

碳成分检测方法（热光反射法）

第二版

碳成分分析法（热光反射法）

目录

1. 概要	1
2. 设备和器具	1
2.1 分析设备	1
2.2 使用器具	4
3. 试剂	4
4. 试验操作	4
4.1 设定分析条件和调整仪器	5
4.2 试样分析	6
4.3 校正仪器和制作标准曲线	7
5. 浓度计算	10
5.1 各组分的碳浓度计算	10
5.2 有机碳和元素碳的浓度计算	11
6. 妨碍检测的事项及其对策	12
7. 精度管理	13
7.1 检测下限值和定量下限值的检测	13
7.2 检测操作空白值	14
7.3 检测旅运空白值和检测值的修正	14
7.4 双重检测	15
7.5 设备的灵敏度变动	15
7.6 条件的研究以及检测值可靠性的确认	15
8. 参考文献	16

碳成分分析法（热光反射法）

1. 概要

碳是环境大气中颗粒物的主要成分，分为有机碳（OC: Organic Carbon）、元素碳（EC: Elemental Carbon）以及碳酸盐碳（CC: Carbonate Carbon）三个种类。其中，有机碳还被称为挥发性或非吸光性碳，元素碳还被称为吸光性碳。

将颗粒物中的碳成分分成OC和EC进行分析的方法，一般有以下两种：二氧化锰催化热氧化法（TMO: Thermal Manganese dioxide Oxidation method）和热光法（Thermal / Optical method）。由于EC没有标准物质，因此根据分析法对OC和EC的区别进行定义。

二氧化锰催化热氧化法根据石墨细颗粒的氧化特性，把利用二氧化锰作为催化剂、在525℃以下不被氧化的碳成分定义为EC。热光法则根据EC具有的吸光性质，将吸光的碳成分定义为EC，而OC是在氦（He）氛围中加热分析试样时挥发分离的碳成分，通过监控试样吸光率的变化，修正在这一过程中发生热分解*1碳化的量。修正方法中，有根据试样的激光反射率或透射率的方法，分别被称为TOR（Thermal Optical Reflectance）和TOT（Thermal Optical Transmittance）。经对照两者的结果，发现TOT法的碳化修正量较多。这是因为试样滤网内部有碳化的成分（注1）。

以下介绍在美国 IMPROVE（Interagency Monitoring of Protected Visual Environments）、STN（Speciation Trend Network）等广泛用于分析环境大气试样中的碳成分的热光法，着重介绍IMPROVE采用的TOR分析法。目前，可以利用这一方法进行分析的设备有DRI（Desert Research Institute）公司的产品和Sunset公司的产品。

*1 热分解（Pyrolysis）：通过不全燃烧/氧化，使有机碳化合物变为元素碳。有机碳部分分析中的碳化。

2. 设备和器具

2.1 分析设备

图2.1-1是利用热光法的碳分析设备概念图。

热光法是在不同温度和分析氛围中，从石英纤维滤网收集的试样中分离碳成分，再进一步区分OC和EC，分别进行检测。这种方法的原理基于以下所示假设：有机碳化合物在低温下，可从置于He氛围的试样中挥发分离，而EC则既不被氧化也不被分离。实际上，在加热分离的过程中，有机化合物被热分解和碳化，因此需要对检测中的热分解量进行修正。为了修正热分解量，需要在不同的温度和氛围中选择性地对OC和EC进行氧化，分别定量各自的碳量。同时还要监控这一过程中激光反射率或透射率的变化，从而检测热分解量。

关于分析设备的光学部分（激光和光检测器），在滤网试样上照射激光，连续监控来自试样的反射和透射试样的激光强度。反射和透射的激光强度主要根据试样上的EC量而发生变化。在热分解过程中发生OC热分解和碳化，当EC增加时，激光吸收增加，反射率和透射率均变小。

接下来在分析氛围中加入氧气，EC开始分离，滤网上的EC量减少，激光吸收也减少，反射率和透射率则开始增大。因此，反射或透射的激光强度受OC热分解和碳化的影响，从检测开始的数值（初始值）减少；当在分析氛围中加入氧气后，随着EC的分离，其强度又开始增大，再次返回分析初始值（分割时间）。截至该分割时间为止的EC发生量，被视为等同于OC的热分解量，因此从EC减去该发生量，并加入OC，进行修正。

分析设备包括两个部分：由分析炉、氧化炉、甲烷转化炉以及检测器组成的检测碳浓度（热分离）部分、以及监控试样滤网激光强度（光学修正）的部分。

(1) 试样引进台

可以放置切成适当形状和大小的试验片，耐受1000℃温度，并可送入分析炉中。可以通过热电偶等检测试验片附近的温度。

(2) 分析炉

装有石英管，可从室温升至1000℃。本文指在规定的分析氛围从试样滤网上分离碳化合物。

(3) 氧化炉

使用二氧化锰（ MnO_2 ）或具有同等性能的物质作为氧化催化剂。本文指把在分析炉中试样滤网上分离的碳化合物转换为二氧化碳（ CO_2 ）。

(4) 甲烷转化炉

使用六水硝酸镍（ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ）或具有同等性能的物质作为还原催化剂。本文指把氧化炉生成的 CO_2 还原成甲烷（ CH_4 ）。

(5) 检测器

使用氢火焰离子化检测器（Flame ionization detector: FID）。本文指检测甲烷转化炉产生的 CH_4 。

(6) 激光发射仪

氦-氖激光等。

(7) 激光检测仪

光检测仪等。

(8) 使用的气体

① 超高纯度氦（纯度为99.99995%以上）：载气用（必要时，使用 oxygen/moisture trap,

hydrocarbon trap 等，提高纯度)。

② He中5%CH₄: 用于校正注入、校正、催化剂检查

“用于校正注入”气体是指使用注射器注入分析路径的气体;“用于校正”是指与设备始终相连接、每次检测时校正分析设备状态时使用的氣體。

③ He中10 %O₂: 载气用

④ 高纯度氢: 用于FID的火焰

⑤ 压缩空气: 用于FID以及压送气体用(一般情况下,使用氢火焰离子化检测器进行GC分析时,使用空气压缩机作为压送空气的供给源。但考虑到质量和稳定性,最好使用纯空气(空气瓶))。

