

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX—202X

环境空气颗粒物中有机碳、元素碳监测系统
校准规范

Calibration Specification for Atmospheric Particulate
Organic Carbon and Elemental Carbon Monitors

(征求意见稿)

202X-XX-XX发布

202X-XX-XX实施

国家市场监督管理总局 发布

环境空气颗粒物中有机碳、元素碳监测系统
校准规范

Calibration Specification for
Atmospheric Particulate Organic
Carbon and Elemental Carbon Monitors

JJFXXXX-202X

归口单位：全国生态环境监管专用计量测试技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

湖南省计量检测研究院

参加起草单位：北京赛克玛环保仪器有限公司

山东大学

中国环境监测总站

力合科技（湖南）股份有限公司

本规范委托全国生态环境监管专用计量测试技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

刘俊杰（中国计量科学研究院）

刘悦（中国计量科学研究院）

任昀（湖南省计量检测研究院）

参加起草人：

贺艳云（北京赛克玛环保仪器有限公司）

闫才青（山东大学）

吴晓凤（中国环境监测总站）

刘德华（力合科技（湖南）股份有限公司）

目 录

引 言	II
1 范围	1
2 引用文件	1
3 术语	1
3.1 有机碳	1
3.2 元素碳	1
3.3 总碳	1
3.4 光学裂解碳	1
3.5 黑碳	2
4 概述	2
5 计量特性	3
6 校准条件	4
6.1 环境条件	4
6.2 测量标准及其他设备	4
7 校准项目和校准方法	4
7.1 校准前的准备	4
7.2 零点	5
7.3 流量示值误差	5
7.4 浓度示值误差	5
7.5 测量线性	6
7.6 重复性	7
8 校准结果表达	7
9 复校时间间隔	8
附录 A 浓度示值误差的不确定度评定示例（以 TC 为例）	9
附录 B 校准记录格式	11
附录 C 校准证书（内页）格式	13

引 言

本规范以 JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF1001-2011《通用计量术语及定义》为基础性规范进行制订。

本规范的术语、技术指标和校准方法参考了 QX/ T 70-2007《大气气溶胶元素碳与有机碳测定—热光分析方法》、GB/T 31159-2014《大气气溶胶观测术语》、QX/T 508-2019《大气气溶胶碳组分膜采样分析规范》中的内容。

本规范为首次发布。

环境空气颗粒物中有机碳、元素碳监测系统校准规范

1 范围

本规范适用于热学-光学校正法和热学-光学衰减法原理，校准范围为（0.5~100） $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的环境空气颗粒物中有机碳、元素碳监测系统的在线及实验室校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

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

3 术语

3.1 有机碳 organic carbon (OC)

颗粒物中烃、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。

[来源：QX/T 508-2019，3.2]

3.2 元素碳 elemental carbon (EC)

颗粒物中高聚合的、黑色的，在 400 °C 以下很难被氧化，在常温下表现出惰性、憎水性、不溶于任何溶剂的大气含碳组分。

[来源：QX/T 508-2019，3.3]

3.3 总碳 total carbon (TC)

颗粒物中有机碳和元素碳的总和。

[来源：QX/T 508-2019，3.4]

3.4 光学裂解碳 optical pyrolyzed carbon (OPC)

在高温情况下，部分有机碳会转化成元素碳，把转化成元素碳的这部分有机碳称为光学裂解碳，这个过程被称为有机碳的碳化过程。

[来源：QX/T 70-2007，2.4]

3.5 黑碳 black carbon (BC)

化石燃料和生物质不完全燃烧生成的具有高度芳香化结构的含碳气溶胶粒子。

注：元素组成以碳为主，其次为氢、氧、氮、硫，主要源于生物质燃烧。

[来源：GB/T 31159-2014，5.5]

4 概述

环境空气颗粒物中有机碳、元素碳监测系统（以下简称为 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 CO_2 ，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。

