



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ□□□-202□

环境空气 颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）中 有机碳和元素碳的测定 热光分析法

Ambient air—Determination of organic carbon and elemental carbon in
PM₁₀ and PM_{2.5}—Thermal-Optical method

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	3
8 样品	4
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	5
11 准确度	5
12 质量保证和质量控制	6
13 注意事项	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）中有机碳和元素碳的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）中有机碳和元素碳的热光分析法。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境科学研究院、北京市生态环境监测中心。

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

本标准生态环境部2020年00月00日批准。

本标准自2020年00月00日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})中有机碳和元素碳的测定

热光分析法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})中有机碳和元素碳的热光分析法。

本标准适用于环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})中有机碳和元素碳的测定。

环境空气采样体积为23 m³，样品滤膜有效沉积面积为13.2 cm²时，方法检出限OC：0.4 µg/m³、EC：0.3 µg/m³、TC：0.7 µg/m³；测定下限OC：1.6 µg/m³、EC：1.2 µg/m³、TC：2.8 µg/m³。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

HJ 93 环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})采样器技术要求及检测方法

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 618 环境空气 PM₁₀和PM_{2.5}的测定 重量法

HJ 656 环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范

HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范(试行)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

热光分析法 Thermal-Optical method

基于颗粒物中碳组分的物理化学特性差异和热解过程中光学特性变化，将升温热解和光学校正结合起来测量有机碳和元素碳的含量。

3.2

有机碳 organic carbon (OC)

颗粒物中烃、烃的衍生物、多功能团和高分子化合物等有机物中的碳组分。

3.3

元素碳 elemental carbon (EC)

颗粒物中高聚合的、黑色的，在400℃以下很难被氧化，在常温下表现出惰性、憎水性、不溶于任何有机溶剂的碳组分。

3.4

碳酸盐碳 carbonate carbon (CC)

颗粒物中碳酸盐或碳酸氢盐类化合物中的碳组分。

3.5

总碳 total carbon (TC)

颗粒物中碳组分的总和。

3.6

光学裂解碳 optical pyrolyzed carbon (OPC)

通过光学方法测定在高温下裂解转化成 EC 的少部分 OC。

3.7

三峰检测 three peaks testing

在热光分析法升温过程的无氧、有氧和内标阶段分别通入等量甲烷内标气（6.10），通过比较三个阶段的碳峰面积，以判断催化剂活性和仪器状态。

4 方法原理

利用有机碳元素碳分析仪对采集到滤膜上的OC和EC含量进行测定。包括热解析和光学校正两个部分。

热解析部分：首先在无氧环境（纯氮气或氩气）条件下梯度升温，样品滤膜上的大部分OC挥发释放，少部分OC转化为OPC滞留在滤膜上；然后在有氧环境（含氧混合气）条件下梯度升温，滤膜上的OPC和EC氧化释放。两个阶段产生的含碳气体经氧化炉转化为CO₂，由非色散红外检测器（NDIR）检测，或继续经还原炉将CO₂还原为CH₄，由氢火焰离子化检测器（FID）检测。用甲烷内标气和校准曲线对OC、EC进行定量。

光学校正部分：在热解析过程中，全程采用激光照射样品滤膜，以初始透射光强信号作为参考值。在无氧环境中，滤膜上滞留的 OPC 会导致透射光强信号逐渐下降，达到最低点时表示 OPC 产生完全；在有氧环境中，随着滤膜上 OPC 与 EC 氧化释放，透射光强信号逐渐增强，将其回到参考值的时刻作为 OC、EC 的分割点。分割点之前为 OC，之后为 EC，无氧与有氧环境切换时刻至分割点之间为 OPC，测定全过程为 TC。

5 干扰和消除

环境空气颗粒物中的CC会干扰OC、EC的测定。对采样期间遇有扬尘、沙尘等天气现象的颗粒物样品，应移取10 μL~20 μL盐酸溶液（6.5），缓慢均匀滴到截取滤膜上去以去除CC干扰，然后再放入样品炉进入分析流程。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或市售纯水，应满足仪器空白试验要求。