对于设备的校正和还原催化剂的检查,除了上述②He中5%CH₄以外,有时还使用He中5%CO₂(注2)。

使用的气体流量,应该根据设备和零部件状态,妥善设定。

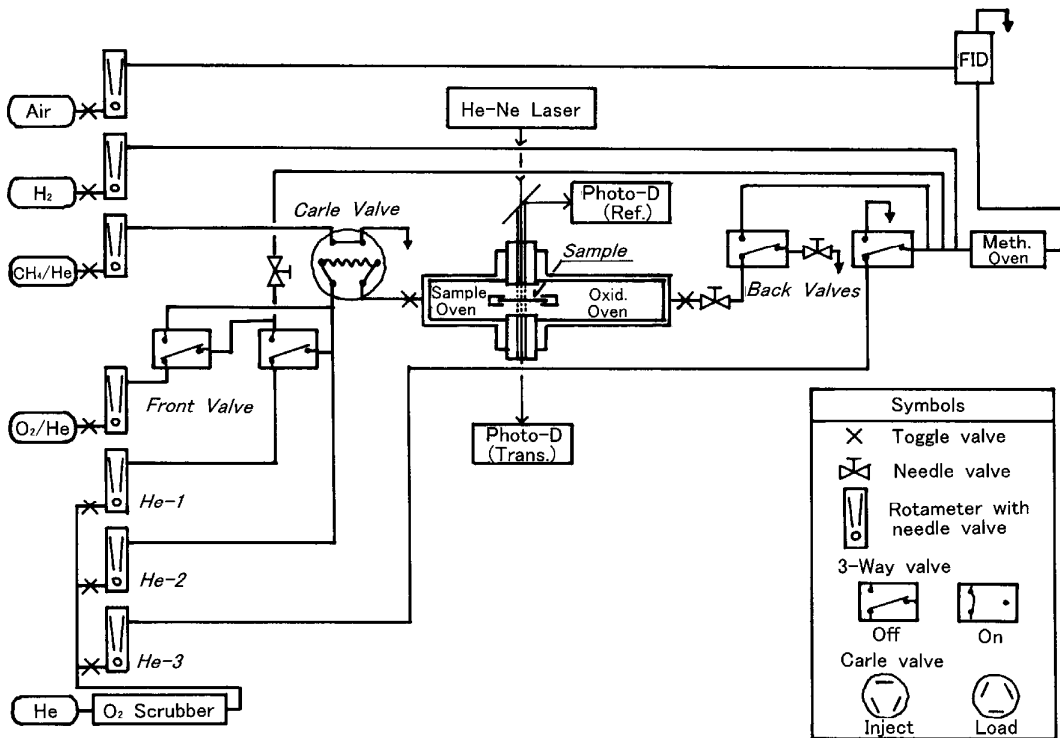


图2.1-1 碳分析仪概念图
(示例为 DRI Model 2001 检测系统图)

2.2 使用器具

使用前，用蘸浸乙醇的纱布等擦拭使用的器具等，充分减低污染的可能性。

(1) 不锈钢切割机等

用于从石英纤维滤网上切取试验片。

(2) 注射器等

用于校正时，使用液体用0.025mL注射器（25 μ L）、气体用1mL及2.5mL（1000 μ L、2500 μ L）注射器。

(3) 镊子

用于更换试验片。镊子尖锐利。

(4) 玻璃皿等

从石英纤维滤网切下试验片时，作为承受台使用。使用不对试样造成污染的玻璃等材质。

(5) FID点火用打火机

3. 试剂

(1) 校正用试剂

邻苯二甲酸氢钾（KHP： $C_6H_4(COOK)(COOH)$ ）、蔗糖（ $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）等。

(2) 氧化炉的氧化剂

二氧化锰（ MnO_2 、结晶）或者具有同等性能的氧化剂。

(3) 甲烷转化炉的还原剂

六水硝酸镍（ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ）或者具有同等性能的还原剂。

(4) 碳酸盐碳分析用试剂

盐酸（HCl、0.4 M溶液）或磷酸（ H_3PO_4 ）（注3）。

(5) 校正用试剂的制备

去离子蒸馏水。

4. 试验操作

分析试样前，认真确认4.1项规定的设定分析条件及设备的调整状况，实施4.3项规定的设

备校正并制作标准曲线。在妥善调整设备之后再开始操作。

4.1 设定分析条件和调整仪器

碳分析仪的分析作业由电脑程序自动控制，分析前需设定必要的分析条件。以下介绍设定分析条件和调整仪器时的注意事项。

4.1.1 设定分析温度

使用热分离法取得正确的检测结果，重要的是要妥善设定分析温度。为了能够正确控制试样滤网的实际温度，应该注意监控试样滤网温度的热电偶的配置以及软件等的特性。

4.1.2 温度设定条件和分析方案

表4.1-1和表4.1-2列出了与美国EPA采用的温度条件不同的两个分析方案。确认仪器按照每个碳组分*2设定了适宜的分析温度。无论使用哪一种分析方案，都不是按一定时间分割各碳组分的分析时间，而是把截至FID峰值析出结束为止的时间设定为分析时间。光学修正使用反射的修正值，以便监控滤网表面收集的颗粒状态（注1）。

分析方案开始采用的是IMPROVE方案，后来发现试样滤网的实际温度高于主要在美国使用的碳分析仪（DRI Model 2001）和以前曾经使用的碳分析仪（DRI/OGC等）的设定温度（请参阅参考文献3）。在美国，使用DRI的碳分析仪时，为了能与DRI/OGC等的IMPROVE方案检测结果相吻合，用DRI Model 2001等进行分析时，采用的是设定温度高于IMPROVE方案的IMPROVE_A方案。在DRI验证时，DRI Model 2001的两个方案的分析结果显示：OC、EC及TC（Total Carbon、全碳）几乎没有差异，但在各碳组分之间出现差异。因此认为：不同方案的检测结果无法在组分水平进行比较。为此，在分析发生源等时，如果采用各碳组分的结果，需要选择适宜的方案。

