环境空气颗粒物中有机碳、元素碳监测系统校准规范
(征求意见稿)
编制说明

编制组

2023.06

环境空气颗粒物中有机碳、元素碳监测系统校准规范（征求意见稿）

编制说明

一、任务来源及编制过程

碳质气溶胶主要是由有机碳（Organic Carbon，OC）、元素碳（Elemental Carbon，EC）和碳酸盐碳 （Carbonate Carbon，CC）组成。由于碳酸盐主要存在于粗颗粒中，对大气中碳质气溶胶的贡献一般情况下不做考虑。碳质气溶胶是大气颗粒物的重要组成部分，就全球而言，世界不同地方大气环境中有机碳和元素碳可占到大气细颗粒物气溶胶总质量的 20-60%，其对空气质量、大气能见度、气候变化和人体健康等具有不利影响。作为大气复合污染的关键物种之一，碳质气溶胶是当前国际气溶胶研究领域的热点与前沿。

碳质气溶胶具有重要的气候效应，其中元素碳在可见光宽谱范围内具有很强的光吸收能力，其气候辐射的量级与甲烷相近，是全球气候变化的重要贡献者。若同时考虑直接与间接辐射效应，元素碳是仅次于二氧化碳（CO_2）的增温组分。此外，研究表明部分 OC 也能够吸光，并将这部分能够吸光的有机碳称为棕色碳。目前全球气候模型、气溶胶的辐射强迫估算模型及光学遥感反演模型中大多使用传统的方法，即将有机物简化为光散射物质，而忽略部分有机碳在可见光范围内的光吸收能力。在棕色碳存在情况下，以上简化处理会导致气溶胶光吸收模拟值与观测值偏离，甚至导致气溶胶辐射强迫低估近 20~30%。因此，在全球温室效应加剧的背景下，对碳质气溶胶中 OC、EC 组分的区分及浓度的准确测量能够降低其辐射强迫评估的不确定性，为国家的气候变化相关政策提供科学依据。

同时，碳质气溶胶是重要的燃烧源示踪物，对我国秋冬季灰霾过程的贡献较大。“十四五”期间我国气溶胶颗粒物监测将从质量浓度监测向机理成因监测深化，地面观测数据将更多地应用于源解析等相关模型的输入及验证。根据《“十四五”全国细颗粒物与臭氧协同控制监测网络能力建设方案》，2021 年起在全国 139 个城市布设 150 个手工监测点位和 149 个自动监测点位，其中细颗粒物中元素碳及有机碳为必测项目及后期来源解析输入物种。为保证各站点数据的可比性，更好地管控污染物来源，在计量领域对于碳质气溶胶的准确测量提出了新的要求和挑

战。

气溶胶中有机碳和元素碳的质量浓度通常使用热-光学方法进行测量。热-光学方法的原理是分步氧化 OC 及 EC 并分别进行碳定量。由于样品中部分有机碳可能会在加热过程中焦化，使得部分有机碳转变为焦化碳 (Optical Pyrolyzed Carbon, OPC)。由于 OPC 与 EC 具有类似的热稳定性和吸光特性，为了扣除 OPC 对 EC 分析结果的影响，常采用光学补偿的方法来进行校正。光学补偿法通常分为热光透射法 (Thermal-Optical Transmittance, TOT) 和热光反射法 (Thermal-Optical Reflectance, TOR)两种。确立最早、最为主流的标准方法为美国环保总署下属的视觉环境保护协作监测网络项目（Interagency Monitoring of Protected Visual Environments Program）推荐的 IMPROVE 法和美国环保总署下属的国家职业安全保健研究所推荐的 NIOSH 方法，基于两种方法产生了改进后的 IMPROVE_A 法、NIOSH 5040 法等。IMPROVE 法和 NIOSH 法分别利用 TOR 与 TOT 方法区分 OC、EC，同时其温度节点与停留时间的设置也有所差异。不同测量方法的差异是国内外碳质气溶胶研究关注的重点。Brown 等基于实验室及外场观测探究了 IMPROVE_A、NIOSH870 以及 EUSAAR_2 三种方法的差异，结果显示，三者对于总碳的测量结果接近，而 EC、OC 的测量结果明显不同，其中 NIOSH 法测得的 EC 低于另外两种方法。现有主流方法测量的 OC、EC 差异性使得基于不同方法的研究结果之间缺乏可比性。

中国计量科学研究院于 2022 年提出制定环境空气颗粒物中有机碳、元素碳监测系统校准规范的建议，经全国生态环境监管专用计量技术委员会审议上报市场监督管理总局，2022 年得到批复并下达了制订任务，要求于 2023 年四季度完成报批。