- 6.1 滤膜：石英纤维材质；采样前应在马弗炉中设置 550 °C 烘烤 3 h，至 TC 含量 $<0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。
- 6.2 盐酸（HCl）： $\rho=1.19 \text{ g/ml}$ ， $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。
- 6.3 邻苯二甲酸氢钾（KHP： $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$ ）：优级纯，使用前应于 $110^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 干燥 2 h，置于干燥器中保存。
- 6.4 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。
- 6.5 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) \approx 0.4 \text{ mol/L}$ 。
量取 3.3 ml 盐酸（6.2），缓慢注入 100 ml 水中；盐酸溶液宜现用现配。
- 6.6 邻苯二甲酸氢钾标准溶液： $\rho(\text{C}) = 1.8 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 。
称取 0.3826 g 邻苯二甲酸氢钾（6.3），在烧杯中用实验用水溶解，移至 100 ml 容量瓶中定容、摇匀；标准溶液宜现用现配，否则应于 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 冷藏保存，最长保存期限不超过 1 个月；标准溶液浓度应根据实际样品碳组分浓度范围进行调整。
- 6.7 蔗糖标准溶液： $\rho(\text{C}) = 1.8 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 。
称取 0.4280 g 蔗糖（6.4），在烧杯中用实验用水溶解，移至 100 ml 容量瓶中定容、摇匀；标准溶液宜现用现配，否则应于 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 冷藏保存，最长保存期限不超过 1 个月；或购买市售有证标准溶液；标准溶液浓度应根据实际样品碳组分浓度范围进行调整。
- 6.8 载气：氮（或氩）气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 6.9 含氧混合气：含 10% 的氧气和 90% 的高纯氮（或氩）气，碳氢化合物及 CO_2 含量应 $\leq 1 \mu\text{mol/mol}$ 。
- 6.10 甲烷内标气：含 5% 的甲烷气和 95% 的高纯氮（或氩）气，非甲烷碳氢化合物及 CO_2 含量应 $\leq 1 \mu\text{mol/mol}$ 。
- 6.11 干洁空气：应为去除水汽、液体、固体微粒和有机物以外的空气。
- 6.12 氢气：纯度 $\geq 99.999\%$ ；用于 FID 检测器。

7 仪器和设备

7.1 环境空气颗粒物采样器：性能指标应符合 HJ 93 的相关规定。

7.2 有机碳元素碳分析仪

7.2.1 热解析系统：主要包括样品炉、氧化炉、还原炉（用于 FID 检测器）。样品炉温度范围： $120^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ ；氧化炉温度： $900^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ；还原炉温度： $420^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

注 1：氧化炉中采用氧化锰（ MnO_2 ）或具有等效性能的物质作为氧化催化剂；

注 2：还原炉中采用六水硝酸镍（ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）或具有等效性能的物质作为还原催化剂。

7.2.2 光学校正系统：主要包括激光光源（可发射 $625 \text{ nm} \sim 740 \text{ nm}$ 红光）、光纤和激光信号接收器等。

7.2.3 检测器：氢火焰离子化检测器（FID）和非色散红外检测器（NDIR）。

7.3 马弗炉：温度精度 $\pm 10^\circ\text{C}$ ，最高加热温度不低于 1000°C 。

7.4 分析天平：分度值不超过 0.1 mg 。

7.5 滤膜截取器：不锈钢材质，圆形或者矩形，尺寸应能满足分析需求的最小面积需求。

注 3：常用直径为 5 mm 、 10 mm 的圆形截取器或边长为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ， $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的矩形截取器；

