10	5.2
	2	10.52	11.03	4.6
	3	10.52	11.44	8.0
2019.9.7	1	10.58	10.52	-0.57
	2	10.52	10.54	0.19
	3	10.52	11.32	7.1
2019.9.18	1	10.52	11.49	8.4
	2	10.52	10.28	-2.3
	3	10.52	10.76	2.2
2019.10.1	1	21.04	21.39	1.6
	2	21.04	21.05	0.048
	3	21.04	21.53	2.3
2019.10.13	1	21.04	21.51	2.2
	2	21.04	21.41	1.7
	3	21.05	21.96	4.1
2019.10.27	1	21.00	21.82	3.8
	2	21.06	20.67	-1.9
	3	21.06	21.32	1.2
2019.11.12	1	21.04	22.27	5.5
	2	21.03	21.07	0.19
	3	21.04	22.56	6.7
相对误差范围 (%)	-5.2~8.4			

表 5.46 有机碳、元素碳仪器中间浓度点检查汇总表

序号	站点	日期	监测仪器型号	理论值范围 (μg)	实测值范围 (μg)	相对误差范围 (%)
1	站点 1	2019.8.27~ 2020.1.21	OCEC-100	20~21.035	18.56~21.98	-7.8~4.3
2	站点 2	2019.8.15~ 2020.1.31	OCEC-100	16.828~25.242	16.26~26.38	-6.8~4.3
3	站点 3	2019.1.7~ 2020.1.8	Model4	20~21	18.71~21.93	-8.6~7.3
4	站点 4	2019.2.1~ 2019.7.14	Model4	10.5~21.03	10~22.54	-9.7~8.5

序号	站点	日期	监测仪器型号	理论值范围 (μg)	实测值范围 (μg)	相对误差范围 (%)
5	站点 5	2019.2.7~ 2019.8.14	OCEC-100	8~20	7.52~21.13	-8.8~5.6
6	站点 6	2019.4.19~ 2020.1.23	TR20N9	20~21	18.8~21.6	-6.4~7.4
7	站点 7	2019.1.15~ 2020.1.18	TR20N9	4.21~21.05	4.14~22.9	-10~8.1
8	站点 8	2019.1.19~ 2020.1.19	TR20N9	2.1~21.05	2.22~21.87	-4.2~8.9
9	站点 9	2019.7.20~ 2019.11.12	OCEC-100	10.52~21.06	10.28~22.56	-5.2~8.4
相对误差范围汇总 (%)				-10~8.9		

由实验结果可知,对 3 种型号 9 个站点的有机碳、元素碳连续自动监测仪器,连续半年以上的每两周标准物质校准,结果表明,理论值和实测值相对误差均在±10%范围内。

因此,本标准规定热学-光学校正法每两周至少进行 1 次中间浓度点检查,热学-光学衰减法每月至少进行 1 次中间浓度点检查。使用蔗糖标准溶液或标准膜对校准曲线中间浓度点进行检查,测试 3 次中间浓度点,每次实测值与理论值相对误差应在±10%范围内,否则应及时排查原因,重新测试至达到要求。

5.8.1.4 采样流量检查

开展采样流量检查实验,于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间,选取共计 9 个自动站点,开展 OCEC-100 仪器、Model4 仪器和 TR20N9 仪器的流量检查实验,每月使用经过计量检定合格的 1 级标准流量计对仪器的流量进行检查,记录流量检查结果,具体数值见表 5.47~表 5.56。

表 5.47 站点 1 OCEC-100 仪器流量检查表 (每月)

日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.01.19	OCEC-100	62AW-1-00-1-20	8.00	7.93	-0.88
2019.02.20				8.00	0
2019.03.20				7.86	-1.8
2019.04.15				7.85	-1.9
2019.05.13		Defender 510		7.97	-0.38
2019.06.03				7.80	-2.5
2019.07.01				7.70	-3.8
2019.08.02		62AW-1-00-1-20		7.76	-3.0
2019.09.03				8.02	0.25
2019.10.01				7.83	-2.1
2019.11.04		Defender 510		7.92	-1.0
2019.12.12				8.06	0.75

表 5.48 站点 2 OCEC-100 仪器流量检查表 (每月)

日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.01.13	OCEC-100	Defender 510	8.00	8.07	0.88
2019.02.28				8.21	2.6
2019.03.25				8.11	1.4
2019.04.26				8.10	1.3

2019.05.15		62AW-1-00-1-20		7.95	-0.62
2019.06.20				7.98	-0.25
2019.07.15		Defender 510		7.99	-0.12
2019.08.25		62AW-1-00-1-20		8.01	0.12
2019.09.05		Defender 510		7.92	-1.0
2019.10.17				7.91	-1.1
2019.11.08				8.03	0.37
2019.12.13				7.98	-0.25
2020.01.15				7.98	-0.25

表 5.49 站点 3 Model4 仪器流量检查表（每月）

日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.01.22	Model4	Defender 510	8.00	8.01	0.12
2019.02.25				8.06	0.75
2019.03.25				7.96	-0.50
2019.04.28				7.95	-0.62
2019.05.27				7.90	-1.3
2019.06.26				7.93	-0.88
2019.07.22				7.96	-0.50
2019.08.28				7.82	-2.3
2019.09.24				8.19	2.4
2019.10.14				7.97	-0.38
2019.11.28				7.87	-1.6
2019.12.28				7.85	-1.9
2020.01.14				7.81	-2.4

表 5.50 站点 4 Model4 仪器流量检查表（每月）

日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.01.10	Model4	Defender 510	8.00	7.96	-0.50
2019.02.13				7.93	-0.88
2019.03.18				8.03	0.37
2019.04.29				7.98	-0.25
2019.05.16				8.05	0.63
2019.06.24				7.92	-1.0
2019.07.16				8.05	0.63
2019.08.13				7.97	-0.38
2019.09.18				8.11	1.4
2019.10.21				7.86	-1.8
2019.11.07				7.85	-1.9
2020.12.13				8.07	0.88
2020.01.17				8.03	0.37

表 5.51 站点 5 OCEC-100 仪器流量检查表（每月）

日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.06.13	OCEC-100	Defender 510	8.00	7.96	-0.50
2019.07.22				7.96	-0.50
2019.08.21				7.83	-2.1
2019.09.23				7.82	-2.3
2019.10.15				8.17	2.1
2019.11.27				7.81	-2.4
2019.12.26				7.95	-0.62

2020.01.14				7.98	-0.25
------------	--	--	--	------	-------

表 5.52 站点 6 TR20N9 仪器流量检查表（每月）

日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.03.03	TR20N9 型	62AW-1-00-1-20	8.00	7.81	-2.4
2019.04.19			8.00	8.13	1.6
2019.05.25			10.00	9.82	-1.8
2019.06.14			10.00	10.13	1.3
2019.07.15			10.00	10.21	2.1
2019.08.26			10.00	10.16	1.6
2019.09.24			10.00	9.90	-1.0
2019.10.16			10.00	9.84	-1.6
2019.11.11			10.00	10.23	2.3
2019.12.19			8.00	8.24	3.0
2020.01.11			8.00	7.96	-0.50

表 5.53 站点 7 TR20N9 仪器流量检查表（每月）

日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.01.10	TR20N9	62AW-1-00-1-20	8.00	7.81	-2.4
2019.02.23				7.93	-0.88
2019.03.27				8.05	0.63
2019.04.15				8.06	0.75
2019.05.24			10.00	9.52	-4.8
2019.06.25				9.92	-0.80
2019.07.10				9.94	-0.60
2019.08.24				9.52	-4.8
2019.09.15			8.00	8.06	0.75
2019.10.26				8.08	1.0
2019.11.16				7.96	-0.50
2019.12.18				7.83	-2.1
2020.01.20				7.96	-0.50