中国计量科学研究院于 2022 年 1 月成立规程编制组，经过多次讨论和实验，于 2022 年 9 月形成“环境空气颗粒物中有机碳、元素碳监测系统校准规范（草案稿）”。之后，编制组分别与国内外厂家、计量机构人员沟通对规范草稿进行了完善，并于 2023 年 6 月形成“环境空气颗粒物中有机碳、元素碳监测系统校准规范（征求意见稿）”。

二、主要编制单位的已有工作基础

2.1 中国计量科学研究院

中国计量科学研究院长期开展大气颗粒物及其组分浓度的计量学研究。在大

气颗粒物计量方面，中国计量科学研究院团队已经建立了大气中细颗粒物质量浓度和数量浓度的量值溯源体系和国家计量标准，测量校准能力通过了国际同行评审，2017 年，中国计量科学研究院参加了国际计量局 BIPM/物质的量咨询委员会 CCQM 组织的气溶胶中颗粒数量浓度和电荷密度的国际比对（CCQM K-150），并获得等效度，测量范围及测量不确定度水平与国外先进实验室相当。

在标准物质研制能力方面，针对颗粒形态标准物质，研究团队已建立标准物质复制、定值所需的电子显微镜、动态光散射、气溶胶电迁移器等关键仪器的校准及溯源技术，实现对固、液、气态中固体颗粒物粒径的准确测量，多次参加 APMP 比对、欧盟标准物质的联合定值，并获得等效度，研制得到 40 余种颗粒粒径国家标准物质。以上标准物质制备和定值技术为滤膜基底颗粒物化学组分标准物质的研制奠定了坚实的基础。

在标准制定能力方面，中国计量科学研究院于 2017 年建立了凝结核粒子计数器的国家计量标准（2017 国量标计证字第 321 号），首次建立了我国气溶胶中颗粒数量浓度的量值溯源和传递标准。通过凝结核粒子计数器国家计量校准规范（JJF1562-2016）、气溶胶粒径谱仪校准规范（JJF1864-2020）、法拉第杯气溶胶静电计校准规范（已报批）、气溶胶稀释器（已报批）等技术规范的制订，逐步完善了我国颗粒数量浓度的量值溯源体系。

在碳质气溶胶方面，中国计量科学研究院已完成模拟颗粒物及环境空气颗粒物碳组分滤膜基底标准物质的研制，选取多种 OC、EC 高纯候选物模拟环境碳质气溶胶特征，采用气溶胶发生技术制备得到不同浓度的 OC、EC 混合标准物质样品，以重量法作为定值方法实现标准物质的溯源；优化气溶胶发生-混匀技术，实现标准物质的膜内高均匀性，得到量值包含 TC、OC、EC 浓度，扩展不确定度分别优于 5%、10%、10%（k=2)，TC 浓度分别在＜30μg/cm^2 及＞50μg/cm^2 范围内的模拟颗粒物碳组分滤膜基底标准物质以及量值包含 TC 浓度，扩展不确定度优于 5%（k=2)，TC 浓度分别在＜30μg/cm^2 及＞50μg/cm^2 范围内的环境空气颗粒物碳组分滤膜基底标准物质。

研究团队拥有气溶胶发生-混匀装置、热学-光学校正法及热学-光学衰减法 OC/EC 监测仪等多种碳质气溶胶相关仪器设备，研究人员在气溶胶组分测量及研究领域具有丰富的经验。

2.2 湖南省计量检测研究院

湖南省计量检测研究院是湖南省人民政府依据《中华人民共和国计量法》设置，并经国家授权的全省最高法定计量检测机构，隶属于湖南省市场监督管理局管理。2002 年获得中国合格评定国家认可委员会实验室认可。湖南省计量检测研究院是湖南省计量标准最齐全、覆盖领域最广泛、检测服务最完善的计量科研服务机构。

湖南省计量检测研究院在颗粒物及碳组分方面开展了深入研究，制定了包括碳硫仪检定装置（[2004]湘量标湘法证字第 078 号）、碳平衡油耗仪校准装置（[2020]湘量标湘法证字第 191 号）等计量标准。

2.3 北京赛克玛环保仪器有限公司

北京赛克玛环保仪器有限公司是专业从事环境大气监测的公司，致力于为大气复合污染监测提供系统解决方案。公司自成立以来，专注于环境大气/颗粒物监测方向，采用世界先进的分析、监测技术，立足国内科研和应用需求前沿，专业打造多层次成体系的解决方案，服务于科研院所和环保、气象、生态、室内监测等不同领域。

在碳气溶胶分析与监测方面，北京赛克玛环保仪器有限公司拥有十分完善的解决方案及产品线，包括 2004 年左右国内开始应用的 OC/EC 实验室分析仪器 DRI 2001A 和之后的升级版多波段热光碳分析仪 DRI 2015（校正法），最新技术的碳气溶胶组分在线分析系统（衰减法），以及光学衰减法的在线/离线/机柜安装/手持式黑碳仪，可以满足碳气溶胶不同科研和应用需求。