注 4：截取器第一次使用前应测量内径尺寸，用于计算切口面积。

7.6 滤膜盒：聚四氟乙烯（PTFE）或聚苯乙烯（PS）材质。

7.7 微量注射器：常用规格有 10 μL 和 20 μL 。

7.8 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和运输

应按照 HJ 664、HJ 194、HJ 618 和 HJ 656 的相关规定执行。

8.2 全程序空白试样的制备

将与样品滤膜同批次的空白滤膜带到采样现场，放入采样器但不采集颗粒物样品，随后即刻取出放回滤膜盒，与样品滤膜经历相同的运输、保存等过程。

9 分析步骤

9.1 仪器准备

根据分析仪器操作规程，检查气瓶压力、仪器气密性、炉温和气体流量至正常状态。

9.2 升温程序

本标准推荐升温程序见表 1。

表 1 升温程序

升温阶段	通气情况	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	停留时间 ^b (s)
OC1	氮（或氩）气	140	150
OC2	氮（或氩）气	280	200
OC3	氮（或氩）气	480	250
OC4	氮（或氩）气	650 ^a	250
EC1	含氧混合气	580	200
EC2	含氧混合气	740	200
EC3	含氧混合气	840 ^a	150

a: 650 $^{\circ}\text{C}$ 和 840 $^{\circ}\text{C}$ 分别为无氧/有氧升温阶段的固定最高温度点，其他参数可根据需要进行调整，但不同升温阶段温度设置不应超过固定温度点。

b: 每个升温阶段的停留时间为温度上升和温度保持的总时间。

9.3 校准曲线的建立

移取 0.00 μL 、3.00 μL 、5.00 μL 、10.0 μL 、15.0 μL 、20.0 μL 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液（6.6）或蔗糖标准溶液（6.7），慢慢地将其滴在空白截取滤膜上，在无氧环境中，待膜片上水分完全挥发后分别进行测定。以 OC 和 EC 的响应峰面积之和与甲烷校准峰面积的比

值为横坐标（当以仪器测得的 TC 含量为横坐标时，该测量值也是基于甲烷校准峰面积计算得到），以标准溶液中碳的质量为纵坐标，建立校准曲线。可根据样品碳含量，在仪器线性响应范围内对校准曲线系列质量浓度点进行调整。

9.4 样品测定

9.4.1 将样品滤膜放置在洁净的玻璃板上，通过截取器在颗粒物有效沉积区域内获得一片截取滤膜，可根据需要获得多个截取滤膜，剩余样品滤膜放回滤膜盒备用。每截取一次滤膜，应用无尘纸对玻璃板、镊子和滤膜截取器进行清洁。

9.4.2 设定分析程序，记录滤膜编号、滤膜截取器切口面积、滤膜有效沉积面积等信息。

9.4.3 将截取滤膜放入膜托，送入样品炉，开始分析。

9.4.4 分析结束后记录 OC 和 EC 的测量值。

注 5：每个样品运行结束，仪器自动注入固定体积的甲烷内标气得到校准峰，分析过程中所有碳峰与校准峰峰面积的比值参与计算，通过校准曲线对 OC、EC 进行定量。

9.5 空白试样测定

9.5.1 仪器空白试样测定：分析设备内不放置截取滤膜或放置空白截取滤膜，按照与样品滤膜相同的操作步骤进行测定。

9.5.2 全程序空白试样测定：现场带回的全程序空白试样（8.2）按照与样品滤膜相同的操作步骤进行测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

环境空气颗粒物样品中 OC、EC 和 TC 的浓度按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{c \times A}{V} \quad (1)$$

式中： ρ ——OC、EC 或 TC 的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

c ——仪器测得的 OC、EC 或 TC 含量， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

A ——滤膜有效沉积面积， cm^2 ；

V ——实际状态下的采样体积， m^3 。

10.2 结果表示

计算结果小数位数应与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

7 个实验室分别对含碳量为 3.53 μg 、23.5 μg 和 47.0 μg 的邻苯二甲酸氢钾进行了 6 次重复测定：

实验室内 TC 相对标准偏差范围分别为：1.6%~6.0%，0.58%~2.6%，0.59%~1.9%；

实验室间 TC 相对标准偏差分别为：4.8%，2.2%，2.3%；

重复性限分别为：0.42 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，1.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，1.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

再现性限分别为：0.61 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，2.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，3.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

7 个实验室分别对 TC 测量平均值在 7.40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ~112 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之间的 15 个统一环境空气颗粒物实际样品进行了 6 次重复测定：