表 5.54 站点 8 TR20N9 仪器流量检查表（每月）

日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.01.16	TR20N9	62AW-1-00-1-20	8.00	7.82	-2.3
2019.02.17				7.76	-3.0
2019.03.16				7.88	-1.5
2019.04.16				8.26	3.3
2019.05.17				7.75	-3.1
2019.06.17				7.71	-3.6
2019.07.16				8.15	1.9
2019.08.16				8.21	2.6
2019.09.16				7.76	-3.0
2019.10.17				7.89	-1.4
2019.11.15				7.65	-4.4
2019.12.16				7.76	-3.0
2020.01.16				7.82	-2.3

表 5.55 站点 9 OCEC-100 仪器流量检查表（每月）

日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
2019.05.23	OCEC-100	Defender 510	8.00	8.02	0.25
2019.06.22				8.10	1.3
2019.07.24				8.05	0.63
2019.08.12				7.97	-0.38
2019.09.24				7.89	-1.4
2019.10.16				7.99	-0.12
2019.11.09				7.99	-0.12
2019.12.16				7.85	-1.9
2020.01.10				7.99	-0.12

表 5.56 有机碳、元素碳仪器流量检查汇总表

序号	站点	日期	监测仪器 型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	误差 (%)
1	站点 1	2019.01.19~ 2020.12.12	OCEC- 100	62AW-1-00-1-20	8.00	7.76~8.02	-3.0~0.25
				Defender 510		7.70~8.06	-3.8~0.75
2	站点 2	2019.01.13~ 2020.01.15	OCEC- 100	Defender 510		7.91~8.21	-1.1~2.6
				62AW-1-00-1-20		7.95~8.01	-0.62~0.12
3	站点 3	2019.01.22~ 2020.01.14	Model4	Defender 510		7.81~8.19	-2.4~2.4
4	站点 4	2019.01.10~ 2020.01.17	Model4	Defender 510		7.85~8.11	-1.9~1.4
5	站点 5	2019.06.13~ 2020.01.14	OCEC- 100	Defender 510		7.81~8.17	-2.4~2.1
6	站点 6	2019.03.03~ 2020.01.11	TR20N9	62AW-1-00-1-20	8.00	7.81~8.24	-2.4~3.0
					10.00	9.82~10.23	-1.6~2.3
7	站点 7	2019.01.10~ 2020.01.20	TR20N9	62AW-1-00-1-20	8.00	7.81~8.08	-2.4~1.0
					10.00	9.52~9.94	-4.8~-0.60
8	站点 8	2019.01.16~ 2020.01.16	TR20N9	62AW-1-00-1-20	8.00	7.65~8.26	-4.4~3.3
9	站点 9	2019.05.23~ 2020.01.10	OCEC- 100	Defender 510	8.00	7.85~8.10	-1.9~1.3
误差范围 (%)			-4.8~3.3				

由实验结果可知，对 9 个站点、3 种型号有机碳、元素碳连续自动监测仪器，连续半年以上的逐月流量检查结果表明，实测流量与设定流量之间的误差范围是-4.8%~3.3%。

参考《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）的要求和上述站点实验结果，本标准规定每月至少对仪器进行 1 次采样流量检查，使用经过计量检定合格的 1 级标准流量计对仪器采样流量进行测量，实测流量与仪器设定流量的相对误差应在±5%范围内，且示值流量与实测流量的相对误差应在±2%范围内。否则应及时对仪器采样流量进行校准。

5.8.1.5 温度测量示值检查

开展环境温度测量示值检查实验，于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 8 个自动站点，开展 OCEC-100 仪器、Model4 仪器和 TR20N9 仪器环境温度测量检查实验，每月

使用经过计量检定合格的 1 级标准温度计对仪器温度进行检查，记录温度检查结果，具体数值见表 5.57～表 5.65。

表 5.57 站点 1 OCEC-100 仪器温度检查表（每月）

站点	日期	监测仪器型号	仪器显示温度（℃）	实测温度（℃）	误差（℃）
站点 1	2019.06.03	OCEC-100	38.0	38.9	-0.9
	2019.07.05		40.3	40.0	0.3
	2019.08.01		33.4	31.9	1.5
	2019.09.02		34.3	34.7	-0.4
	2019.10.03		32.7	34.1	-1.4
	2019.11.01		22.6	22.4	0.2
	2019.12.04		10.3	8.5	1.8
	2020.01.12		3.8	2.9	0.9

表 5.58 站点 2 OCEC-100 仪器温度检查表（每月）

站点	日期	监测仪器型号	仪器显示温度（℃）	实测温度（℃）	误差（℃）
站点 2	2019.01.13	OCEC-100	5.7	5.9	-0.2
	2019.02.28		15.6	15.2	0.4
	2019.03.25		17.2	17.5	-0.3
	2019.04.26		24.3	24.0	0.3
	2019.05.26		38.1	38.2	-0.1
	2019.06.20		25.1	25.0	0.1
	2019.07.15		34.5	34.6	-0.1
	2019.08.25		25.7	25.6	0.1
	2019.09.05		31.9	31.6	0.3
	2019.10.17		20.8	19.8	1.0
	2019.11.08		21.5	22.0	-0.5
	2019.12.13		18.3	18.2	0.1
	2020.01.15		3.0	3.2	-0.2

表 5.59 站点 3 Model4 仪器温度检查表（每月）

站点	日期	监测仪器型号	仪器显示温度（℃）	实测温度（℃）	误差（℃）
站点 3	2019.01.28	Model4	1.3	1.5	-0.2
	2019.02.25		1.0	1.4	-0.4
	2019.03.16		5.1	6.1	-1.0
	2019.04.28		15.5	16.9	-1.4
	2019.05.21		26.1	26.4	-0.3
	2019.06.23		37.8	38.5	-0.7
	2019.07.22		39.5	39.3	0.2
	2019.08.21		33.1	32.4	0.7
	2019.09.24		24.3	24.2	0.1
	2019.10.23		15.5	17.2	-1.7
	2019.11.28		4.6	4.4	0.2
	2019.12.28		2.3	2.7	-0.4
	2020.01.14		-0.2	0.0	-0.2

表 5.60 站点 4 Model4 仪器温度检查表（每月）

站点	日期	监测仪器型号	仪器显示温度（℃）	实测温度（℃）	误差（℃）
站点 4	2019.01.15	Model4	4.6	4.3	0.3
	2019.02.12		3.8	3.3	0.5
	2019.03.17		10.2	10.8	-0.6

	2019.04.12		13.9	14.3	-0.4
	2019.05.16		22.6	23.1	-0.5
	2019.06.18		27.9	28.5	-0.6
	2019.07.23		26.3	25.7	0.6
	2019.08.29		29.6	29.3	0.3
	2019.09.17		21.5	20.9	0.6
	2019.10.27		22.9	22.1	0.8
	2019.11.29		5.1	5.3	-0.2
	2019.12.27		4.2	4.6	-0.4
	2020.01.17		0.1	1.0	-0.9

表 5.61 站点 5 OCEC-100 仪器温度检查表（每月）

站点	日期	监测仪器型号	仪器显示温度（℃）	实测温度（℃）	误差（℃）
站点 5	2019.06.22	OCEC-100	34.9	34.6	0.3
	2019.07.27		31.4	30.4	1.0
	2019.08.15		36.6	36.6	0.0
	2019.10.25		10.1	10.8	-0.7
	2020.11.27		5.2	5.6	-0.4
	2020.12.26		2.4	3.3	-0.9
	2020.01.14		1.1	2.3	-1.2