北京赛克玛环保仪器有限公司对碳气溶胶监测技术的发展历程及技术的优势与特点和相关仪器的运行、维护、校准等拥有非常丰富的经验，并多次参与环保与气象行业碳气溶胶相关规范/标准的编写。

2.4 山东大学

山东大学环境研究院由中国工程院王文兴院士创建，其环境科学与工程一级学科是山东大学“化学与物质科学”双一流学科群的重要组成部分，入选山东省高水平学科“高峰学科计划”重点建设学科，围绕 $PM_{2.5}$ 理化特性、来源解析及气候效应、霾污染特征与成因、大气氧化性与光化学污染机理、大气酸沉降等开展了前沿性科学研究，建有环境化学实验室与大气环境超级观测站。

在碳质气溶胶质量浓度测量方面，山东大学环境研究院大气环境化学研究所

近年来围绕热-光法测量原理做了大量方法改进，结合溶剂提取、酸熏处理等方法，发展了无机碳酸盐碳、元素碳和有机碳等碳组分的分离技术，分析了不同碳组分的含量；发展并结合了稳定碳和放射性碳同位素“双碳”技术、受体模型源解析方法、黑碳仪“二元”模型方法，实现了环境中碳质气溶胶来源与贡献的精准量化区分。获批国家自然科学基金委应激管理项目支持、山东省重点研发计划项目支持等多个项目支持。

在碳质气溶胶吸光特性方面，山东大学环境研究院大气环境化学研究所发展并应用了滤膜热-光法、原位光声光谱法等技术，融入滤膜溶剂提取等前处理方式，组装并搭建了在线水溶性碳质气溶胶的测量系统，实现了元素碳和水溶性有机碳等吸光特性在线和离线测量。获批国家自然科学基金委青年项目、山东省优秀青年基金（海外）等多个项目支持。

2.5 中国环境监测总站

中国环境监测总站作为全国生态环境监测技术中心、网络中心、数据中心、质控中心和培训中心，主要职能是承担国家生态环境监测任务，引领生态环境监测技术发展，为国家生态环境管理与决策提供监测信息、报告及技术支持，对全国生态环境监测工作进行技术指导。

在碳质气溶胶方面，中国环境监测总站长期开展碳组分监测及校准工作，并于 2021 年按照生态环境部《关于印发<2021 年国家生态环境监测方案>的通知》（环办监测〔2021〕88 号）的相关要求，为进一步规范环境空气颗粒物组分自动监测工作，制定了《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规定》等 3 项技术规定（总站气字〔2021〕558 号）。

2.5 力合科技（湖南）股份有限公司

力合科技（湖南）股份有限公司主要从事环境监测自动化仪器仪表研发、生产和销售的高新技术企业，目前已形成了由分析化学、光电子技术、精密机械、计算机软件和自动控制技术等多学科组成的高科技研发平台，可提供三十多个参数的环境监测仪器。在颗粒物监测方面，该公司长期关注颗粒物组分监测，推行了环境空气质量监测方案及大气颗粒物源解析方案，后者通过集成自主研发的环境空气颗粒物组分监测模块（水溶性离子、OCEC、无机元素）及嵌入国际通用 PMF、CMB 等模型的大数据综合分析平台实现动态高分辨率颗粒物源解析。分

析颗粒物组分特征，达到污染溯源和成因剖析的目的，为区域及城市大气污染精准防治及重污染应急管控提供长期基础数据和技术支撑。

三、国内外碳组分标准方法及标准物质现状

3.1 标准方法及差异

环境空气颗粒物中 OC/EC 监测仪主要用于测量环境空气颗粒物中的 OC、EC 和 TC 的含量，可分为在线式和离线式两种测量方式，主要由采样单元（在线式）、分析单元、数据采集与控制单元、数据处理及通讯单元组成。

采集单元主要有采样头、切割器、采样管、溶蚀器、采样泵等组成，可对环境空气颗粒物进行切割分离，并将颗粒物收集在滤膜上。分析单元按照原理可分为热学-光学校正法（以下简称校正法）和热学-光学衰减法（以下简称为衰减法）。

校正法的工作原理为：滤膜基底样品中的 OC 在高温及惰性气体环境下转化为 CO_2 及少量 OPC，而样品中的 EC 及 OPC 产物在惰性气体/氧混合气体环境中转化为 CO2，两次所得 CO_2 含量可直接被非色散红外检测器（NDIR）检测，或经还原为 CH_4 并在氢气环境下被氢火焰离子化检测器（FID）检测得到，之后结合光学校正 OPC 的结果，可分别计算得到样品中 TC、OC 和 EC 的含量。在光学校正过程中，使用一定波长的激光照射样品，并以反射或透射光强信号作为初始参照值，随着升温程序的进行，光强信号将产生先下降后上升的变化，以回升至初始光强信号的点作为 OC、EC 分割点，并根据分割点将 OPC 校正为 OC。