日本蓄积了十多年的IMPROVE方案数据。与这些现有数据进行比较、或与美国目前主流IMPROVE_A方案数据进行比较时，需要按照使用目的选择相应方案。

另外，IMPROVE方案的OCI温度上升不如IMPROVE_A方案快。这是因为IMPROVE方案的初始温度更低，检测挥发性有机碳时，应予以注意。

根据以上所述，提示分析结果时，重要的是要明确记载采用的分析方案以及光学修正方法。

*2 碳组分：各检测条件的分析氛围中产生的碳。

表4.1-1 IMPROVE 方案

碳组分	检测条件	
	分析温度	分析气氛
OC1	120℃	He
OC2	250℃	He
OC3	450℃	He
OC4	550℃	He
EC1	550℃	98% He + 2% O ₂
EC2	700℃	98% He + 2% O ₂
EC3	700℃	98% He + 2% O ₂

表4.1-1 IMPROVE_A 方案

碳组分	检测条件	
	分析温度	分析气氛
OC1	140℃	He
OC2	280℃	He
OC3	480℃	He
OC4	580℃	He
EC1	580℃	98% He + 2% O ₂
EC2	740℃	98% He + 2% O ₂
EC3	840℃	98% He + 2% O ₂

4.1.3 调整气体流量和检查泄漏

气体流量有可能对检测值造成影响，因此保持正确流量十分重要。

安装设备时、以及检修或更换氧化炉和甲烷转化炉时，应确认和调整气体流量，同时还应检查有无泄漏。如有泄漏，则根据需要更换零部件。

在开始日常的分析之前，确认各气体流量是否保持正常状态。操作阀门将He氛围切换到He+O₂氛围时，应调整各气体流量，维持流量不变。

用于FID燃烧的氢气和助燃空气流量的变动将会给FID的灵敏度造成影响，使FID的底线和校正峰值出现变动，应待流量稳定之后再进行分析。尤其是分析低浓度的试样时，FID的底线变动对峰值计数值的影响很大，应予以注意。如果已经对设备进行了充分调整，则校正峰值的变动范围通常在上一次进行分析时的1%以内。

当变动超过5%时，应确认气体流量和有无泄漏，对设备进行调整。如果采用DRI Model 2001之类的设备，使用套圈紧固试样引入部分，气体通道处于密封状态，在分析作业过程中有时套圈松动，导致校正峰值下降。这种情况下，应该确认套圈有无松动，排除原因后，再次分析试样。另外，如果套圈过紧，套圈和连杆的摩擦增强，有可能导致EC2和EC3附近的底线升高。因此，应妥善紧固套圈。

4.2 分析试样

以下介绍采用上述设备进行碳分析的程序。

- ①调查使用气体的二次压力，确认可以正常供给。
- ②确认FID、甲烷转化炉以及氧化炉已经达到设定温度。
- ③将分析设备使用的气体流量调节至标准流量，点燃FID。
- ④确认各部分的温度和流量处于稳定状态后，将仪器空白用石英纤维滤网置于试样引进台，放入分析炉，空燃至分析炉和滤网的碳成分充分分析出（必要时反复几次进行空燃）。
- ⑤确认分析炉的温度降至75℃以下，然后检测仪器空白（注4）。
- ⑥确认仪器空白检测值低于0.5 $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 。确认校正峰值的计数值和FID的底线没有出现异常。空白值高时，实施空燃操作；校正峰值的计数值和FID的底线出现异常时，排除原因，然后再次检测仪器空白。经过以上准备后，按照与仪器空白检测相同的操作方法，检测实际试样。
- ⑦从收集试样的滤网上切下滤网片，置于试样引进台上，放入分析炉中。按照4.1.2项所示分析条件，调整分析炉中的氛围，同时，连续使用激光照射试样滤网，监控反射率和透射率。各碳组分的峰值出现后，注入一定量的校正用气体（He中5%CH₄），计数校正峰值。为了最大限度抑制分析检测中的FID性能和时间所造成的电漂移影响，以该峰值面积为标准，计算各组分的碳量。检测结束后，确认各碳组分的峰值、激光强度的变化、校正峰值的计数值有无异常。
- ⑧按照同样的程序检测操作空白用滤网和空运空白用滤网。
- ⑨一系列的检测结束后，按照与制作标准曲线相同的程序检测标准曲线中间浓度的标准溶液，确认仪器的灵敏度没有发生变化。

4.3 校正仪器和制作标准曲线

4.3.1 校正

校正碳分析仪检测浓度时，妥善注入校正用He中5%CH₄标准气体、He中5%CO₂标准气体、邻苯二甲酸氢钾（KHP）和蔗糖标准溶液。为了提高精度，最好使用标准溶液和标准气体进行两种校正，但在日常作业中，可以只使用其中一种进行校正（注5）。

按照4.3.2项所示，使用标准溶液或气体制作标准曲线，求出标准曲线的倾斜度。标准曲线的倾斜度表示分析设备整体的全碳响应状态，其中包括氧化炉和甲烷转化炉的效率以及FID的灵敏度。

每次启动设备时都应实施校正。校正时，确认标准曲线的倾斜度与上一次校正时的差值低于 $\pm 5\%$ 。除非更换分析设备的催化剂等发生重大变化以外，标准曲线的倾斜度不会出现较大变化。

不关闭分析设备使其连续运转时，每半年实施一次校正即可。但应该在经过一定的时间间隔后，例如：检测一系列试样前后，检测标准曲线的中间浓度，确认数值有无变化。

如果标准曲线倾斜度的变化超过 $\pm 5\%$ 时，应检查有无泄漏，并按照7.5项的规定，检查催化剂，找出原因，排除障碍后，再次制作标准曲线。

开始使用新的校正用气体瓶时，也应该进行校正。制作标准曲线，更换新的倾斜度数值。

4.3.2 制作标准曲线的步骤

制作标准曲线的目的在于：决定利用标准曲线的倾斜度、将FID计数值换算成碳 μg 量时使用的校正系数。制作方法有两种：使用经过加热处理的石英纤维滤网片上添加适量的KHP和蔗糖溶液制作；使用适当容量的He中5%CO₂和He中5%CH₄制作。