OC/EC 监测仪的结构示意图如图 1 所示。

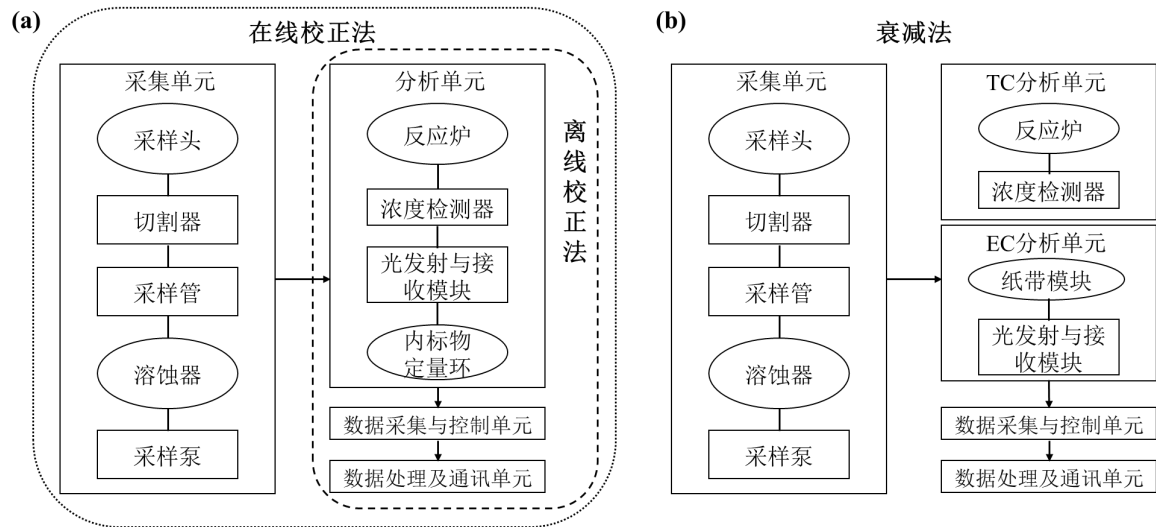


图 1 (a)校正法及(b)衰减法 OC/EC 监测仪结构示意图

5 计量特性

仪器的计量特性见表 1，性能指标供校准时参考。

表 1 仪器的计量特性¹

序号	计量性能		性能指标		
			校正法		衰减法
			在线法	离线法	
1	零点		$<0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$<0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	$<0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
2	流量示值误差		$\pm 5\%$	/	$\pm 5\%$
3	碳浓度示值误差	TC 浓度示值误差	$\pm 12\%$	$\pm 12\%$	$\pm 12\%$
		OC 浓度示值误差	$\pm 20\%$	$\pm 20\%$	/
		EC 浓度示值误差	$\pm 20\%$	$\pm 20\%$	
4	测量线性 r^2		≥ 0.99	≥ 0.99	≥ 0.99
5	重复性		$\leq 5\%$	$\leq 5\%$	$\leq 10\%$

¹注：以上指标不是用于合格性判别，仅供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：（10~35）℃；

6.1.2 环境湿度：<80% RH，无冷凝；

6.1.3 其他：远离振动和污染源等干扰。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 标准物质：使用如表 2 所示的国家标准物质。

表 2 标准物质技术要求

编号	标准物质名称	标准物质质量值	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%	$U_{\text{rel}} \leq 1.5\%$
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 $< 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	TC: $U_{\text{rel}} \leq 5\%$ OC: $U_{\text{rel}} \leq 10\%$ EC: $U_{\text{rel}} \leq 10\%$
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 $> 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	
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 $< 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	TC: $U_{\text{rel}} \leq 5\%$
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 $> 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$	

6.2.2 流量计：测量范围（1~20）L/min，准确度等级不低于 1.5 级。

6.2.3 移液器：标称容量 10 μL ，容量允许误差 $\pm 8\%$ 。

6.2.4 空白滤膜：对 0.3 μm 颗粒物的截留效率优于 99.7%，TC 本底值应 $< 0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

7 校准项目和校准方法

校准项目可根据被校仪器的预期用途选择使用。对校准规范的偏离，应在校准证书中注明。

7.1 校准前的准备

按照 OC/EC 监测仪使用说明书，待仪器预热和稳定正常后开展校准。

7.2 零点

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。

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

式中： $\bar{C}_0$ —被校仪器的零点值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

C_{0i} —被校仪器零点的第 i 次测量值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

7.3 流量示值误差

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 $\bar{Q}_m$ 。根据公式（2）计算被校仪器的采样流量误差。