表 5.62 站点 6 TR20N9 仪器温度检查表（每月）

站点	日期	监测仪器型号	仪器显示温度（℃）	实测温度（℃）	误差（℃）
站点 6	2019.04.12	TR20N9	12.7	12.4	0.3
	2019.05.15		24.0	24.1	-0.1
	2019.06.21		32.9	32.5	0.4
	2019.07.15		30.2	30.6	-0.4
	2019.08.26		24.0	23.5	0.5
	2019.09.15		19.5	19.0	0.5
	2019.10.16		10.5	10.2	0.3
	2019.11.11		6.4	6.5	-0.1
	2019.12.14		1.9	2.0	-0.1
	2020.01.02		1.4	1.2	0.2

表 5.63 站点 7 TR20N9 仪器温度检查表（每月）

站点	日期	监测仪器型号	仪器显示温度（℃）	实测温度（℃）	误差（℃）
站点 7	2019.01.10	TR20N9	1.2	0.9	0.3
	2019.02.23		0.8	0.7	0.1
	2019.03.27		5.6	5.5	0.1
	2019.04.15		14.2	14.1	0.1
	2019.05.24		16.3	16.4	-0.1
	2019.06.25		15.8	16.2	-0.4
	2019.07.10		14.3	14.8	-0.5
	2019.08.24		19.2	19.1	0.1
	2019.09.15		18.3	18.4	-0.1
	2019.10.26		15.4	15.6	-0.2
	2019.11.16		9.1	9.6	-0.5
	2019.12.18		3.9	4.3	-0.4
	2020.01.20		4.7	4.8	-0.1

表 5.64 站点 8 TR20N9 仪器温度检查表（每月）

站点	日期	监测仪器型号	仪器显示温度（℃）	实测温度（℃）	误差（℃）
站点 8	2019.01.16	TR20N9	-4.8	-5.5	0.7
	2019.02.17		-3.2	-3.6	0.4
	2019.03.16		13.8	12.6	1.2
	2019.04.16		15.9	15.6	0.3
	2019.05.17		23.5	22.3	1.2
	2019.06.17		27.3	26.2	1.1
	2019.07.16		27.1	26.8	0.3
	2019.08.16		21.4	22.8	-1.4
	2019.09.16		18.8	18.6	0.2
	2019.10.17		10.9	10.6	0.3
	2019.11.15		5.2	5.5	-0.3
	2019.12.16		2.6	2.1	0.5
	2020.01.16		-2.5	-2.7	0.2

表 5.65 有机碳、元素碳仪器温度检查汇总表

序号	站点	日期	监测仪器型号	仪器显示温度（℃）	实测温度（℃）	误差（℃）
1	站点 1	2019.06.03~2020.01.12	OCEC-100	3.8~40.3	2.9~40.0	-1.4~1.8
2	站点 2	2019.01.13~2020.01.15	OCEC-100	3.0~38.1	3.2~38.2	-0.5~1.0
3	站点 3	2019.01.28~2020.01.14	Model4	-0.2~39.5	0.0~39.3	-1.7~0.7
4	站点 4	2019.01.15~2020.01.17	Model4	0.1~29.6	1.0~29.3	-0.9~0.8
5	站点 5	2019.06.22~2020.01.14	OCEC-100	1.1~36.6	2.3~36.6	-1.2~1.0
6	站点 6	2019.04.12~2020.01.02	TR20N9	1.4~32.9	1.2~32.5	-0.4~0.5
7	站点 7	2019.01.10~2020.01.20	TR20N9	0.8~19.2	0.7~19.1	-0.5~0.3
8	站点 8	2019.01.16~2020.01.16	TR20N9	-4.8~27.3	-5.5~26.8	-1.4~1.2
误差范围（℃）				-1.7~1.8		

由实验结果可知，对三种型号的有机碳、元素碳连续自动监测仪器，连续半年以上的每月温度校准结果表明，8 个站点仪器显示温度和实测温度的误差均在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 范围内。

参考《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）要求和上述站点实验结果，本标准规定每月至少对仪器进行 1 次温度测量示值检查，使用经过计量检定合格的 1 级标准温度计对仪器环境温度进行测量，仪器显示的环境温度值与实测的环境温度值的误差应在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 范围内，否则应及时对仪器环境温度示值进行校准。

5.8.1.6 大气压测量示值检查

开展环境大气压测量示值检查实验，于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 9 个自动站点，开展 OCEC-100 仪器、Model4 仪器和 TR20N9 仪器的大气压测量结果检查，每月使用经过计量检定合格的 0.5 级标准气压计对仪器环境大气压进行检查，记录仪器显示气压、实测气压结果，具体数值见表 5.66~表 5.75。

表 5.66 站点 1 OCEC-100 仪器大气压检查表（每月）

日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压（kPa）	实测气压（kPa）	误差（kPa）
2019.06.03	OCEC-100	SPORTSTAR	98.98	99.15	-0.17

2019.07.05		SPORTSTAR	98.27	98.44	-0.17
2019.08.01		SPORTSTAR	99.50	99.69	-0.19
2019.09.02		Kestrel	100.66	100.87	-0.21
2019.10.03		Kestrel	100.28	100.43	-0.15
2019.11.01		Kestrel	101.44	101.52	-0.08
2019.12.04		Kestrel	102.33	102.32	0.01
2020.01.12		Kestrel	101.96	101.69	0.27

表 5.67 站点 2 OCEC-100 仪器大气压检查表（每月）

日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压（kPa）	实测气压（kPa）	误差（kPa）
2019.03.28	OCEC-100	Kestrel-5500	99.70	100.70	-1.00
2019.04.26		Kestrel-5500	99.80	99.52	0.28
2019.05.26		sportstar	99.00	98.62	0.38
2019.06.20		sportstar	99.42	99.30	0.12
2019.07.15		sportstar	99.17	99.02	0.15
2019.08.25		Kestrel-5500	100.07	100.00	0.07
2019.09.05		Kestrel-5500	99.59	99.40	0.19
2019.10.17		Kestrel-5500	101.37	101.22	0.15
2019.11.08		Kestrel-5500	101.18	101.05	0.13
2019.12.13		Kestrel-5500	101.22	101.11	0.11
2020.01.15		Kestrel-5500	101.82	101.66	0.16

表 5.68 站点 3 Model4 仪器大气压检查表（每月）

日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压（kPa）	实测气压（kPa）	误差（kPa）
2019.01.28	Model4	LTP-03	103.10	102.59	0.51
2019.02.25			101.23	101.76	-0.53
2019.03.29			101.11	101.44	-0.33
2019.04.28			100.85	101.08	-0.23
2019.05.29			100.06	100.31	-0.25
2019.06.23			101.70	100.80	0.90
2019.07.22			100.10	100.00	0.10
2019.08.21			100.70	101.40	-0.70
2019.09.24			102.70	101.90	0.80
2019.10.23			102.50	101.65	0.85
2019.11.28			103.57	103.47	0.10
2019.12.28			101.89	101.76	0.13
2020.01.14			103.10	102.81	0.29

表 5.69 站点 4 Model4 仪器大气压检查表（每月）

日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压（kPa）	实测气压（kPa）	误差（kPa）
2019.01.15	Model4	LTP-303	98.56	98.97	-0.41
2019.02.12			98.51	98.13	0.38
2019.03.17			97.44	97.85	-0.41
2019.04.12			97.32	97.06	0.26
2019.05.16			96.50	97.22	-0.72
2019.06.18			96.77	97.12	-0.35
2019.07.23			96.50	95.89	0.61
2019.08.29			97.30	97.03	0.27
2019.09.17			98.10	97.76	0.34
2019.10.27			96.77	97.53	-0.76
2019.11.29			97.70	98.23	-0.53