(1) 使用KHP和蔗糖溶液制作标准曲线

使用KHP和蔗糖溶液制作标准曲线的方法包括：制作不同阶段、不同浓度的几种标准溶液，将各种标准溶液的一定量滴入滤网片；制作一种标准溶液，将该标准溶液按照不同容量滴入滤网片。以下详细介绍制作不同阶段、不同浓度的几种标准溶液，将各种标准溶液的一定量滴入滤网片，制作标准曲线的方法。

在100mL的去离子蒸馏水中，按照以下所示量溶入KHP或蔗糖试剂，制作4种不同浓度的溶液。

表4.3-1 标准溶液的制备

溶液中的碳浓度 ($\mu\text{gC/mL}$)	试剂的溶解量 (g)	
	KHP	蔗糖
900	0.191	0.214
1800	0.383	0.428
2700	0.574	0.642
3600	0.765	0.856

在分析炉中加热清洁的石英纤维滤网片，完全去除该滤网上的空白碳，将滤网放冷至50℃以下，滴入10 μL 的KHP或蔗糖溶液。彻底烘干试样，以免水蒸气影响FID，然后按照与通常试样相同的流程进行检测。

烘干试验片时，按照每一溶液1 μL 吹拂试样滤网1分钟，或使用红外线灯进行烘干。

记录各试样峰值的计数值除以校正峰值的计数值后得到的数值。

另外，除了标准溶液以外，只滴入10 μL 去离子蒸馏水，按照与标准溶液相同的流程进行检测，确认去离子蒸馏水的背景。有背景时，从试样峰值的计数值与校正峰值的计数值之比中，减去背景峰值的计数值与校正峰值的计数值之比，记录该数值。

(2) 制作He中5%CO₂和He中5%CH₄的标准曲线

制作He中5%CO₂和He中5%CH₄的标准曲线时，注入以下所示气体量：

- ①CO₂或CH₄气体 100 μL （使用1000 μL 注射器）
- ②CO₂或CH₄气体 250 μL （使用1000 μL 注射器）
- ③CO₂或CH₄气体 500 μL （使用1000 μL 注射器）
- ④CO₂或CH₄气体 1000 μL （使用1000 μL 注射器注入1次、使用2500 μL 注射器注入1次）

⑤CO₂或CH₄气体 1500μL（使用2500μL注射器）

与标准溶液的步骤相同，记录各试样峰值的计数值除以校正峰值的计数值后得到的数值。

(3) 制作用于DRI公司制造的碳分析仪的标准曲线

依据（1）项或（2）项的结果，以碳的 μg量为横轴，以试样峰值的计数值与校正峰值的计数值之比为纵轴，制作标准曲线（图4.3-1）。无法形成一条直线时，再次检测。利用使用的标准试样分析结果，求出通过零点的回归直线。将求出的回归直线倾斜度的倒数作为校正系数。

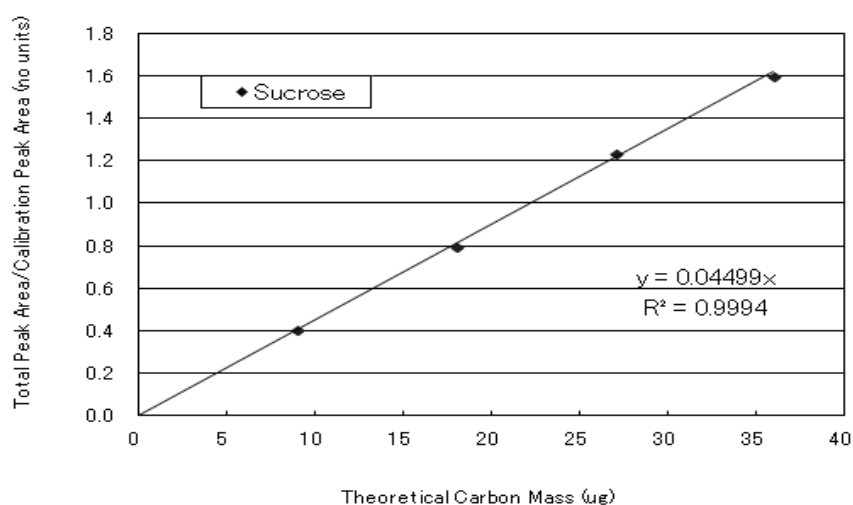


图4.3-1 标准曲线示例（蔗糖溶液）

(4) 制作用于Sunset公司的碳分析仪的标准曲线

Sunset公司制造的碳分析仪显示的是碳换算值，因此，需要利用理论上的碳量和实测值制作回归直线（按照5.1项介绍的计算各组分碳浓度的公式 W_c 计算碳量）。按照上述（1）项介绍的制作KHP及蔗糖的标准曲线的步骤，检测标准溶液。除了标准溶液以外，还利用与标准溶液相同的方法检测去离子蒸馏水，确认其背景的有无。如有，则记录从试样实测值减去背景实测值的数值。

以理论碳量为横轴，以实测值为纵轴，在图上标示（图4.3-2）。如有明显偏离的实测值，应重新检测。利用标准试样的分析结果，求出通过零点的回归直线。将上一次设定仪器时使用的校正系数除以图4.3-2所示的回归直线倾斜度，作为新的校正系数。