衰减法的工作原理为：环境空气通过样品采集单元，颗粒物被滤膜截留，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。热氧化法测量样品中 TC 的含量时，以环境空气作为载气，将采集的颗粒物样品于空气中升温，使颗粒物中所有含碳组分快速氧化为 CO_2，利用非色散红外检测器检测 CO_2，计算得到 TC 的含量；光学衰减法测量样品中 EC 的含量时，采用多波长单色光照射颗粒物样品，测量光学衰减率得到 BC 的含量，再通过仪器特定转换系数计算样品中 EC 的含量。

校正法在碳质气溶胶测量中得到了广泛应用，然而各国家和研究团队尚未形成统一有效的测量标准体系，使得不同地区碳质气溶胶测量结果的可比性差，且增加了评估其长期趋势和气候效应的不确定性。因此，开展颗粒物中有机碳 OC 和元素碳 EC 标准物质研制成为评价校正法仪器测量程序和仪器性能的重要计量

标准。

确立最早、最为主流的标准方法为美国环保总署下属的视觉环境保护协作监测网络项目（Interagency Monitoring of Protected Visual Envinonments Program）推荐的 IMPROVE 法和美国环保总署下属的国家职业安全保健研究所推荐的 NIOSH 方法，基于两种方法产生了改进后的 IMPROVE_A 法、NIOSH 5040 法等。IMPROVE 法和 NIOSH 法分别利用 TOR 与 TOT 方法区分 OC、EC，同时其温度节点与停留时间的设置也有所差异，其中 NIOSH 通氦气的最高温度（900℃）高于 IMPROVE（550/580℃），而 IMPROVE 具有更长的停留时间。2010 年，欧盟开展了 EUSAAR（European Supersites for Atmospheric Aerosol Research）项目，确立了新的碳质气溶胶测量标准方法 EUSAAR，并将其统一应用于欧盟大气气溶胶超级站网络。中国环境监测总站于 2014 年 1 月发布的《环境空气颗粒物源解析监测技术方法指南（试行）》中，推荐采用热光透射法测量颗粒物中 EC 和 OC，且 He 气氛中 OC 检测的最高释放温度为 850℃。表 1 中列举了目前主流方法的参数设置及差异。

不同测量方法的差异是国内外碳质气溶胶研究关注的重点。Brown 等基于实验室及外场观测探究了 IMPROVE_A、NIOSH870 以及 EUSAAR_2 三种方法的差异，结果显示，三者对于总碳的测量结果接近，而 EC、OC 的测量结果明显不同，其中 NIOSH 法测得的 EC 低于另外两种方法（如图 1 所示）。Panteliadis 等比对了 17 家实验室基于 NIOSH870 及 EUSAAR_2 方法对同种样品中碳质气溶胶的测量结果，发现两种方法测量的 TC 相关性较好，斜率可达 0.98，相关系数约为 1.00，而 EC 的测量结果相关性低于 TC。

总体来看，现有主流方法测量的 OC、EC 差异较大，使得基于不同方法的研究结果之间缺乏可比性。为形成统一可信的标准方法，需要研发浓度已知的标准物质对各方法的准确性进行判定。

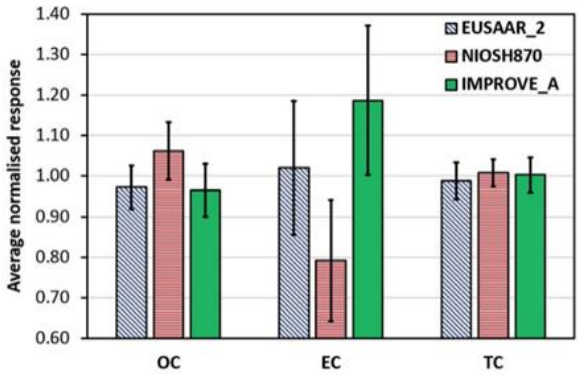

图 1　不同方法的碳质气溶胶浓度测量结果比对

表 1 碳质气溶胶标准方法主要参数对比

	NIOSH	NIOSH 5040	IMPROVE	IMPROVE_A	EUSAAR_2
步骤			温度（℃），停留时间（s）		
He1	310, 60	250, 60	120, 150-580	140, 150-580	200, 120
He2	475, 60	500, 60	250, 150-580	280, 150-580	300, 150
He3	615, 60	650, 60	450, 150-580	480, 150-580	450, 180
He4	900, 90	850, 90	550, 150-580	580, 150-580	650, 180
He/O21	600, 45	650, 30	550, 150-580	580, 150-580	500, 120
He/O22	675, 45	750, 30	700, 150-580	740, 150-580	550, 120
He/O23	750, 45	850, 30	800, 150-580	840, 150-580	700, 70
He/O24	825, 45	940, 120	—	—	850, 80
He/O25	920, 120	—	—	—	—