2019.12.27			97.44	97.45	-0.01
2020.01.17			97.57	98.35	-0.78

表 5.70 站点 5 OCEC-100 仪器大气压检查表（每月）

日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	误差 (kPa)
2019.06.22	OCEC-100	LTP-03	99.62	99.65	-0.03
2019.07.27			99.13	99.23	-0.10
2019.08.15			98.92	98.96	-0.04
2019.09.25			102.03	101.91	0.12
2019.10.27			101.51	101.47	0.04
2019.11.26			101.56	101.32	0.24
2019.12.14			101.87	101.75	0.12

表 5.71 站点 6 TR20N9 仪器大气压检查表（每月）

日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	误差 (kPa)
2019.04.12	TR20N9	沪制 01040067	101.43	101.39	0.04
2019.05.15			101.26	101.25	0.01
2019.06.21			99.92	99.90	0.02
2019.07.15			99.48	99.50	-0.02
2019.08.26			100.49	100.50	-0.01
2019.09.15			100.90	100.93	-0.03
2019.10.16			101.82	101.80	0.02
2019.11.11			100.78	100.75	0.03
2019.12.14			101.71	101.70	0.01
2020.01.2			102.11	102.10	0.01

表 5.72 站点 7 TR20N9 仪器大气压检查表（每月）

日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	误差 (kPa)
2019.01.10	TR20N9	YB-150A	103.11	103.44	-0.33
2019.02.23			101.88	102.32	-0.44
2019.03.27			102.33	102.62	-0.29
2019.04.15			101.90	101.45	0.45
2019.05.24			100.04	100.45	-0.41
2019.06.25			100.21	100.40	-0.19
2019.07.10			100.26	100.80	-0.54
2019.08.24			100.23	100.50	-0.27
2019.09.15			101.34	101.40	-0.06
2019.10.26			101.95	102.14	-0.19
2019.11.16			102.42	102.12	0.30
2019.12.18			103.33	103.25	0.08
2020.01.20			102.88	102.90	-0.02

表 5.73 站点 8 TR20N9 仪器大气压检查表（每月）

日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	误差 (kPa)
2019.01.16	TR20N9		93.25	92.51	0.74

2019.02.17		沪制 01040067	92.86	92.62	0.24
2019.03.16			93.58	92.97	0.61
2019.04.16			91.81	91.21	0.60
2019.05.17			92.37	91.86	0.51
2019.06.17			92.58	91.96	0.62
2019.07.16			92.51	92.13	0.38
2019.08.16			92.35	91.64	0.71
2019.09.16			93.58	92.87	0.71
2019.10.17			93.53	93.43	0.10
2019.11.15			93.84	93.52	0.32
2019.12.16			93.27	92.81	0.46
2020.01.16			93.82	93.3	0.52

表 5.74 站点 9 OCEC-100 仪器大气压检查表（每月）

日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	误差 (kPa)
2019.07.24	OCEC-100	KESTREL 5500	99.32	99.20	0.12
2019.08.12			98.91	98.94	-0.03
2019.09.24			101.02	101.23	-0.21
2019.10.16			102.21	102.30	-0.09
2019.11.9			101.81	101.70	0.11
2019.12.16			101.05	100.89	0.16

表 5.75 有机碳、元素碳仪器大气压检查汇总表（每月）

序号	站点	日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	误差 (kPa)
1	站点 1	2019.06.03~ 2020.01.12	OCEC-100	SPORTSTAR	98.27~99.50	98.44~ 99.69	-0.19~- 0.17
				Kestrel	100.28~ 102.33	100.43~ 102.32	-0.21~ 0.27
2	站点 2	2019.01.13~ 2020.01.15	OCEC-100	Kestrel-5500	99.59~101.82	99.40~ 101.66	-1.00~ 0.28
				sportstar	99.00~99.42	98.62~ 99.30	0.12~0.38
3	站点 3	2019.01.28~ 2020.01.14	Model4	LTP-03	100.06~ 103.57	100.00~ 103.47	-0.70~ 0.90
4	站点 4	2019.01.15~ 2020.01.17	Model4	LTP-303	96.50~98.56	95.89~ 98.97	-0.78~ 0.61
5	站点 5	2019.06.22~ 2020.01.14	OCEC-100	LTP-03	98.92~102.03	98.96~ 101.91	-0.10~ 0.24
6	站点 6	2019.01.16~ 2020.01.16	TR20N9	沪制 01040067	91.81~93.84	91.21~ 93.52	0.10~0.74
7	站点 7	2019.04.12~ 2020.01.2	TR20N9	沪制 01040067	99.48~102.11	99.50~ 102.10	-0.03~ 0.04
8	站点 8	2019.01.10~ 2020.01.20	TR20N9	YB-150A	100.04~ 103.33	100.40~ 103.44	-0.54~ 0.45
9	站点 9	2019.07.24~ 2019.12.16	OCEC-100	KESTREL 5500	98.91~102.21	98.94~ 102.3	-0.21~ 0.16
误差范围 (kPa)				-1.00~0.90			

由实验结果可知，三种型号的碳组分连续自动监测仪器，连续半年以上的每月标准物质校准结果表明，9 个站点仪器显示的环境大气压值和实测的环境大气压值的示值误差均在 ± 1 kPa 范围内。

参考《环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）要求和上述站点实验结果，本标准规定每月至少对仪器进行 1 次大气压测量示值检查，使用经过计量检定合格的 0.5 级标准气压计对仪器环境大气压进行测量，仪器显示的环境大气压值与实测的环境大气压值的误差应在 ± 1 kPa 范围内，否则应及时对仪器环境大气压示值进行校准。

5.8.1.7 辅助气体流量检查

开展辅助气体的流量检查实验，于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 4 个自动站点，开展 OCEC-100 仪器、Model4 仪器和 TR20N9 仪器燃烧气等辅助气体的流量检查实验，每半年对仪器的辅助气体的流量进行检查，记录流量检查结果，具体数值见表 5.76~表 5.81。

表 5.76 站点 1 Model4 仪器辅助气体的流量检查表（每半年）

站点	站点 1	校准时间	2019.10.18	仪器型号	Model4
辅助气体	次数	设定流量 (ml/min)	实测流量 (ml/min)	流量相对误差 (%)	曲线方程/相关系数 r
氦气载气	1	50	49.00	-2.0	$y = 0.9913x$ $r = 0.9999$
	2	75	74.30	-0.93	
	3	95	94.50	-0.53	
氦甲烷混合气	1	50	47.40	-5.2	$y = 0.9444x$ $r = 0.9996$
	2	75	71.50	-4.7	
	3	95	89.10	-6.2	
氦氧混合气	1	50	50.50	1.0	$y = 1.0199x$ $r = 0.9997$
	2	75	75.80	1.1	
	3	95	97.70	2.8	

表 5.77 站点 2 Model4 仪器辅助气体的流量检查表（每半年）

站点	站点 2	校准时间	2019.8.26	仪器型号	Model4
辅助气体	次数	设定流量 (ml/min)	实测流量 (ml/min)	流量相对误差 (%)	曲线方程/相关系数 r
氦气载气	1	25	26.300	5.2	$y = 1.0237x$ $r = 0.9999$
	2	50	51.386	2.8	
	3	75	76.431	1.9	
	4	95	97.238	2.4	
氦甲烷混合气	1	25	24.875	-0.50	$y = 1.003x$ $r = 0.9998$
	2	50	50.908	1.8	
	3	75	75.491	0.65	
	4	95	94.737	-0.28	
氦氧混合气	1	25	24.744	-1.0	$y = 1.0213x$ $r = 0.9997$
	2	50	51.302	2.6	
	3	75	75.776	1.0	
	4	95	97.750	2.9	