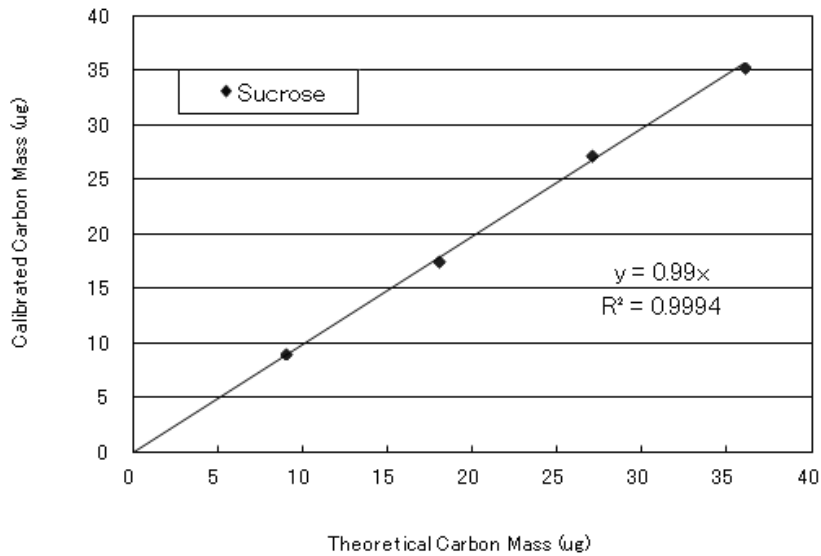


图4.3-2 用于Sunset公司的碳分析仪的标准曲线示例（蔗糖溶液）

5. 计算浓度

5.1 各组分的碳浓度计算

各组分的碳浓度计算方法如下所示。

首先，在4.1.2所示氛围中依次计数各组分的峰值，然后注入一定量的校正用气体（He中5%CH₄），计数校正峰值。将4.3.2项求出的校正系数乘以各峰值计数值与校正计数值之比，求出各组分的碳量。

利用以下公式，计算每个用于分析的滤网片中碳组分的碳量 W_f (μgC) 以及大气细颗粒物（PM_{2.5}）中含有的碳浓度 C_f ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)。

$$W_f = \frac{A_f \times m}{A_c}$$

W_f : 用于分析的滤网片中各碳组分的碳量 (μgC)

A_f : 各组分的峰值面积计数值

A_c : 校正峰值的面积计数值

m : 校正系数

$$C_f = \frac{(W_{fs} - W_{fb}) \times S / s}{V}$$

C_f : 各组分的空气中PM_{2.5}含有的碳浓度 ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)

W_{fs} : 用于分析的试样滤网片中各碳组分的碳量 (μgC)

W_{fb} : 用于分析的空白滤网片中各碳组分的碳量 (μgC)

S : 收集PM_{2.5}试样的滤网面积 (cm²)

s : 用于分析的滤网片面积 (cm²)

V : 收集量 (m³)

5.2 有机碳和元素碳的浓度计算

利用5.1项求出的各组分的碳浓度,按照以下计算方法计算有机碳(OC)及元素碳(EC)等。用光学修正计算的有机碳的碳化修正*³量(OC_{Pyro}),求出OC及EC。

(1) 有机碳(OC: Organic Carbon)

He氛围中的OC₁、OC₂、OC₃及OC₄的组分,试样产生的碳加上碳化修正量。

$[OC_1 + OC_2 + OC_3 + OC_4 + OC_{Pyro}]$ 。

(2) 元素碳(EC: Elemental Carbon)

(He+O₂)氛围中的EC₁、EC₂及EC₃的组分,从试样产生的碳中减去碳化修正量。

$[EC_1 + EC_2 + EC_3 - OC_{Pyro}] = [TC - OC]$ 。

(3) 全碳(TC: Total Carbon)

He及(He+O₂)氛围中,从OC₁至EC₃的组分的试样中产生的碳。

$[OC_1 + OC_2 + OC_3 + OC_4 + EC_1 + EC_2 + EC_3]$ 。

(4) 其他

①挥发性有机碳

在He氛围中的OC₁组分之间,从试验片挥发的有机碳。 $[OC_1]$ 。

②高温有机碳

从有机碳中减去挥发性有机碳。 $[OC - OC_1]$ 。

③低温元素碳

(He+O₂)氛围中的EC₁组分,从试样产生的碳中减去碳化修正量。 $[EC_1 - OC_{Pyro}]$ 。

一般认为是在低温条件下不全燃烧时产生的碳成分,被称为Char EC(参考文献6)。例如:来自生物质的燃烧。

④高温元素碳

(He+O₂)氛围中的EC₂及EC₃组分,从试样产生的碳中减去这两个峰值的碳化修正量。 $[EC_2 + EC_3 - OC_{Pyro}]$ (在EC₂、EC₃的条件下检测的物质)。

一般认为,主要是在高温条件下不全燃烧时在气体-颗粒化过程中、凝集在超细颗粒上而生成碳成分,被称为Soot EC(参考文献6)。例如:来自柴油尾气。

*³ 碳化修正:在He氛围中热分解后碳化的有机碳,在(He+O₂)氛围中,对于从试样滤网中分

离的量进行修正。用于修正激光强度返回初始值的激光分割*4前检测的EC1组分的碳量。

- *4 激光分割 (Laser Split): 把来自试样的激光强度返回初始值的时段, 作为有机碳和元素碳的分界线。截至这一阶段经过热分解碳化的有机碳全部被除掉, 这一阶段后原有的元素碳开始产生。通常, 在EC1组分发生分割, 偶尔也会在EC2发生。