3.2　国内外校准方法及标准物质

目前，我国针对有机碳、元素碳监测系统的相关标准及规范较少，主要包括 2007 年中国气象局发布的行业标准 QX/T 70-2007《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法》以及 2019 年中国气象局发布的行业标准 QX/T 508-2019《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》，二者仅针对基于热学-光学校正法的离线监测系统，且规定使用已知特定浓度的单一有机物进行标定，例如蔗糖溶液或邻苯二甲酸氢钾溶液 (KHP)。然而，由于该类标准溶液仅含有有机碳，只能验证仪器检测器对总碳(TC)的响应，而无法进一步检验仪器对 OC、EC 的区分和定量是否准确。此外，目前使用的标定溶液（如蔗糖标准溶液）多由各实验室及观测人员自行配置，其所导致的人为误差无法评估。环境监测总站于 2021 年 11 月印发的《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规定》中对基于热学-

光学校正法及热学-光学衰减法原理的在线监测系统进行了规定，首次提到可使用标准膜片进行校准，并规定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）的标准膜片，否则至少应具备出厂比对测试证书。但该技术规定仍未对 OC、EC 示值误差进行规定。

在有机碳、元素碳标准物质方面，基于滤膜的标准物质是研究的热点。其研制思路大致可分为两类，其一是基于复杂实际大气中细颗粒物的样品，以 NIST RM 8785 为代表，将城市再悬浮灰尘 (NIST 1649a)采集至石英滤膜上得到标物。已有研究基于 IMPROVE 以及 NIOSH 方法对 NIST RM 8785 标准物质进行了评估，结果发现尽管两方法得到的总碳结果相一致，但有机碳和元素碳量值差异达到了 60%，且不同实验室基于同一方法的测量结果仍有所差异。基于环境样品的标准物质虽然能够反映真实大气中碳质气溶胶的组成情况，但标准物质的 OC 及 EC 含量无法实现溯源，不能提供二者的精确浓度，因此仅可用于判断总碳测量的准确性。

另一类在研的标准物质则为基于实验室模拟的细颗粒物，但该类标准物质尚未商品化。该标准物质的研制基本思路为：选取可代表气溶胶中有机碳和元素碳成分的化学试剂为原料，通过雾化发生/火花放电等发生技术发生已知浓度和配比的 OC 和 EC 将其沉积在处理好的石英滤膜上，或直接将配置好的 OC、EC 标准溶液或颗粒置于滤膜介质中心，从而得到一套具有已知配比和含量的颗粒物中 OC/EC 标准物质。图 2 展示了 Chai 等基于气溶胶发生模拟制备标准物质的主要装置。该研究采用炭黑、藻酸分别作为 EC、OC 的代表性物种，共制备四组不同浓度的混合膜片，其中 TC 浓度为(19.63~25.53) μg/cm^2，OC 浓度为(9.38~16.82) μg/cm^2，EC 浓度为(7.55~13.45) μg/cm^2。将制备的 EC、OC 及 OC/EC 混合标准物质在七家不同实验室进行分析及结果比对，发现各实验室对标准物质中 TC、OC 及 EC 的测量相对标准偏差分别为<10%、11%及 12%，结果具有一定的一致性。但在该研究中，仅选取了一种特定的有机酸作为 OC 标准物质，与实际大气中 OC 的复杂组成差异较大。Popovicheva 等开展了特制炭黑颗粒样品的研制，通过在石墨化的热炭黑颗粒表面涂覆一层已知数量的有机物，覆盖率在 0.102%~6.06%，从而可代表气溶胶中的 EC 和 OC。使用该技术，EC/OC 比将可被准确控制，从而用于评价碳质气溶胶测量技术的可靠性。上述基于实验室模拟

的标准物质相比于实际大气有以下两个缺陷：其一，在该标准样品中，含有在高温 (大于 900℃) 分解的石墨化 EC，与实际大气中 EC 的分解温度不相符，且 EC/OC 比较高，不符合实际大气特征；其二，由于实际大气中 OC 的种类及性质多样，单一的有机物难以代表真实气溶胶颗粒样品。