表 5.78 站点 3 OCEC-100 仪器辅助气体的流量检查表（每半年）

站点	站点 3	校准时间	2019.8.8	仪器型号	OCEC-100
辅助气体	次数	设定流量 (ml/min)	实测流量 (ml/min)	流量相对误差 (%)	曲线方程/相关系数 r
氦气载气	1	25	25.070	0.28	$y = 1.0058x$ $r = 0.9996$
	2	50	51.108	2.2	
	3	75	74.912	-0.12	
氮甲烷混合气	1	25	25.350	1.4	$y = 1.0309x$ $r = 0.9999$
	2	50	51.486	3.0	
	3	75	77.495	3.3	
氮氧混合气	1	25	26.581	6.3	$y = 1.0028x$ $r = 0.9996$
	2	50	51.347	2.7	
	3	75	73.900	-1.5	

表 5.79 站点 4 TR20N9 仪器辅助气体的流量检查表（每半年）

站点	站点 4	校准时间	2019.10.17	仪器型号	TR20N9
辅助气体	次数	设定流量 (ml/min)	实测流量 (ml/min)	流量相对误差 (%)	曲线方程/相关系数 r
氦气载气	1	35	33.8	-3.4	$y = 0.9717x$ $r = 0.9999$
	2	65	63.2	-2.8	
	3	90	87.5	-2.8	
氮甲烷混合气	1	10	9.3	-7.0	$y = 0.949x$ $r = 0.9999$
	2	15	14.2	-5.3	
	3	20	19.1	-4.5	
氮氧混合气	1	20	17.8	-11	$y = 0.9003x$ $r = 0.9999$
	2	30	26.9	-10	
	3	40	36.2	-9.5	

表 5.80 有机碳、元素碳仪器流量偏差范围汇总表

辅助气体	站点	仪器型号	流量相对误差范围%
氦气载气	站点 1	Model4	-2.0~-0.53
	站点 2	Model4	1.9~5.2
	站点 3	OCEC-100	-0.12~2.2
	站点 4	TR20N9	-3.4~-2.8
氮甲烷混合气	站点 1	Model4	-6.2~-4.7
	站点 2	Model4	-0.5~1.8
	站点 3	OCEC-100	1.4~3.3
	站点 4	TR20N9	-7.0~-4.5
氮氧混合气	站点 1	Model4	1.0~2.8
	站点 2	Model4	-1.0~2.9
	站点 3	OCEC-100	-1.5~6.3
	站点 4	TR20N9	-11~-9.5

表 5.81 站点 3 OCEC-100 仪器辅助气体的流量检查表（每年）

站点	站点	校准时间	2019.8.8	仪器型号	OCEC-100
氦气载气					
设定流量 (ml/min)		0	25	50	75
实测流量 (ml/min)	1	0.000	25.060	51.110	75.129
	2	0.000	25.080	51.113	74.923
	3	0.000	25.090	51.101	74.684
平均值		0.000	25.077	51.108	74.912

站点	站点	校准时间	2019.8.8	仪器型号	OCEC-100
曲线方程		y=1.0031x+0.1592			
相关系数		0.9998			
氦气反吹气					
设定流量（ml/min）		0	25	50	75
实测流量 （ml/min）	1	0.000	22.749	49.584	74.443
	2	0.000	22.028	50.128	74.453
	3	0.000	22.449	49.004	74.443
平均值		0.000	22.409	49.572	74.446
曲线方程		y=1.002x-0.9684			
相关系数		0.9993			
氮氧混合气					
设定流量（ml/min）		0	25	50	75
实测流量 （ml/min）	1	0.000	26.603	51.365	73.514
	2	0.000	25.989	52.101	73.236
	3	0.000	27.151	50.575	74.950
平均值		0.000	26.581	51.347	73.900
曲线方程		y=0.9859x+0.9871			
相关系数		0.9993			
氮甲烷混合气					
设定流量（ml/min）		0	25	50	75
实测流量 （ml/min）	1	0.000	25.564	51.498	77.284
	2	0.000	25.761	51.276	76.989
	3	0.000	24.725	51.393	78.212
平均值		0.000	25.350	51.389	77.495
曲线方程		y=1.0341x-0.2201			
相关系数		1.0000			

由实验结果可知，氮气载气、氮氧混合气、氮甲烷混合气通道流量的中间浓度点检查流量相对误差除站点 4 有一次氮甲烷混合气通道流量相对误差为 11%，其余均在±10%范围内。

对站点 3 OCEC-100 型号的碳组分仪器每年氮气载气、氮气反吹气、氮甲烷混合气、氮氧混合气通道进行校准曲线绘制，由测试结果可知，氮气载气、氮气反吹气、氮甲烷混合气、氮氧混合气通道流量的校准曲线线性相关系数 r 均大于 0.999。

本标准规定每半年至少对氮气载气、氮气反吹气、氮氧混合气、氮甲烷混合气通道流量进行 1 次单点检查，如流量相对误差超过±10%，则进行校准。每年对氮气载气、氮气反吹气、氮氧混合气、氮甲烷混合气通道流量进行多点检查，实测流量与设定流量的线性相关系数 r 应≥0.999，否则应及时对辅助气体流量进行校准。

5.8.1.8 仪器空白检查

开展空白检查实验，于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 6 个自动站点，开展 OCEC-100 仪器和 Model4 仪器的空白检查实验，每月对仪器进行空白检查，记录空白检查结果，具体数值见表 5.82~表 5.88：

表 5.82 站点 1 OCEC-100 仪器空白检查表（每月）

测试时间	测量次数	OC 实测值 (μg)	EC 实测值 (μg)	TC 实测值 (μg)
2019.05.10	1	0.21	0.16	0.37
	2	0.19	0.14	0.33
2019.06.10	1	0.10	0.13	0.23
	2	0.07	0.11	0.18

测试时间	测量次数	OC 实测值 (μg)	EC 实测值 (μg)	TC 实测值 (μg)
2019.07.25	1	0.15	0.13	0.28
	2	0.08	0.10	0.18
2019.08.7	1	0.08	0.11	0.19
	2	0.08	0.08	0.16
2019.09.26	1	0.03	0.11	0.14
	2	0.05	0.15	0.20
2019.10.06	1	0.09	0.09	0.18
	2	0.07	0.08	0.15
2019.11.27	1	0.09	0.08	0.17
	2	0.11	0.13	0.24
2019.12.09	1	0.07	0.08	0.15
	2	0.06	0.08	0.14
2020.01.21	1	0.03	0.05	0.08
	2	0.07	0.05	0.12

表 5.83 站点 2 OCEC-100 仪器空白检查表（每月）

测试时间	测量次数	OC 实测值 (μg)	EC 实测值 (μg)	TC 实测值 (μg)
2019.02.15	1	0.15	0.19	0.34
	2	0.11	0.04	0.15
2019.03.30	1	0.07	0.05	0.12
	2	0.08	0.06	0.14
2019.04.12	1	0.07	0.07	0.14
	2	0.01	0.05	0.06
2019.05.26	1	0.06	0.02	0.08
	2	0.12	0.05	0.17
2019.06.04	1	0.03	0.05	0.08
	2	0.09	0.11	0.20
2019.07.17	1	0.10	0.07	0.17
	2	0.00	0.06	0.06
2019.08.04	1	0.02	0.07	0.09
	2	0.06	0.06	0.12
2019.09.28	1	0.09	0.06	0.15
	2	0.02	0.04	0.06
2019.10.05	1	0.07	0.09	0.16
	2	0.09	0.08	0.17
2019.11.26	1	0.06	0.05	0.11
	2	0.02	0.05	0.07
2019.12.09	1	0.02	0.05	0.07
	2	0.12	0.05	0.17
2020.01.31	1	0.04	0.04	0.08
	2	0.03	0.05	0.08