6. 妨碍检测的事项及其对策

妨碍检测的事项及其对策如下所示。

- ① 黄沙飞散时, 预计含有大量的黄沙颗粒(土壤颗粒), 在这种情况下, 应该注意碳酸盐碳。参考黄沙飞扬观测信息, 如果EC2高于通常时期, 则有可能含有大量的碳酸盐碳。如果分析试样中的碳酸盐碳占全碳的5%以上时, 则会妨碍分析。分析滤网试样时, 可以事先进行酸处理, 排除碳酸盐碳所致妨碍。另外, 在通常的碳分析操作前, 通过检测试样酸化时产生的CO₂, 便可对碳酸盐碳进行定量(注3)。
- ② 如果存在土壤中的某种矿物, 则会影响对热分解的修正。当试验片被加热时, 矿物颜色发生变化, 其结果, 试样通常变得深暗。对于含有较多再次飞扬的土壤性颗粒的试样, 需要人工分离OC和EC(其方法包括对已经分析完毕的试样再次进行分析, 求出基值再次计算等)。
- ③ 主要是土壤试样或含有大量土壤的试样中的某种矿物, 其颜色或试样表面发生一时性变化, 导致影响激光反射。这种效应与上述情况不同, 其变化具有可逆性, 温度依赖性较高。
- ④ 有颜色的有机物发生挥散, 其反射率增高, 导致影响激光修正。这一效应可以通过研究OC部分分析过程中的激光强度, 比较容易地进行确认。
- ⑤ 某些元素(Na、K、Pb、Mn、V、Cu、Ni、Co、Cr)具有在低温条件下分离EC的催化作用。这类元素对分析过程中的碳峰值分布造成影响。
- ⑥ 沉淀物中含有的水蒸气或者试样酸化后剩下的水蒸气, 会使FID的基线出现变动。在这种情况下, 流入载气, 在分析设备中对试验片进行干燥, 这样可以排除上述影响。
- ⑦ 关于碳量较少的试样, 由于吸附在滤网上的气体状OC量相对高于颗粒碳, 因此导致OC值产生正误差, 并有可能使EC值产生起因于OC碳化修正的较大误差。
- ⑧ 关于EC量较高的试样(公路沿途大气、隧道内大气或排气、柴油车尾气等), 尤其是EC1的峰值极大(例如50 μg/cm²以上)时, 在峰值急剧升高的过程中, 激光强度返回初始值, 因此, 稍微有时间偏差等就会给修正值造成很大变动, 致使OC值产生较大误差。实际上, 即使热分解碳化的有机碳量很少, 但由于EC1的峰值较大, 因此出现修正值过大的倾向。
- ⑨ 抽样分析一部分点状试样(安德森采样器收集的分级试样等)时, 可以发现试样上激光照射的区域里, 同时存在收集颗粒后的有色点状部分和没有收集颗粒的白色部分。使用激光进行照射这种不均匀的试样时, 白色部分的响应比有色点状部分灵敏, 因此, 激光修正值一般偏大。由此, 从原理上而言, 不能正确地对点状试样进行光学修正。

7. 精度管理

7.1 检测下限值和定量下限值的检测

7.1.1 检测下限和定量下限

关于操作空白试样用滤网，按照与通常试样相同的程序进行检测，将得到的检测值用浓度计算公式换算成大气浓度。检测5个以上试样，求出标准误差（ s ），将其3倍值作为检测下限值、10倍值作为定量下限值。

$$\text{检测下限值} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{定量下限值} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

操作空白试样用滤网的定量下限值容易受到器具或操作过程等变更或污染等检测条件及检测环境的影响，因此，每次检测时都应该实施。操作空白值较高时，应该充分检查预处理和分析设备、分析环境等，待操作空白值下降后，再进行检测（注6）。

7.1.2 对定量下限值和精度应考虑的事项

为了保证分析精度，应该考虑以下事项。

①定量下限值随着石英纤维滤网含有的碳浓度值的变动而变动。为了更加降低定量下限值，需要将使用前的滤网在高温炉中进行加热处理，清除碳污染物。

在350℃下加热处理1个小时以后，滤网的空白浓度分别为OC: $0.37 \pm 0.1 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 、EC: $0.00 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ （低于设备的检测下限）左右。以上供参考。

②加热处理的滤网在运送和保存过程中，会吸附气体状有机物，旅运空白的定量下限值随着分析后的旅运空白数及其空白浓度的变动而变动。表7.1-1列出DRI碳分析仪的旅运空白检测下限值。该旅运空白下限值被定义为依据IMPROVE方案的石英纤维滤网检测结果（ $n = 693$ ）而得到的分析值的标准偏差的3倍。

表7.1-1 DRI碳分析仪的旅运空白检测下限值示例

全有机碳 TOC	0.82 $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$
高温有机碳 HOC	0.81 $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$
全元素碳 TEC	0.19 $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$
高温元素碳 HEC	0.12 $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$
全碳 TC	0.93 $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$

③加热处理石英纤维滤网的酸挥发碳酸浓度，随着时间的推移，空白值大幅度增大，变动范围为0.0~1.0 $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 。空白值大幅度发生变化的原因，有可能是因为石英纤维的碱性部位与环境大气中的CO₂发生反应而生成的物质所致。

④无论是实际大气试样还是发生源试样，试样的均一性对结果的再现性而言极其重要。整个滤网含有10 μg 以上的TC，并均匀沉淀在滤网上时，重复检测精度通常为5%以下；

沉淀不均匀时，重复检测的结果有可能发生大约30%的变化。碳酸盐碳的检测结果精度大致为10%。

⑤为了使激光更加准确地区分OC和EC，应注意以下事项：在OC分析炉中从滤网上分离的碳，通过分析路径，由FID检测。截至激光分割时间为止处于分离状态的碳被FID检测出来，需要一定的时间。为此，计算截至激光分割时间为止处于分离状态的碳量，求出光学修正量时，需要在激光分割时间上加上截至激光分割时间为止处于分离状态的碳被FID检测出来的时间，由此计算截至该时间为止被FID检测出的碳量。

分析设备出厂时，已将分析炉分离的碳被FID检测出来的时间调整为一定的时间，设定为一定的数值，但由于该时间因分析路径（石英管）的长度和内径等的不同而变动，因此，在更换催化剂时，应检测时间，予以确认。当该时间与更换前不同时，最好改变仪器的设定。记录自向分析炉中（试样的分析位置）注入标准气体、截至被FID检测出来的时间，即可求出该时间。

⑥激光区别OC和EC的精度，受到激光强度返回初始值时激光强度的倾斜度以及被分割的碳峰值大小的影响。一般情况下，激光分割时间的再现性为10秒以内，计算的激光分割误差为检测TC的5%以下。

⑦利用TOR分析已知浓度的碳量时，TC的确切度为2~6%。OC和EC的区别确切度为5~10%。

7.2 检测操作空白值

检测试样之前，应先进行操作空白试验，确认由于滤网预处理、向分析仪器引入试样等操作所引起的污染，设定不妨碍试样分析的检测环境。另外，操作空白值会受到器具、操作过程变更、发生污染等的检测条件及检测环境的影响，因此，每实施一系列的检测时，都必须进行操作空白试验。

按照规定的方法，检测5个试样以上的操作空白用滤网，求出操作空白值。应该竭力降低操作空白值换算成大气浓度时的换算值。如果该换算值变大时，应充分检查预处理、分析设备和分析环境等，待操作空白值下降后，再行检测。