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

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；

$\bar{Q}_m$ —流量计的 3 次测量平均值，L/min。

7.4 碳浓度示值误差

7.4.1 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。在膜片上铈取 6 个子样（如图 2 所示）作为被测样品。

7.4.2 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。

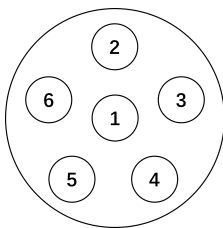


图 2 标准膜片铈取示例

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

$$\Delta C_{OC} = \frac{\bar{C}_{OC} - C_{OC}}{C_{OC}} \times 100\% \quad (4)$$

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

式中： ΔC_{TC} 、 ΔC_{OC} 、 ΔC_{EC} —TC、OC、EC 浓度示值误差，%；

$\bar{C}_{TC}$ 、 $\bar{C}_{OC}$ 、 $\bar{C}_{EC}$ —被校仪器 TC、OC、EC 浓度的 6 次测量平均值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

C_{TC} 、 C_{OC} 、 C_{EC} —标准物质 TC、OC、EC 浓度的标准值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

7.5 测量线性

7.5.1 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。

7.5.2 使用超纯水和 1#标准物质配制浓度在（0.5~5） $\mu\text{gC}/\mu\text{L}$ 范围的 6 种标准溶液。分别移取 10 μL 的标准溶液，依次滴加至铈取的空白滤膜上，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。

7.5.3 在空白滤膜铈取 1 个子样，在 4#和 5#标准物质上分别铈取 4 个子样。使用衰减法分别测量如表 3 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。

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

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 3 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

7.6 重复性

7.6.1 使用超纯水和 1#标准物质配制浓度为 $1\mu\text{gC}/\mu\text{L}$ 的标准溶液。移取 $10\mu\text{L}$ 的标准溶液滴加至铈取的空白滤膜上，得到 6 个含碳量为 $10\mu\text{g}$ 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。

$$\delta_c = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}}{\bar{C}} \times 100\% \quad (7)$$

式中： δ_c —测量重复性，%；

$\bar{C}$ —TC 测量平均值， μg ；

C_i —第 i 次 TC 测量值， μg ；

n —测量次数， $n=6$ 。

7.6.2 在 5#标准物质上铈取 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。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应包括以下信息：

- 标题：“校准证书”；
- 实验室名称和地址；
- 进行校准的地点；
- 校准证书编号、页码及总页数的标识；
- 客户名称和地址；

- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号;
- g) 校准单位校准专用章;
- h) 校准日期;
- i) 校准所依据的技术规范名称及代号;
- j) 本次校准所用有证标准物质和主要测量设备名称、型号、准确度等级或不确定度或最大允许误差、仪器编号、证书编号及有效期;
- k) 校准时的环境温度、环境湿度;
- l) 校准结果及其测量不确定度;
- m) 对校准规范偏离的说明 (若有);
- n) 复校时间间隔的建议;
- o) “校准证书”的校准人、核验人、批准人签名及签发日期;
- p) 校准结果仅对被校仪器本次测量有效的声明;
- q) 未经实验室书面批准, 部分复制证书或报告无效的声明。

9 复校时间间隔

OC/EC 监测仪的复校时间间隔建议为 1 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的, 因此, 送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A 浓度示值误差的不确定度评定示例（以 TC 为例）

A.1 校准方法简述

选取两张不同的标准膜片（校正法及衰减法选取标准物质具体要求见表 2），分别在膜片上铈取 6 个点，按照样品测试流程进行测试，记录 TC 测试结果，按照公式(A.1) 计算相对误差。其中热学-光学校正法选取模拟颗粒物碳组分滤膜基底标准物质，热学-光学衰减法选取环境空气颗粒物碳组分滤膜基底标准物质。

$$\Delta C_{TC} = \frac{\bar{C}_{TC} - C_{TC}}{C_{TC}} \times 100\% \quad (\text{A.1})$$

式中 ΔC_{TC} —TC 浓度示值误差，%；

$\bar{C}_{TC}$ —被校仪器 TC 浓度的 6 次测量平均值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