表 5.84 站点 3 Model4 仪器空白检查表（每月）

测试时间	测量次数	OC 实测值 (μg)	EC 实测值 (μg)	TC 实测值 (μg)
2019.01.19	1	0.07	0.01	0.08
	2	0.00	0.00	0.00
2019.02.25	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
2019.03.25	1	0.05	0.00	0.05
	2	0.03	0.00	0.03
2019.04.22	1	0.04	0.00	0.04
	2	0.01	0.00	0.01
2019.05.23	1	0.05	0.00	0.05
	2	0.10	0.00	0.10
2019.06.23	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00

测试时间	测量次数	OC 实测值 (μg)	EC 实测值 (μg)	TC 实测值 (μg)
2019.07.22	1	0.04	0.00	0.04
	2	0.02	0.00	0.02
2019.08.21	1	0.07	0.00	0.07
	2	0.07	0.00	0.07
2019.09.22	1	0.05	0.00	0.05
	2	0.06	0.00	0.06
2019.10.22	1	0.08	0.00	0.08
	2	0.07	0.00	0.07
2019.11.20	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.00	0.00	0.00
2019.12.06	1	0.08	0.00	0.08
	2	0.10	0.00	0.10
2020.01.08	1	0.09	0.00	0.09
	2	0.16	0.00	0.16

表 5.85 站点 4 Model4 仪器空白检查表（每月）

测试时间	测量次数	OC 实测值 (μg)	EC 实测值 (μg)	TC 实测值 (μg)
2019.01.10	1	0.09	0.04	0.13
	2	0.02	0.00	0.02
2019.02.14	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.04	0.00	0.04
2019.03.27	1	0.10	0.00	0.10
	2	0.13	0.00	0.13
2019.04.17	1	0.12	0.00	0.12
	2	0.16	0.00	0.16
2019.05.21	1	0.12	0.00	0.12
	2	0.14	0.00	0.14
2019.06.23	1	0.12	0.00	0.12
	2	0.16	0.00	0.16
2019.07.22	1	0.14	0.00	0.14
	2	0.14	0.00	0.14
2019.08.26	1	0.15	0.00	0.15
	2	0.13	0.02	0.15
2019.09.18	1	0.13	0.00	0.13
	2	0.13	0.00	0.13
2019.10.21	1	0.13	0.00	0.13
	2	0.02	0.11	0.13
2019.11.26	1	0.12	0.00	0.12
	2	0.11	0.00	0.11
2019.12.27	1	0.10	0.00	0.10
	2	0.12	0.00	0.12
2020.01.19	1	0.11	0.00	0.11
	2	0.11	0.01	0.12

表 5.86 站点 5 OCEC-100 仪器空白检查表（每月）

测试时间	测量次数	OC 实测值 (μg)	EC 实测值 (μg)	TC 实测值 (μg)
2019.01.21	1	0.08	0.16	0.24
	2	0.07	0.11	0.18
2019.02.20	1	0.08	0.09	0.17
	2	0.07	0.06	0.13
2019.03.21	1	0.03	0.10	0.13
	2	0.05	0.12	0.17
2019.04.28	1	0.15	0.13	0.28
	2	0.12	0.10	0.22
2019.05.21	1	0.09	0.09	0.18
	2	0.08	0.09	0.17

测试时间	测量次数	OC 实测值 (μg)	EC 实测值 (μg)	TC 实测值 (μg)
2019.06.22	1	0.00	0.02	0.02
	2	0.09	0.09	0.18
2019.07.22	1	0.08	0.08	0.16
	2	0.09	0.04	0.13
2019.08.12	1	0.01	0.07	0.08
	2	0.05	0.06	0.11
2019.09.22	1	0.12	0.07	0.19
	2	0.10	0.09	0.19
2019.10.25	1	0.10	0.07	0.17
	2	0.11	0.06	0.17
2019.11.28	1	0.05	0.06	0.11
	2	0.11	0.07	0.18
2019.12.18	1	0.07	0.08	0.15
	2	0.10	0.04	0.14
2020.01.14	1	0.07	0.08	0.15
	2	0.06	0.06	0.12

表 5.87 站点 6 OCEC-100 仪器空白检查表（每月）

测试时间	测量次数	OC 实测值 (μg)	EC 实测值 (μg)	TC 实测值 (μg)
2019.06.24	1	0.01	0.00	0.01
	2	0.04	0.07	0.11
2019.07.12	1	0.06	0.04	0.10
	2	0.05	0.04	0.09
2019.08.24	1	0.03	0.04	0.07
	2	0.06	0.04	0.10
2019.09.16	1	0.01	0.02	0.03
	2	0.01	0.02	0.03
2019.10.17	1	0.03	0.05	0.08
	2	0.03	0.05	0.08
2019.11.14	1	0.03	0.07	0.10
	2	0.04	0.02	0.06
2019.12.15	1	0.16	0.03	0.19
	2	0.01	0.03	0.04
2020.01.14	1	0.03	0.01	0.04
	2	0.01	0.01	0.02

表 5.88 有机碳、元素碳仪器空白检查汇总表

序号	站点	仪器型号	OC 范围 (μg)	EC 范围 (μg)	TC 范围 (μg)
1	站点 1	OCEC-100	0.03~0.21	0.05~0.16	0.08~0.37
2	站点 2	OCEC-100	0.00~0.15	0.02~0.19	0.06~0.34
3	站点 3	Model4	0.00~0.16	0.00~0.01	0.00~0.16
4	站点 4	Model4	0.00~0.16	0.00~0.11	0.00~0.16
5	站点 5	OCEC-100	0.00~0.15	0.02~0.16	0.02~0.28
6	站点 6	OCEC-100	0.01~0.16	0.00~0.07	0.01~0.19
汇总 (μg)			0.00~0.21	0.00~0.19	0.00~0.37

由实验结果可知，对于三种型号的有机碳、元素碳连续自动监测仪器进行半年以上的每月空白检查，上述 4 个站点测试的 TC 值均小于 0.3 μg。站点 1 TC 值除 2 次分别为 0.33 μg、0.37 μg 外，其余均小于 0.3 μg，站点 2 除 1 次为 0.34 μg 外，其余也均小于 0.3 μg。

本标准规定，每月至少对有机碳、元素碳连续自动监测系统进行一次仪器空白测试，TC 仪器空白应≤0.3 μg，否则应及时排查原因，并重新测试空白。

5.8.1.9 正确度检查

开展正确度检查实验，于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 9 个自动监测站点，对 OCEC-100 仪器、Model4 仪器和 TR20N9 仪器进行考核样测试，结果见表 5.89~表 5.98。

表 5.89 站点 1 OCEC-100 仪器考核样测定结果表

测试时间	标准物质证书编号	项目	理论值 (μg)	实测值 (μg)	正确度 (%)	精密度 (%)
2019.11.12	SLF2075	测量 1	10.105	10.33	2.2	
		测量 2	10.105	10.76	6.5	
		测量 3	10.105	10.37	2.6	
		测量平均		10.49	3.8	2.3

表 5.90 站点 2 OCEC-100 仪器考核样测定结果表

测试时间	标准物质证书编号	项目	理论值 (μg)	实测值 (μg)	正确度 (%)	精密度 (%)
2019.07.16	SLF2075	测量 1	5.052	5.31	5.1	
		测量 2	5.052	5.41	7.1	
		测量 3	5.052	5.02	-0.63	
		测量平均		5.25	3.9	3.9

表 5.91 站点 3 Model4 仪器考核样测定结果表

测试时间	标准物质证书编号	项目	理论值 (μg)	实测值 (μg)	正确度 (%)	精密度 (%)
2019.09.28	SLF2075	测量 1	10.105	9.290	-8.1	
		测量 2	10.105	10.256	1.5	
		测量 3	10.105	9.646	-4.5	
		测量平均		9.730	-3.7	5.0