7.3 检测空运空白值和检测值的修正

空运空白试验是为了确认从采样准备阶段到试样分析阶段是否发生污染，除了采样操作以外，使用运送方法与试样完全相同的滤网进行分析，作为空运空白值。从采样到运送试样的过程中有可能受到污染时，必须实施空运空白试验。但如果能够确认防止污染措施已经做到万无一失，则无需每次都实施该项检测。为了确保采样的可靠性，应事先充分研究空运空白值，必要时可以提示该检查数据。一系列采样的调查地区、调查时期、运送方法或距离等均视为相同时，以试样数量10%左右的频度，至少取3个试样实施空运空白试验，求出平均值和标准偏差（ s ），按照以下方法对检测值进行修正。如果3个试样的空运空白检测结果出现较大偏差、而且如果进行减算则将给检测结果带来较大误差时，建议实施从统计学角度考虑

的、妥当次数的旅运空白试验。

- (1) 当旅运空白值的平均值（以下简称“旅运空白值”）与操作空白值视为同等时，可以忽视移动过程中的污染，从检测值中减去操作空白值，计算浓度。
- (2) 如果在移动过程中发生污染、导致旅运空白值大于操作空白值时，则从分析试样的检测值中减去旅运空白值，计算浓度。从检测旅运空白值时的标准偏差（ s ）中求出检测下限值和定量下限值。因受运送过程中的污染的影响，取决于旅运空白值的定量下限值变大时，即使是通常可以测得浓度的试样，也有可能达不到下限值。在这种情况下，应该首先找出污染原因，排除该原因之后再次采样。

7.4 双重检测

为能保证试样收集和分析的综合可靠性，需要对同样条件下收集的两个以上试样进行相同分析，确认定量下限值以上浓度的各检测对象物质的两者之差在30%以下（确认每个检测值处于平均值的 $\pm 15\%$ 以内）。如果相差过大，则检测值的可靠性有问题，原则上按照缺失值处理。在这种情况下，应该对收集流量、系统有无泄漏、分析仪是否稳定等各种必要事项进行检查，得到改善后，再次收集试样。

可以根据需要，在一系列的试样收集过程中，按照试样数量的10%左右的频度实施双重检测。

7.5 设备的灵敏度变动

定期检测标准曲线中间浓度的标准溶液，确认其灵敏度的变动在标准曲线的 $\pm 5\%$ 以内。如果超过 $\pm 5\%$ ，则需要排除原因，再次对以前的试样进行检测。

一般情况下，对分析设备的性能进行日常监控时，可以只利用分析结束后注入校正用气体（He中5% CH₄）确认校正峰值的计数值即可。虽然流量和FID等的调整没有问题，但校正峰值的计数值低于推荐范围或者急剧降低时，其原因有可能是因为氧化催化剂或还原催化剂未能良好发挥作用，因此需要根据情况更换催化剂。催化剂正常发挥作用是确保分析精度的关键，应该使催化剂始终保持良好状态（注7）。

7.6 条件的研究以及检测值可靠性的确认

研究分解条件时，可使用认证标准物质（CRM: Certified Reference Material）。为了保证一系列分析操作的检测值的可靠性，需要定期进行确认。尤其是像大气粉尘那样组成成分复杂的环境试样，为了综合校正检测系统，可以通过分析与检测对象物质成分类似的标准物质，验证分析方法的妥当性。但是，关于分析碳成分，有意见指出，修订前的手册中记载的参照试样（NIST Reference Material (RM) 8785, Air particulate matter on filter media）不均一、与参考值之间存在较大偏差（Raes *et al.*, 2011）。利用粉体试样Standard Reference Material (SRM) 1648a（Urban Particulate Matter）或者NIES CRM No.28（城市大气粉尘）时应注意，提供的总碳数值并非认证值。为了对检测系统自主实施综合性检修而使用自

行收集的试样时，总碳的变动一般在10%以内，但应该注意试样的均一性和稳定性。

综上所述，由于目前还没有适用于碳分析精度管理的标准物质，因此，分析设备的日常管理至关重要。从这个意义上而言，也必须实施校正（4.3.1项）和灵敏度变动的确认（7.5项）作业。

8. 参考文献

- 1 Atmoslytic Inc.: "DRI Model 2001 OC/EC Carbon Analyzer" Instruction Manual, February, 2002.
- 2 Chow, J.C. *et al.*: "Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements", *Aerosol Science and Technology*, **34**: 23-34, 2001.
- 3 Chow, J.C. *et al.*: "The IMPROVE_A Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis: Maintaining Consistency with a Long-Term Database", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **57**:1014-1023, 2007.
- 4 DRI Division of Atmospheric Sciences: "DRI Standard Operation Procedure - Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis of Aerosol Filter Samples -", DRI SOP #204.6, Revised June, 2000.
- 5 DRI Division of Atmospheric Sciences: "DRI Standard Operating Procedure - DRI Model 2001 Thermal/Optical Carbon Analysis (TOR/TOT) of Aerosol Filter Samples - Method IMPROVE_A", DRI SOP #2-216.1, Revised November, 2005.
- 6 Han, Y. *et al.*: "Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC", *Chemosphere*, **69 (4)**: 569-574, 2007.
- 7 Karanasiou, A., Diapouli, E., Cavalli, F., Eleftheriadis, K., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., Reche, C.: "On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols", *Atmospheric Measurement Techniques*, **4**, 2409-2419, 2011.
- 8 Pritchett, L.C. *et al.*: "DRI Model 4000X Thermal/Optical Carbon Analyzer Maintenance and Troubleshooting Manual", DRI Document 1991; No.8747.1F, Jan. 31.
- 9 Raes, F. *et al.*, aerosols and climate: "Uncertainties and the need for standardization", Aerosol Metrology for Climate Workshop, Gaithersburg, MD, USA, Mar 2011.

