



中华人民共和国气象行业标准

QX/T 508—2019

大气气溶胶碳组分膜采样分析规范

Specifications for carbon analysis of atmospheric aerosol by filter sampling

2019-09-30 发布

2020-01-01 实施

中 国 气 象 局 发 布

目 次

前言	III
引言	V
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 试剂和气体	2
4.1 试剂	2
4.2 气体	2
5 仪器和材料	2
5.1 采样仪器	2
5.2 分析仪器	2
5.3 其他仪器设备和材料	3
6 采样	3
6.1 滤膜的前处理、称量和保存	3
6.2 现场采样	4
7 分析	4
7.1 分析前检查	4
7.2 仪器稳定性检查	4
7.3 仪器空白分析	4
7.4 样品分析	4
7.5 分析结果检查	5
8 仪器校准	5
8.1 采样仪器校准	5
8.2 分析仪器校准	5
8.2.1 一般要求	5
8.2.2 绘制标准曲线	5
9 结果计算	6
9.1 仪器分析结果	6
9.2 标准状况下的质量浓度	6
9.3 数据汇总	6
10 数据质量控制	6
11 注意事项	6
附录 A(资料性附录) 滤膜全程跟踪表	7
附录 B(资料性附录) 碳分析送样单及数据分析记录表	8
附录 C(资料性附录) 样品采集记录表	10
附录 D(资料性附录) 取样面积的计算方法	11
附录 E(资料性附录) 标准溶液的配制方法	12
附录 F(资料性附录) 样品数据分析总表	13

参考文献 14

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国气候与气候变化标准化技术委员会大气成分观测预报预警服务分技术委员会(SAC/TC 540/SC 1)提出并归口。

本标准起草单位:南开大学、天津市气象科学研究所、中国环境科学研究院。

本标准主要起草人:白志鹏、刘爱霞、杨文、王静、耿春梅、韩斌、赵雪艳、吴建会、高凌云、孙峰、张长春、李伟芳、霍静、张灿、吴灿、王婉。

引 言

准确测定大气气溶胶中的碳组分,对认识大气气溶胶粒子的理化特性和形成机制、评估大气气溶胶的辐射强迫作用、评价大气气溶胶污染程度及追溯大气气溶胶污染来源具有重要意义。为提高大气气溶胶碳组分监测结果的准确性和可比性,规范大气气溶胶碳组分的膜采样分析方法,特制定本标准。

大气气溶胶碳组分膜采样分析规范

1 范围

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。

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。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

HJ 93—2013 环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})采样器技术要求和检测方法

HJ 656—2013 环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范

QX/T 118—2010 地面气象观测资料质量控制

QX/T 305—2015 直径47 mm大气气溶胶滤膜称量技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

大气气溶胶粒子 atmospheric aerosol particle

大气颗粒物

悬浮在大气中的固体和液体微粒。

[GB/T 31159—2014,定义 2.2]

3.2

有机碳 organic carbon; OC

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。

[GB/T 31159—2014,定义 5.2]

3.3

元素碳 elemental carbon; EC

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,不溶于任何溶剂的大气含碳组分。

[GB/T 31159—2014,定义 5.3]

3.4

总碳 total carbon; TC

气溶胶粒子中有机碳(3.2)和元素碳(3.3)的总和。

[GB/T 31159—2014,定义 5.4]

3.5

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元素碳的有机碳。

3.6

碳酸盐碳 carbonate carbon; CC

大气气溶胶粒子中以碳酸盐或碳酸氢盐形式存在的碳。

3.7

热光分析法 thermal optical method

基于大气气溶胶粒子中碳组分的物理化学特性的差异和热解过程中光学特性的变化,将升温热解和光学分割结合起来测量滤膜样品中有机碳和元素碳含量的方法。

注:光学分割包括反射法和透射法两种,热光分析法分为热光反射法和热光透射法两种。

4 试剂和气体

4.1 试剂

应使用符合如下要求的试剂:

- 邻苯二甲酸氢钾($C_6H_4(COOK)(COOH)$):分析纯及以上等级;
- 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$):分析纯及以上等级;
- 盐酸(HCl, 0.4 mol/L):分析纯及以上等级;
- 超纯水:水温 25 °C 时的电阻率大于或等于 18.2 M $\Omega \cdot cm$ 。