表 5.92 站点 4 Model4 仪器考核样测定结果表

测试时间	标准物质证书编号	项目	理论值 (μg)	实测值 (μg)	正确度 (%)	精密度 (%)
2019.06.12	SLF2075	测量 1	12.63	11.97	-5.2	
		测量 2	12.63	11.95	-5.4	
		测量 3	12.63	12.65	0.16	
		测量平均		12.19	-3.5	3.3

表 5.93 站点 5 OCEC-100 仪器考核样测定结果表

测试时间	标准物质证书编号	项目	理论值 (μg)	实测值 (μg)	正确度 (%)	精密度 (%)
2019.04.28	SLF2075	测量 1	10.52	10.23	-2.8	
		测量 2	10.52	10.13	-3.7	
		测量 3	10.52	9.55	-9.2	
		测量平均		9.97	-5.2	3.7

表 5.94 站点 6 TR20N9 仪器考核样测定结果表

测试时间	标准物质证书编号	项目	理论值 (μg)	实测值 (μg)	正确度 (%)	精密度 (%)
2019.05.27	SLF2075	测量 1	10.500	10.981	4.6	
		测量 2	10.500	11.148	6.2	
		测量 3	10.500	10.584	0.80	
		测量平均		10.904	3.8	2.7

表 5.95 站点 7 TR20N9 仪器考核样测定结果表

测试时间	标准物质证书编号	项目	理论值 (μg)	实测值 (μg)	正确度 (%)	精密度 (%)
2019.09.05	SLF2075	测量 1	8.084	8.056	-0.35	
		测量 2	8.084	8.025	-0.73	
		测量 3	8.084	7.789	-3.6	
		测量平均		7.957	-1.6	1.9

表 5.96 站点 8 TR20N9 仪器考核样测定结果表

测试时间	标准物质证书编号	项目	理论值 (μg)	实测值 (μg)	正确度 (%)	精密度 (%)
2019.06.28	SLF2075	测量 1	12.630	13.681	8.3	
		测量 2	12.630	13.683	8.3	
		测量 3	12.630	13.433	6.4	
		测量平均		13.599	7.7	1.0

表 5.97 站点 9 OCEC-100 仪器考核样测定结果表

测试时间	标准物质证书编号	项目	理论值 (μg)	实测值 (μg)	正确度 (%)	精密度 (%)
2019.08.14	SLF2075	测量 1	5.052	5.11	1.1	
		测量 2	5.052	5.46	8.1	
		测量 3	5.052	4.96	-1.8	
		测量平均		5.18	2.5	5.0

表 5.98 有机碳、元素碳仪器盲样考核汇总表

序号	站点	仪器型号	标准物质证书编号	正确度 (%)
1	站点 1	OCEC-100	SLF2075	2.2~6.5
2	站点 2	OCEC-100	SLF2075	-0.63~7.1
3	站点 3	Model4	SLF2075	-8.1~1.5
4	站点 4	Model4	SLF2075	-5.4~0.16
5	站点 5	OCEC-100	SLF2075	-9.2~-2.8
6	站点 6	TR20N9	SLF2075	0.80~6.2
7	站点 7	TR20N9	SLF2075	-3.6~-0.35
8	站点 8	TR20N9	SLF2075	6.4~8.3
9	站点 9	OCEC-100	SLF2075	-1.8~8.1
正确度范围 (%)			-9.2~8.3	

由实验结果可知，对上述共计 9 个自动监测站点，OCEC-100 仪器、Model4 仪器和 TR20N9 仪器正确度在-9.2%~8.3%范围之内。热学-光学校正法和热学-光学衰减法连续自动测量有机碳、元素碳的各型号仪器比对实验（见 5.5.9 正确度）结果显示，针对含碳量为 10 μg 的标准样品，正确度在-5.8%~9.3%之间，与组分网实际应用（表 5.98）结果接近。本标准规定每季度至少使用有证标准物质对有机碳、元素碳连续自动监测系统进行 1 次正确度检查，重复测量 3 次，正确度应在 $\pm 10\%$ 范围内，否则应及时排查原因，重新测试至正确度达到要求。

5.8.1.10 数据一致性检查

每半年至少对仪器进行 1 次数据一致性检查。数据采集仪记录的数据与仪器显示和存储的数据应一致。当存在明显偏差时，应检查仪器和数据采集仪的参数设置是否正常。每次更换仪器后均应进行数据一致性检查。

5.8.2 量值溯源和传递要求

用于量值传递的计量器具，如流量计、温度计、气压计等，应按计量检定规程的要求进行周期性检定。

5.9 数据有效性判断

参考《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）、《环境空气气态污染物 SO_2 、 NO_2 、 O_3 、 CO 连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）中有关“数据有效性判断”的描述，并结合 OC、EC 连续自动监测系统的特点，本标准规定了数据是否有效的相关判定规则：

- a) 仪器正常运行时的所有监测数据均为有效数据，应全部参与统计。
- b) 对仪器进行检查、校准、维护保养或仪器出现故障等非正常监测期间的数据为无效数据；仪器启动至预热完成时段内的数据为无效数据。
- c) 低浓度环境条件下仪器正常运行出现的零值或负值为有效数据，应采用二分之一方法检出限作为修正后的值参与统计；在仪器故障、运行不稳定或其他监测质量不受控情况下出现的零值或负值为无效数据，不参与统计。
- d) 对于缺失和判断为无效的数据均应注明原因，并保留原始记录。
- e) 与上一组有效数据相比，如 OC、EC 分割点延后超过 50 s，或 OC 与 EC 浓度比值变幅超过 100%，则需对数据标记存疑，并进一步审核图谱判断数据有效性。

通过分析监测数据发现 OC、EC 分割点的准确性对数据质量至关重要，因此数据审核同时参考分割点和 OC 与 EC 浓度比值。由图 5.16 所示，2020 年 8 月 4 日 0:20 至 8 月 5 日 9:00 OC、EC 分割点飘逸延后，分割点延后会导致 OC 与 EC 浓度比值异常偏大。

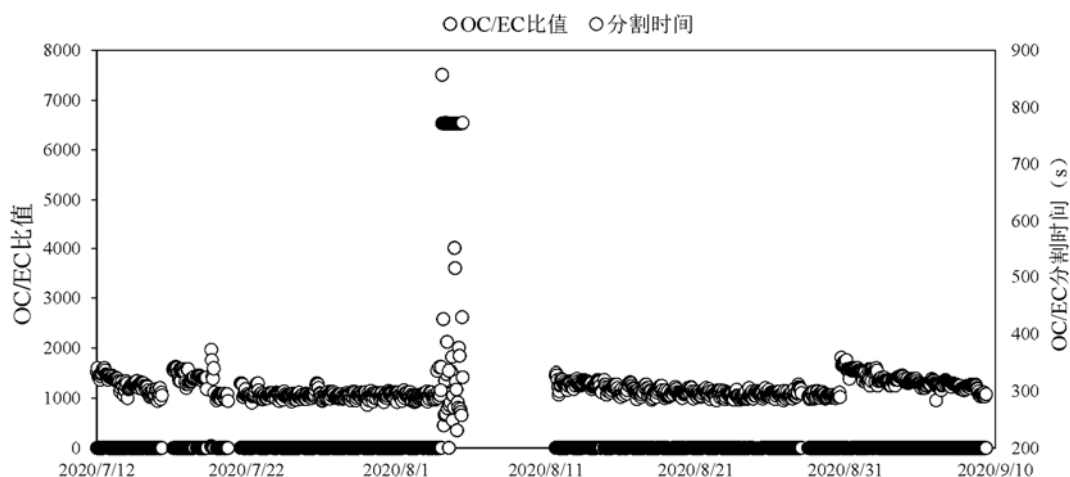


图 5.16 OC、EC 浓度比值与分割时间点

f) 若 OC、EC 监测数据明显受碳酸盐的干扰（如沙尘天等），则该小时数据为无效数据。

6 与开题报告的差异说明

根据征求意见技术审查会时专家意见标准名称修改为：环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测技术规范。