（注1）热光法用于监控滤网表面时，采用反射；用于监控滤网内部时，采用投射。一般情况下，滤网内部的热分离比滤网表面的热分离慢，因此，投射的修正量大于反射的修正量。

分析滤网表面收集的浮游颗粒物等成分时，适合采用反射修正。另一方面，分析滤网内部存在的气体状况等成分时，适合采用投射修正。

(注2) He中5%CO₂除了使用注射器直接注入设备中以外,还可在平时处于连接状态的校正用管道上安装转换旋塞等,用于切换He中5%CH₄和He中5%CO₂这两种气体,这样可以定量注入。

(注3) 据报告称,进行碳酸盐碳的分析时,有利用盐酸的方法和利用磷酸的方法(参考文献1、5及7)。进行酸处理,有可能对设备内部造成腐蚀,应该予以注意。由于碳酸盐碳的分析方法尚未确立,因此在检测时,还需要研究相关事宜。

(注4) 例如: DRI公司的分析设备在分析结束后,冷却风扇开始转动,利用缺省程序将分析炉的温度降至100℃。而且,放入下一个试样后,吹拂中风扇继续转动,通常温度降至75℃以下。

Sunset公司的分析设备中,有些设备在检测结束后,分析炉的冷却风扇继续转动,采用这种规格的分析设备时,应确认分析炉的温度已降至75℃以下后,再进行下一个检测。

由于开始分析时分析炉温度有可能对低温区域的检测值造成影响,因此应该留意开始分析时的分析炉温度。

(注5) 使用标准溶液校正时,有可能受到标准物质气化的影响以及起因于滤网的空白的的影响。使用标准气体校正时,虽然没有上述影响,但容易产生注入误差。为此,可以使用标准溶液和标准气体两种方式进行校正。这样,即使出现误差,也可以确认是否得到相同结果。根据经验,细心操作时,由CH₄标准气体、CO₂标准气体、KHP及蔗糖标准溶液制作的标准曲线的倾斜度差值在5%以下。

但是,如果采用没有校正用气体注入端口的设备时,无法使用标准气体进行确认,因此在使用标准溶液进行校正时,应该注意起因于滤网的空白值。

(注6) 关于设备检测下限值和设备定量下限值,考虑如下。

(1) 设备检测下限值和设备定量下限值

经过充分调整的分析设备,设定设备检测下限值和设备定量下限值,以确认可以检测较低的浓度。

关于设备定量下限值附近的的标准气体或标准溶液,按照制作标准曲线时的分析步骤进行检测,将检测值按照浓度计算公式换算成大气浓度。检测次数为5次以上,求出标准误差(si),将其3倍数值作为设备检测下限值、10倍数值作为设备定量下限值。

$$\text{设备检测下限值} = 3si \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

$$\text{设备定量下限值} = 10si \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

(2) 方法检测下限值和方法定量下限值

滤网空白或者预处理过程中的污染等起因于分析操作过程。

若有操作空白值,则按照规定的操作,检测5个试样以上的操作空白试样,将检测值按照浓度计算公式换算成大气浓度,求出标准误差(sm),将其3倍数值作为方法检测下

限值、10倍数值作为方法定量下限值。

方法检测下限值 = $3sm$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

方法定量下限值 = $10sm$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

分别对照(1)和(2)的下限值,取其中较大的数值作为检测下限值和定量下限值,用于计算和报告 $\text{PM}_{2.5}$ 中的碳浓度。

在分析碳过程中,采用添加标准气体和标准溶液的方法求出(1)项所述设备检测下限值和定量下限值时,由于标准添加量的误差或实验室的大气有机碳附着在滤网上,致使低浓度区域的检测结果出现较大偏差,并不是只反映设备偏差的结果。而且,由于没有用于按照不同组分进行低浓度检测的标准物质,因此,即使检测时细心留意标准添加量或附着在滤网上的气态有机碳,也很难正确得到每个组分的设备检测下限值和设备定量下限值。

虽然原本应该利用标准物质中计算设备检测下限值和设备定量下限值,但目前尚没有合适的标准物质。因此在进行碳分析时,比较现实的方法是利用(2)项介绍的方法检测下限值和方法定量下限值。

使用(2)项所示计算检测下限值和定量下限值时,有的组分不能检测到峰值,无法计算检测下限值和定量下限值,但这类组分也有检测下限值和定量下限值。由于目前尚没有合适的标准物质,因此暂定为零。

参考资料中提示了实际的检测结果。应用DRI Model 2001,按照IMPROVE方案将蔗糖标准溶液 $1.5\mu\text{gC}$ ($0.1\mu\text{gC}/\mu\text{L}$ 为 $15\mu\text{L}$)加入洁净的滤网中,检测5次。其结果显示从OC1至EC1的组分检测出峰值,呈现出浓度高的组分的检测下限值和定量下限值也比较高的倾向。

另外,为了确认设备自身的空白值,首先空燃滤网,然后为了防止实验室氛围中的有机碳吸附,不打开试样引入部分,反复检测5次。其结果,没有检测到任何组分的峰值。

【参考资料】反复检测蔗糖标准溶液 $1.5\mu\text{gC}$ 的结果

($n=5$, 每次分析(μgC))

	OC1	OC2	OC3	OC4	OCpyro	EC1	EC2	EC3	OC	EC
平均值	0.0017	0.79	0.60	0.10	0.00	0.0050	0.00	0.00	1.5	0.050
检测下限值	0.012	0.11	0.14	0.044	0.00	0.059	0.00	0.00	0.20	0.059
定量下限值	0.041	0.35	0.45	0.15	0.00	0.20	0.00	0.00	0.68	0.20

(注7) 采用以下方法,确认催化剂状态。

② 使用 CO_2 标准气体,可以确认还原催化剂的状态。

②使用CH₄标准气体，可以确认任一种催化剂的状态。如果还原催化剂的状态良好，则CH₄标准气体的响应与CO₂标准气体的响应相同。检查氧化催化剂时，不使用甲烷转化炉、将氧化炉管道出口直接连接FID，或者充分降低甲烷转化炉的温度、使催化剂不发挥作用。如果CH₄完全转换成CO₂，则得不到FID的任何响应。检测KHP或蔗糖溶液等，与CH₄或CO₂的响应进行比较，检查OC的回收率等。

除了使用注射器将1000 μ L左右的CH₄标准气体或CO₂标准气体注入分析路径以外，还可在设备的校正用气体通道上安装转换塞等，用于切换两种标准气体。这样，即可注入CH₄标准气体，也可注入CO₂标准气体。