实验室内 OC、EC 和 TC 的相对标准偏差范围分别为：0.94%~14%，3.1%~54%，0.11%~15%；

实验室间 OC、EC 和 TC 的相对标准偏差范围分别为：4.1%~12%，11%~53%，4.2%~13%；

OC、EC 和 TC 的重复性限范围分别为：1.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ~19 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，0.80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ~16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，2.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ~14 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

OC、EC 和 TC 的再现性限范围分别为：2.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ~34 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，1.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ~21 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，2.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ~24 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

11.2 正确度

7 个实验室分别对含碳量为 3.53 μg 、23.5 μg 和 47.0 μg 的邻苯二甲酸氢钾进行了 6 次重复测定：

TC 相对误差范围分别为：-8.1%~5.4%，-4.0%~2.9%，-4.6%~1.2%；

TC 相对误差最终值分别为：-1.7% $\pm$ 9.4%，-0.77% $\pm$ 4.4%，-1.2% $\pm$ 4.2%。

5 个实验室分别对 TC 测量平均值为 10.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、33.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、46.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、73.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、119 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，加标后测量平均值分别为 29.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、64.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、107 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、139 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、243 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的 5 个统一环境空气颗粒物实际样品进行了 6 次重复加标测定：

TC 加标回收率范围分别为：94.4%~105%，97.3%~105%，97.9%~101%，98.2%~108%，96.7~105%；

TC 加标回收率最终值分别为：101% $\pm$ 8.8%，102% $\pm$ 6.2%，99.5% $\pm$ 2.4%，102% $\pm$ 8.4%，101% $\pm$ 6.4%。

12 质量保证和质量控制

12.1 仪器核查

12.1.1 流量校准

环境空气颗粒物采样器累计采样 168 h 应进行流量检查，校准要求应符合 HJ 618 和 HJ 656 的相关规定；有机碳元素碳分析仪每批次样品滤膜分析前应按照仪器操作规程对气体流量进行校准。

12.2 12.1.2 三峰检测

应在分析样品滤膜前和当天分析结束后各做一次三峰检测。三个阶段碳峰面积的相对标准偏差应 $\leq$ 5%，前后两次内标阶段碳峰面积的相对偏差应在 $\pm$ 10%之内。如果不满足要求，

应检查气瓶压力、气密性、气体流量、更换催化剂等。

12.3 空白试验

应在样品滤膜分析前做仪器空白测定和全程序空白测定，仪器空白 TC 应 $<0.5\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，全程序空白 TC 应 $<4\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

12.4 校准曲线

12.3.1 校准曲线相关系数应 ≥ 0.999 ；截距应在 ± 1 范围内；以 OC 和 EC 的响应峰面积之和与 CH_4 内标峰面积的比值为横坐标时，斜率与上一次结果的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 范围内；以 TC 测量值为横坐标时，斜率应在 1 ± 0.1 范围内。

12.3.2 仪器连续运行期间，应至少对校准曲线中间点浓度进行 1 次核查；当更换甲烷内标气后，应重新核查曲线中间点浓度。测量值与标准值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 范围内。如果不满足要求，应重新建立校准曲线。

12.3.3 当仪器移动、更换氧化管、还原管时，应重新配制标准溶液并建立校准曲线。当实际样品碳组分浓度超过校准曲线线性范围时，应重新配制标准溶液并建立校准曲线。

12.5 平行样检测

当天分析工作结束前，应至少随机抽取一个样品平行测定一次。两个平行样品 TC、OC、EC 测定结果的相对偏差应分别在 $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 20\%$ 范围内。如果不满足要求，当天样品测定结果全部作废。

13 注意事项

13.1 马弗炉宜专门用于烘烤滤膜，使用前应先升温至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以去除杂质。

13.2 当样品滤膜中 TC 浓度低于 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 或者高于 $100\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，或者受扬尘源、燃煤源、机动车尾气源等一次排放源影响较大时，OC、EC 分割点可能会出现偏移现象（如分割点出现在无氧阶段），这时宜将 OPC 归零处理，或者使用未发生分割点偏移样品的 OPC 平均值替代偏移样品的 OPC。