7 标准征求意见稿技术审查情况

2021 年 12 月 10 日，由生态环境部生态环境监测司主持召开《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规范》等 3 项标准征求意见稿技术审查会，专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、标准名称建议修改为：环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中有机碳、元素碳连续自动监测技术规范；

2、建议流量测试 1 h 改为 6 h，注意与相关标准的衔接；

3、进一步完善方法原理和 OCEC 定义的表述；

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

编制组已按标准征求意见稿技术审查时提出的修改意见和建议进行修改完善。

8 标准实施建议

通过手工及自动监测数据的相关性分析可知，两种监测手段获得的监测结果有较好的相关性，但因为两种手段在样品采集的体积、时长、前处理方式上存在差异，导致监测结

果的绝对值有一定的偏差，低浓度时间段尤其明显，属于正常现象。建议相关数据运用中考虑该客观情况，灵活运用监测数据。

9 参考文献

- [1] YANG F, TAN J, ZHAO Q, et al. Characteristics of PM_{2.5} speciation in representative megacities and across China [J]. Atmospheric chemistry and physics, 2011,11:1025-1051.
- [2] 曹军骥. PM_{2.5}与环境[M]. 北京:科学出版社, 2014:195-197.
- [3] CAO J J, RONG B, LEE S C, et al. Composition of indoor aerosols at Emperor Qin's Terra-Cotta Museum, Xi'an, China, during summer, 2004 [J]. China particuology, 2005,3(3):170-175.
- [4] KOCH D. Transport and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in the GISS GCM [J]. Journal of geophysical research-atmospheres, 2001,106(D17):20311-20332.
- [5] VANCUREN R A. Asian aerosols in North America: Extracting the chemical composition and mass concentration of the Asian continental aerosol plume from long-term aerosol records in the western United States [J]. Journal of geophysical research, 2003,108(D20):4623.
- [6] JOHNSON R, HUNTZICKER J. Analysis of volatilizable and elemental carbon in ambient aerosols [J]. Carbonaceous particles in the atmosphere, 1979:10-13.
- [7] SALAM A, BAUER H, KASSIN K, et al. Aerosol chemical characteristics of a megacity in Southeast Asia (Dhaka-Bangladesh) [J]. Atmospheric environment, 2003,37(18):2517-2528.
- [8] CASS G R, BOONE P M, MACIAS E S. Emissions and air quality relationships for atmospheric carbon particles in Los Angeles [M]. In: Wolff, G.T., Klimisch, R.L. (Eds.), Particulate carbon: Atmospheric life cycle. Plenum Press, New York, 1982.
- [9] RAU J A. Composition and size distribution of residential wood smoke particles [J]. Aerosol science and technology, 1989,10:181-192.
- [10] WILLIAMS D J, MILNE J W, QUIGLEY S M. Particulate emissions from in-use motor vehicles. II diesel vehicles [J]. Atmospheric environment, 1989,23:2647-2661.
- [11] CACHIER H, LIOUSSE C, BAUT-M P. Particulate content of savanna fire emissions [J]. Journal of atmospheric chemistry, 1995,22:123-148.
- [12] NOVAKOV T, ANDREAE M O, GABRIEL R, et al. Origin of carbonaceous aerosols over the tropical Indian Ocean: Biomass burning or fossil fuels? [J]. Geophysical research letters, 2000,27:4061-4064.
- [13] QIAO L, JING C, WANG H, et al. PM_{2.5} constituents and hospital emergency-room visits in Shanghai, China [J]. Environmental science & technology, 2014,48:10406-10414.
- [14] DUAN F, HE K, MA Y, et al. Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2005,60:355-364.

- [15] CAO J, LEE SC, HO KF, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period [J]. *Atmospheric environment*, 2003, 37:1451-1460.
- [16] HUANG R J, ZHANG Y, BOZZETTI C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, 514:218-222.
- [17] ÖRJAN G, KRUSÅ M, ZENCAK Z, et al. Brown clouds over South Asia: Biomass or fossil fuel combustion? [J]. *Science*, 2009, 323:495-498.
- [18] BOND T C, DOHERTY S J, FAHEY DW, et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment [J]. *Journal of geophysical research atmospheres*, 2013, 118:5380-5552.
- [19] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气质量标准: GB 3095-2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [20] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气质量指数 (AQI) 技术规定试行: HJ 633-2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [21] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统技术要求及检测方法: HJ 653-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [22] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统技术要求及检测方法: HJ 654-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [23] 国家生态环境部环境监测司、科技标准司. 环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统运行和质控技术规范: HJ 817-2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [24] 国家生态环境部环境监测司、科技标准司. 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行和质控技术规范: HJ 818-2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [25] CAVALLI F, VIANA M, YTTRI K E, et al. Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric measurement techniques discussions* 2010, 3, (1):79-89.
- [26] HUNTZICKER J, JOHNSON R L, SHAH J J, et al. Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method[M]. In: Wolff G.T., Klimisch R.L. (eds), *Particulate carbon*. Springer, Boston, MA, 1982. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4154-3_6.
- [27] CHOW J C, WATSON J G, CROW D, et al. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol science and technology* 2001, 34, (1):23-34.
- [28] US EPA. Standard operating procedure (SOP) for the analysis of organic and elemental carbon (OC/EC) using the Sunset laboratory semi - continuous carbon aerosol analyzer[S]. 2012.
- [29] LEE S C, WATSON J G, CHOW J C. Feasibility of establishing air monitoring super sites in Hong Kong[R/OL][2008-9-18] <https://www.researchgate.net/publication/235341633>.

- [30] 段凤魁, 贺克斌, 刘咸德, 等. 含碳气溶胶研究进展:有机碳和元素碳[J]. 环境工程学报 2007, 1, (8):1-8.
- [31] 邹长伟, 黄虹, 曹军骥. 大气气溶胶含碳物质基本特征综述[J]. 环境污染与防治 2006, 28, (4):270-274.
- [32] APPEL B R, COLODNY P, WESOLOWSKI J J. Analysis of carbonaceous materials in Southern California atmospheric aerosols[J]. Environmental science & technology 1976, 10, (4):359-363.
- [33] WATSON J. Chemical element balance receptor model methodology for assessing the sources of fine and total suspended particulate matter in Portland[D]. Oregon: Oregon Graduate Center, 1979.
- [34] CHOW J C, WATSON J G, PRICHETT L C, et al. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies[J]. Atmospheric environment 1993, 27A, (8):1185-1201.
- [35] CACHIER H, BREMOND M P, Buat- Ménard P. Carbonaceous aerosols from different tropical biomass burning sources[J]. Nature 1989, 340, (6232):371-373.
- [36] TANNER R L, GAFFNEY J S, PHILLIPS M F. Determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol samples by thermal evolution[J]. Analytical chemistry 1982, 54(9):1627-1630.
- [37] FUNG K. Particulate carbon speciation by MnO₂ oxidation[J]. Aerosol science and technology 1990, 12, (1):122-127.
- [38] 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.
- [39] BIRCH M E, CARY R A. Elemental carbon-based method for occupational monitoring of particulate diesel exhaust: Methodology and exposure issues[J]. Analyst 1996, 121, (9):1183-1190.