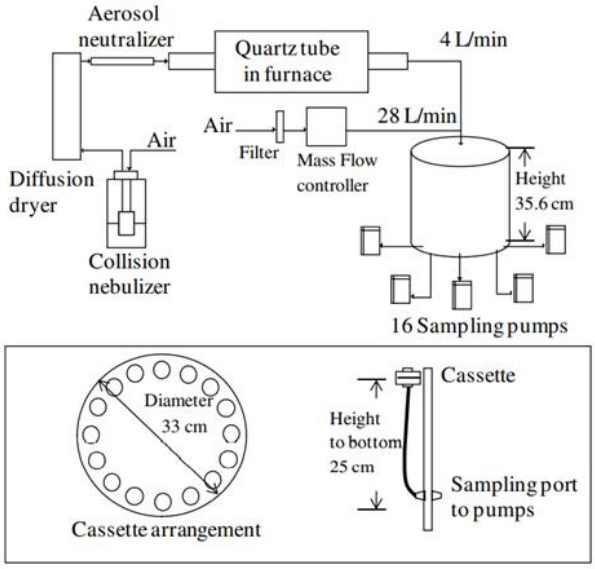

图 2　实验室模拟制备碳质气溶胶标准物质示意图

我国对于碳质气溶胶标准物质的研究开展较少，多集中于分析碳质气溶胶测量的影响因素及不同方法结果比对。在标准物质方面，主要针对总有机碳分析仪的校准展开了有机碳标准物质的研制。黄梓宸等开展了水中总有机碳溶液标准物质的研制，以邻苯二甲酸氢钾作为单一原料，经过特性量值的测量、标准物质的制备、均匀性检验、12 个月稳定性考察以及定值测量等步骤形成了国家二级标准物质。王钊等采用重量-容量法研制了蔗糖总有机碳的标准物质。白玉洁等同样基于邻苯二甲酸氢钾完成了总有机碳分析仪校准用标准物质的研制。此外，针对特殊环境样品，白亚之等及杨佳佳等分别研制了中国近海沉积物以及高演化烃源岩总有机碳的标准物质。表 2 总结了国内已有碳组分代表性标准物质，考虑到研制难度等原因，我国目前碳质气溶胶标准物质主要针对总碳或总有机碳，且多为溶液形态，而在 OC、EC 滤膜基底标准物质上存在明显的空白。

此外，现有标准物质多应用于离线分析方法，而尚缺乏将标准物质应用于目前普及性较高的在线方法的研究。对碳质气溶胶在线监测准确性评估的部分研究，多简单基于在线与离线测量结果的比对与分析。

总体来看，目前国内外均尚未形成统一、成熟的碳质气溶胶标准物质及相应的使用规范，难以保证碳质气溶胶观测的准确性与可比性。

表 2 国内已有碳组分代表性标准物质

标准物质	技术指标	定值方法	原料
水中有机碳溶液标准物质 GBW(E)082426	1000 mg/L，相对扩展不确定度为 2% (k=2)	重量-容量法	邻苯二甲酸氢钾
水中有机碳溶液标准物质 GBW(E)080650	1000 mg/L，相对扩展不确定度为 2% (k=2)	重量-容量法	邻苯二甲酸氢钾
总有机碳溶液标准物质 GBW(E)081239	1000 mg/L，相对扩展不确定度为 1.6% (k=2)	重量-容量法	邻苯二甲酸氢钾
蔗糖总有机碳标准物质	50 mg/L，相对扩展不确定度为 3% (k=2)	重量-容量法	蔗糖
高演化沉积岩总有机碳分析标准物质 GBW07499 GBW07500	26.8%，相对扩展不确定度为 1.3% (k=2)	元素分析仪和氧化热解-电位法	高演化沉积岩
土壤中总有机碳 GSB 07-3838-2021	25.6 g/kg,相对扩展不确定度为 3.8% (k=2)	燃烧氧化-非分散红外法和重铬酸钾容量法	新疆黑钙土

四、制定规范主要的参考资料和依据

制定本规范的主要参考资料主要有：

GB/T 31159-2014《大气气溶胶观测术语》

QX/T 70-2007《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法》

QX/T 508-2019《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》

进行不确定度评定的主要技术依据有：

JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

五、规范的主要内容

本规程为了使有机碳、元素碳监测系统对社会出具准确、可靠、有效的数据，满足各行业领域的检测需求并对仪器的计量性能进行较为全面的评价，规范起草小组对仪器的主要性能的技术指标进行统一、合理、符合实际的规定。校准项目

主要有以下几项：零点、流量示值误差、碳浓度示值误差、测量线性、重复性等主要性能的校准方法和各项指标的要求、校准结果的判定等做了统一的规定，同时对校准条件、校准标准物质等也做了统一的要求。

5.1 零点

在 QX/T 508-2019 的 7.3 中对仪器空白分析方法进行了详细规定。7.3 中仪器空白分析的方法为：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 μg/cm^2，否则应重复进行仪器空白，或者检查分析仪器的气密性、膜托清洁程度等。本校准规范基本采用了与 QX/T 508-2019 中相同的技术要求及方法，即对仪器零点的要求为＜0.5 μg/cm^2。