4.2 气体

应使用符合如下要求的气体:

- 氦气(He):纯度大于或等于 99.999%;
- 氢气(H_2):纯度大于或等于 99.999%;
- 氦-氧混合气(He- O_2):由纯度均大于或等于 99.999%的氦气和氧气按 9:1 比例配制而成;
- 氦-甲烷混合标准气(He- CH_4):由纯度均大于或等于 99.999%的氦气和甲烷按 19:1 比例配制而成;
- 干洁空气:大气中除去水汽、液体、固体微粒和有机物以外的混合气体。

5 仪器和材料

5.1 采样仪器

应使用符合 HJ 93—2013 中第 5 章的要求的采样仪器。

5.2 分析仪器

5.2.1 工作原理

热光碳分析仪用于分析大气碳气溶胶的浓度,应用热光反射法和热光透射法。该方法的主要原理是: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(EC_{O_2+He})在催化剂的作用下被氧化为 CO_2 ,可直接被非色散红外检测器(NDIR)检测,或将 CO_2 还原为 CH_4 ,在氦气环境下,被火焰离子化检测器(FID)检测。在分析过程中,利用反射激光或者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,光强信号又会回升,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(OPC)。

5.2.2 仪器组成、技术要求及性能指标

热光碳分析仪由主机、氧化炉、检测器和激光探测器等部分组成。根据检测器的不同,可选配还原炉。

TC 的测量范围:0.05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ~750 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;检出限:0.93 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;精密度:约 10%;准确度:2%~6%。

5.3 其他仪器设备和材料

5.3.1 取样器

应采用合金钢材质。宜使用直径为 10 mm、5 mm 的圆形取样器或边长为 1 cm×1cm,1.5 cm×1 cm 的矩形取样器,可根据实际需要定制不同尺寸。

5.3.2 注射器

应配备 10 μL 、25 μL 注射器各一支。

5.3.3 天平

应符合 QX/T 305—2015 中第 4 章的要求。

5.3.4 滤膜

应使用石英纤维滤膜。

5.3.5 辅助仪器设备和材料

滤膜盒、铝箔、封口袋、镊子、玻璃板、无尘纸、容量瓶、烧杯、玻璃棒、马弗炉、室内通风设备等。

6 采样

6.1 滤膜的前处理、称量和保存

6.1.1 前处理

采样前应将石英纤维滤膜置于 550 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中烘烤 2 h。烘烤后的空白石英纤维滤膜通过抽样检测,TC 应小于 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

6.1.2 称量

应按照 QX/T 305—2015 中第 5 章的要求进行操作。

6.1.3 保存

要求如下:

- 滤膜称量和采样后应放入滤膜盒,用铝箔包裹滤膜盒,再用封口袋密封保存;
- 运输过程中应使用 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱储存,防摔防震;
- 分析前样品滤膜应在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下密闭冷藏保存,最长不超过 30 d;

——每张滤膜应附带全程跟踪表,表格样式参见附录 A。用于做碳分析的滤膜应填写碳分析送样单,参见附录 B 中的表 B.1 和表 B.2。

6.2 现场采样

现场采样应符合 HJ 656—2013 中第 6 章及以下要求:

——采样后的滤膜应拍照保存,照片按日期和类型进行编号并记录,表格样式参见附录 B 中的表 B.2;

——填写样品采集记录表,表格样式参见附录 C。

7 分析

7.1 分析前检查

按照仪器操作说明进行分析前检查,项目如下:

——检查气瓶压力;

——检查仪器气密性;

——检查炉温;

——检查气体流量。

7.2 仪器稳定性检查

可选用三峰检测或者单点检测进行仪器稳定性检查,检查要求如下:

——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%,否则应检查气瓶压力、气密性、载气流量、更换氧化管或甲烷转化管等;

——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三次重复分析,TC 的相对标准偏差应小于 5%,否则应检查气瓶压力、气体流量、气密性、更换氧化管或甲烷转化管等,满足要求后计算的三次重复分析的 TC 质量的平均值与标准溶液中碳的质量的相对误差应在 $\pm 5\%$ 之内(TC 质量为 TC 测量值乘以 1 cm^2),否则应重新进行仪器校准;

——每次分析前和连续运行 24 h 后都应做稳定性检查。

7.3 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 $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$,否则应重复进行仪器空白分析,或者检查分析仪器的气密性、膜托清洁程度等。