C_{TC} —标准物质 TC 浓度的标准值， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ；

A.2 不确定度来源及分析

$$\Delta C_{TC} = \frac{\bar{C}_{TC} - C_{TC}}{C_{TC}} = \frac{\bar{C}_{TC}}{C_{TC}} - 1 \quad (\text{A.2})$$

$$u(\Delta) = \sqrt{\left(\frac{1}{C_{TC}}\right)^2 \times u^2(\bar{C}_{TC}) + \left(-\frac{\bar{C}_{TC}}{C_{TC}^2}\right)^2 \times u^2(C_{TC})} \times 100\% \quad (\text{A.3})$$

式中： $u(\bar{C}_{TC})$ —仪器浓度测量结果 $\bar{C}_{TC}$ 引入的不确定度， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

$u(C_{TC})$ —标准物质浓度测量结果 C_{TC} 引入的不确定度， $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

$u(\Delta)$ —合成标准不确定度，%。

A.3 标准不确定度的评定与计算

A.3.1 仪器浓度测量结果 $\bar{C}_{TC}$ 引入的标准不确定度

由本规范 7.4 部分，被校仪器浓度测量结果为 6 次测量的平均值，测量结果见表 A.1。因此，首先计算得到测量结果的标准偏差 s ，之后计算仪器浓度测量结果 $\bar{C}_{TC}$ 引入的标准不确定度。

表 A.1 TC 浓度测量结果

	被校仪器	标准物质
--	------	------

		$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
TC	1	50.48	51.0
	2	49.91	
	3	51.02	
	4	49.11	
	5	50.29	
	6	50.71	
平均值		50.25	-
标准偏差 δ		0.62	-

因此，被校仪器浓度测量结果引入的标准不确定度为 $u(\bar{C}_{TC}) = \frac{0.62}{\sqrt{6}} = 0.25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

A.3.2 标准物质浓度 C_{TC} 引入的不确定度

所用标准物质引入的标准不确定度为 $u(C_{TC}) = 2.5\% \times 51.0 = 1.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

A.4 合成标准不确定度

将上述结果带入公式（A.3）中。

$$u(\Delta) = \sqrt{\left(\frac{1}{51.0}\right)^2 \times (0.25)^2 + \left(-\frac{50.25}{51.0^2}\right)^2 \times (1.3)^2} = 2.6\% \quad (\text{A.3})$$

A.5 扩展不确定度

取 $k=2$ ，浓度示值误差的扩展不确定度 $U=5.2\%$ 。

附录 B

校准记录格式

有机碳、元素碳监测系统校准原始记录

校准日期		原始记录编号		证书编号	
校准员		核验员			
仪器型号		制造厂			
仪器编号		委托单位			
委托单位地址					
环境温度	℃	环境湿度	%RH		
校准依据					
校准地点					
校准用主要标准物质及仪器设备	名称	型号	编号	证书编号	有效期至
	标准物质				
	流量计				

校准结果

一、零点

测量值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

二、流量示值误差

流量设定值 (L/min)	测量值 (L/min)			平均值 (L/min)	示值误差 (%)

三、碳浓度示值误差

组分	仪器/标准物质		浓度值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	示值误差 (%)	不确定度 U_{rel} ($k=2$)
TC	浓度 1	被校仪器									
		标准物质									
	浓度 2	被校仪器									
		标准物质									
OC	浓度 1	被校仪器									
		标准物质									
	浓度	被校仪器									

	2	标准物质									
EC	浓度 1	被校仪器									
		标准物质									
	浓度 2	被校仪器									
		标准物质									

四、测量线性

碳组分	仪器/标准物质	TC 值 (μg)						平均值 (μg)	线性
TC	被校仪器								
	标准物质								

五、重复性

测量值 (μg)						重复性 (%)

附录 C

校准证书（内页）格式

C.1 校准证书第 2 页式样

证书编号：XXXX-XXXX				
校准机构授权说明				
校准所依据的技术文件（代号、名称）				
校准环境条件及地点： 环境温度： ℃ 地点： 环境湿度： % 其他：				
校准用主要标准物质/仪器设备				
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	证书编号	有效期至
第 X 页共 X 页				

C.2 校准证书第 3 页式样

证书编号: XXXX-XXXX			
校准结果			
校准项目		校准结果	
零点			
流量示值误差			
碳浓度示值误差	碳组分	示值误差	不确定度 $k=2$
	TC		
	OC		
	EC		
测量线性			
重复性			

本次校准所使用的升温程序为:

以下空白

第 X 页共 X 页