为有效评价和校准仪器的零点，在本规范中对零点的校准方法规定如下：

按照实际样品测试的程序，对空白滤膜进行测试，连续测量 6 次，根据公式（1）计算平均值作为零点。

$$\overline{C}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{6} C_{0_i}}{6} \times 100\% \qquad (1)$$

式中：$\overline{C}_0$—被校仪器的零点值，μg/cm^2；

C_{0_i}—被校仪器零点的第 i 次测量值，μg/cm^2。

5.2 流量示值误差

QX/T 70-2007 与 QX/T 508-2019 中未对监测系统流量做出相关规定。《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规定》5.3 及 6.4.2 中对仪器流量及其检测方法进行了详细规定。具体如下：

取下采样头，将标准流量计的出气口通过流量测量适配器连接到待测仪器的进气口，待仪器显示的流量稳定后开始流量测试，连续测试 1 h，每隔 5 min 记录 1 次标准流量计和监测仪器的瞬时流量值（工况）。平均流量偏差应在±5%范围内，流量相对标准偏差应≤2%。

在本规范中选用流量计校准仪器的流量示值误差，具体过程为：

对于在线仪器，将标准流量计的出气口连接到被检仪器的进气口。读取流量计的 3 次工况流量测量值，并计算其平均值$\overline{Q}_m$。根据公式（2）计算被校仪器的采样流量误差。

$$\Delta_Q = \frac{Q_s - \overline{Q}_m}{\overline{Q}_m} \times 100\% \qquad (2)$$

式中：Δ_Q—被校仪器的流量示值误差；

Q_s—被校仪器的流量设定值，L/min；

$\overline{Q}_m$—流量计的 3 次测量平均值，L/min。

5.3 碳浓度示值误差

碳组分浓度是有机碳、元素碳监测系统重要的计量性能指标。对离线监测系统， QX/T 508-2019 在 7.3 仪器稳定性检查中规定进行单点检测，具体如下：在烘烤后测得的 TC 小于 0.5μg/cm^2 的空白石英纤维膜上，用注射器滴入 10 微升邻苯二甲酸氢钾或蔗糖标准溶液进行三次重复分析，三次分析的 TC 质量的平均值与标准溶液中碳的质量的相对误差应在±5%之内。对在线监测系统，《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规定》5.9 中对 TC 的正确度指标进行了规定，具体为：至少配制 6 组碳质量为 10 μg 的标准物质，按照样品测试流程进行测试，记录测试结果，计算相对误差，d 值应在±10%范围内。

由于标准物质的限制（邻苯二甲酸氢钾或蔗糖标准溶液），QX/T 508-2019 及《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规定》仅对 TC 进行了规定，而并未对 OC、EC 示值误差做出规定。

在此基础上，本规范基于如表 3 所示的标准物质对有机碳、元素碳监测系统中 TC、OC、EC 的浓度示值误差进行了详细规定，具体如下：

TC、OC、EC 的浓度示值误差应分别在±12%、±20%、±20%范围内。

a. 若被校仪器为校正法，分别选取 2#和 3#标准物质；若被校仪器为衰减法，分别选取 4#和 5#标准物质。在膜片上铳取 6 个子样（如图 2 所示）作为被测样品。

b. 使用被校仪器对 6 个被测样品分别进行测量。若被校仪器为校正法，记录 TC、OC、EC 的 6 次测量结果；若被校仪器为衰减法，记录 TC 的 6 次测量结果；按照公式（3）、（4）和（5）计算 TC、OC、EC 的示值误差。

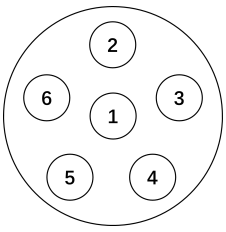

图 2 标准膜片铳取示例

$$\triangle C_{TC} = \frac{\overline{C}_{TC} - C_{TC}}{C_{TC}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\triangle C_{OC} = \frac{\overline{C}_{OC} - C_{OC}}{C_{0C}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\triangle C_{EC} = \frac{\overline{C}_{EC} - C_{EC}}{C_{EC}} \times 100\% \quad (5)$$

式中：$\triangle C_{TC}$、$\triangle C_{OC}$、$\triangle C_{EC}$—TC、OC、EC 浓度示值误差，%；

$\overline{C}_{TC}$、$\overline{C}_{OC}$、$\overline{C}_{EC}$—被校仪器 TC、OC、EC 浓度的 6 次测量平均值，μg/cm²；

C_{TC}、C_{OC}、C_{EC}—标准物质 TC、OC、EC 浓度的标准值，μg/cm²。

其中对 TC、OC、EC 的浓度示值误差应分别在±12%、±20%、±20%范围内的规定主要参考标准物质自身标称值不确定度及相关试验数据，此误差范围高于 QX/T 508-2019 及《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规定》中基于单组分有机标准溶液的误差范围，主要是由于滤膜基底标准物质的不确定度高于溶液基底，但前者更能够表征真实采样及分析样品。

表 3 标准物质技术要求

编号	标准物质名称	标准物质量值	相对扩展不确定度（*k*=2)
1#	蔗糖或 KHP 纯度标准物质	纯度已知，且优于 99.5%	U_{rel}≤1.5%
2#	模拟颗粒物碳组分滤膜基底标准物质	TC、OC 和 EC 浓度已知，且 TC 浓度＜30μg/cm²	TC：U_{rel}≤5% OC：U_{rel}≤10% EC：U_{rel}≤10%
3#	模拟颗粒物碳组分滤膜基底标准物质	TC、OC 和 EC 浓度已知，且 TC 浓度＞50μg/cm²	
4#	环境空气颗粒物碳组分滤膜基底标准物质	TC 浓度已知，且＜30μg/cm²	TC：U_{rel}≤5%
5#	环境空气颗粒物碳组分滤膜基底标准物质	TC 浓度已知，且＞50μg/cm²	

5.4 测量线性

《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规定》中对监测系统测量线性做出了规定，具体如下：

配制至少含 6 个校准点（包括零浓度）的校准曲线，其中第二个浓度点碳质量应低于 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。准确移取不同体积的蔗糖标准溶液滴加至空白滤膜上（或者使用不同浓度的标准膜片），将仪器设置为手动进样，绘制校准曲线，校准曲线线性相关系数 r 应≥0.995。

本规范中基本采用了《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规定》中的相关规定，在此基础上对不同原理监测系统使用的标准物质种类进行了区分（标准物质种类参见表 1），具体如下：

测量线性 r^2 应≥0.99。

a. 对于校正法仪器，选用 1#标准物质；对于衰减法仪器，选用 4#和 5#标准物质。

b. 使用超纯水和 1#标准物质配制浓度在（0.5~5）μgC/μL 范围的 6 种标准溶液。分别移取 10μL 的标准溶液，依次滴加至铳取的空白滤膜上，得到 6 个不同碳含量的滤膜基底标准样品。使用校正法仪器依次测量上述 6 个样品，并记录仪器对每个样品的 TC 测量值。通过公式（6）计算测量线性。

c. 在空白滤膜铳取 1 个子样，在 4#和 5#标准物质上分别铳取 4 个子样。使用衰减法分别测量如表 4 所示的 6 种样品（编号 a~f），并记录仪器对每个样品的 TC 测量值。通过公式（6）计算测量线性。

$$r^2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n}(C_{Pi}-\bar{C}_P)(C_{Si}-\bar{C}_S)\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}(C_{Pi}-\bar{C}_P)^2 \times \sum_{i=1}^{n}(C_{Si}-\bar{C}_S)^2} \quad (6)$$

式中：r^2—被校仪器的测量线性，无量纲量；

C_{Pi}—被校仪器测量的第 i 个样品 TC 质量，μg；

C_{Si}—标准物质的第 i 个样品 TC 质量，μg；

$\bar{C}_P$—被校仪器测量的 6 个样品 TC 质量平均值，μg；

$\bar{C}_S$—标准物质的 6 个样品 TC 质量平均值，μg。

表 4 测量线性校准用样品

编号	样品组成
a	空白滤膜
b	1 个 4#标准物质子样

c	1 个 5#标准物质子样
d	2 个 4#标准物质子样
e	1 个 4#标准物质子样+1 个 5#标准物质子样
f	2 个 5#标准物质子样

5.5 重复性

重复性是测量仪器的重要计量性能之一。在本规范中，参照了 QX/T 70-2007《大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法》、QX/T 508-2019《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》以及《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规定》对有机碳、元素碳监测系统重复性进行了规定。

重复性的校准方法为：

a. 使用超纯水和 1#标准物质配制浓度为 1μgC/μL 的标准溶液。移取 10μL 的标准溶液滴加至铳取的空白滤膜上，得到 6 个含碳量为 10μg 的滤膜基底标准样品。使用校正法仪器测量上述 6 个样品，并记录仪器对每个样品的 TC 测量值。按公式（7）计算得到测量重复性。

$$\delta_C = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(C_i - \overline{C})^2}{n-1}}}{\overline{C}} \times 100\% \qquad (7)$$

式中： δ_C—测量重复性，%；

$\overline{C}$ —TC 测量平均值，μg；

C_i—第 i 次 TC 测量值，μg；

n—测量次数，n=6。

b. 在 5#标准物质上铳取 6 个子样。使用衰减法测量上述 6 个样品，并记录仪器对每个样品的 TC 测量值。按公式（7）计算得到测量重复性。