7.4 样品分析

7.4.1 将滤膜放在洁净的玻璃板上,用取样器在滤膜有效采样区域内截取滤膜样品。可根据需要截取多个滤膜样品,剩余滤膜放回滤膜盒备用。每截取一次滤膜样品,应用无尘纸对玻璃板、镊子和取样器进行清洁。

7.4.2 记录滤膜编号、分析程序、取样器面积(计算方法参见附录 D)、滤膜有效沉积面积等信息,开始分析。

7.4.3 每分析完一个样品,仪器会自动注入定量的氮-甲烷标准气体进行分析,得到校正峰面积,参与有机碳和元素碳的计算。

7.4.4 前一个样品分析结束,待炉温下降到 50°C 以下,将已分析过的滤膜样品取出,贴在数据分析记

录表上,表格样式参见表 B.3。然后放入待分析滤膜样品。

7.4.5 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 $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 20\%$ 之内,否则应重新分析一次,如果三次结果均不达标,应对分析仪器进行检查。

7.4.6 记录滤膜的编号,记录 OC_{He} 、 EC_{O_2+He} 和 OPC 的测量值,表格样式参见表 B.3。

7.5 分析结果检查

要求如下:

- 检查样品的谱图:分析结束后如果出现谱线未回到基线,激光信号提前或滞后回到初始值,温度曲线平直无变化等现象,应重新分析一次。若仍不达标,应检查仪器气体流量、激光光源和激光接收器、升温 and 测温元件,以及检查样品来源等信息;
- 检查样品的分析数据:如果超出仪器测量范围,应选用小面积的取样器截取滤膜样品重新分析。

8 仪器校准

8.1 采样仪器校准

每年应定期对采样仪器进行校准,方法见 HJ 656—2013 中第 9 章的要求。

8.2 分析仪器校准

8.2.1 一般要求

要求如下:

- 每半年应对分析仪器进行校准;
- 标准溶液应现用现配,如果要长期保存,邻苯二甲酸氢钾标准溶液应加入 0.2 mL 浓盐酸,蔗糖标准溶液可直接置于冰箱中小于或等于 4 °C 保存,保存期不超过 40 d;
- 标准曲线的相关系数 R 应大于或等于 0.999,校正斜率与上一次的校正斜率相对偏差应在 $\pm 10\%$ 之内,截距应在 ± 0.5 之间,如达不到要求,应对分析仪器进行检查并重新校准;
- 样品的内标峰面积与上一个的内标峰面积的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 之内,否则应重新做标准曲线,更改斜率;
- 仪器搬动、长期关机后开机、更换氮-甲烷混合标准气、更换氧化管或甲烷转化管后,应重新做标准曲线,对分析仪器进行校准。

8.2.2 绘制标准曲线

分别取 3 μL 、5 μL 、10 μL 、15 μL 、20 μL 的邻苯二甲酸氢钾或者蔗糖标准溶液,配制方法参见附录 E,慢慢地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,做线性拟合得到标准曲线,应给出相关系数、斜率和截距。

9 结果计算

9.1 仪器分析结果

样品分析完成后,得到 OC_{He} 、 EC_{O_2+He} 、OPC 的测量值,再进行 OC、EC、TC 的测量值计算,OC 为 OC_{He} 与 OPC 之和,EC 为 EC_{O_2+He} 与 OPC 之差,TC 为 OC 与 EC 之和。结果保留到小数点后两位。

9.2 标准状况下的质量浓度

滤膜样品中碳组分在标准状况(标况)下的质量浓度计算公式见式(1):

$$C = \frac{W \times A_{total}}{V_s} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- C —— 标况下(101.325 kPa, 273 K)滤膜样品碳组分(TC、OC、EC)的质量浓度,单位为微克每立方米($\mu\text{g}/\text{m}^3$);
- W —— 滤膜样品碳组分(TC、OC、EC)的测量值,单位为微克每平方厘米($\mu\text{g}/\text{cm}^2$);
- A_{total} —— 滤膜上颗粒物的有效沉积面积,单位为平方厘米(cm^2);
- V_s —— 标况采样体积,单位为立方米(m^3)。

9.3 数据汇总

每批次样品完成后,应把采样信息、称量信息和分析结果填写在样品数据分析总表中,表格样式参见附录 F。

10 数据质量控制

要求如下:

- 系统应处于正常工作状态,各仪器参数应处于正常变化范围;
- 采样时实际测得的体积(工况体积)应在理论计算的工况体积的 $\pm 5\%$ 之内,滤膜采样前后的平衡时间应都大于 24 h;
- 分析仪器三峰检测或者单点检测应满足相应要求,见 7.2;
- 仪器空白应满足相应要求,见 7.3;
- 重复性分析的结果应满足相应要求,见 7.4.5;
- 根据样品信息(污染来源等),应按照 7.5 检查数据结果和谱图。
- 应结合上述信息对数据进行综合分析,按 QX/T 118—2010 中 3.2.9 的规定给出数据质量控制标识码。

11 注意事项

要求如下:

- 气体钢瓶应单独放置在气瓶间、增加固定装置、保持通风、远离分析仪器;
- 沙尘、扬尘等样品应通过加盐酸的方法去除碳酸盐碳;
- 机动车尾气尘、燃煤尘、土壤尘等污染源样品会导致激光信号提前或者滞后回到初始值,应人工核定 OC、EC 分割点。

附 录 A
(资料性附录)
滤膜全程跟踪表

滤膜全程跟踪表见表 A.1。

表 A.1 滤膜全程跟踪表

滤膜批次编号：		滤膜尺寸：	
滤膜前处理、平衡、称量			
前处理负责人：	前处理时间：	平衡负责人：	
平衡时间：	称量负责人：	称量时间：	
滤膜用途：	地点：		
滤膜接收			
接收人：	接收时间：	滤膜完整性：	
地点：			
样品采集			
滤膜安装人：	开始时间：	采样开始数据记录人：	
记录时间：	样品滤膜拆卸人：	结束时间：	
采样结束数据记录人：	记录时间：	地点：	
样品移交			
接收人：	接收时间：	滤膜完整性：	
地点：			
样品平衡、称量、裁剪			
平衡负责人：	平衡时间：	称量负责人：	
称量时间：	裁剪负责人：	裁剪时间：	
地点：			
样品送样分析			
碳分析接收人：	接收时间：	滤膜完整性：	
地点：			
审核人：			
注：滤膜在采样运送等过程中出现其他问题需要登记的，可另附表格备注。			

附录 B
(资料性附录)




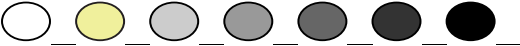

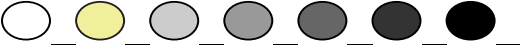




碳分析送样单及数据分析记录表

碳分析送样单包括样品委托交接单见表 B.1, 样品清单与表征见表 B.2, 分析数据记录表见表 B.3。

表 B.1 样品委托交接单

以下内容由送样人填写	
样品名称:	分析项目:
委托方:	送样人:
送样人联系方式:	送样日期:
样品数量: _____ mm 石英纤维滤膜 _____ 张(含样品滤膜 _____ 张, 空白滤膜 _____ 张)	
样品保存条件: 0℃~4℃ 条件下密闭冷藏保存	
分析要求: 每分析完 10 个样品, 随机抽取 1 个样品进行重复性分析	
以下内容由收样人填写	
收样日期:	收样人:
样品批次:	预计完成分析时间:
负责人签字:	

表 B.2 样品清单与表征

滤膜材质 _____ 滤膜直径 _____ mm 滤膜有效沉积面积 _____ cm ² 滤膜数量 _____ 张			
序号	样品编号	样品颜色目视深浅描述	滤膜样品照片编号 (另附照片)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

附 录 C
(资料性附录)
样品采集记录表

样品采集记录表见表 C.1。

表 C.1 样品采集记录表

采样日期:		样品类型:		滤膜类型:			
滤膜编号:		采样点位:		仪器编号:			
开机							
开机时间	___时___分	开机温度	_____℃	开机气压	_____ hPa		
操作人:		开机相对湿度	_____%	开机风向和风速	风向_____ 风速_____ m/s		
关机							
关机时间	___时___分	关机温度	_____℃	关机气压	_____ hPa		
操作人:		关机相对湿度	_____%	关机风向和风速	风向_____ 风速_____ m/s		
采样记录							
采样时间	___ h	平均温度	_____℃	工况体积	___ m ³	标况体积	___ m ³
操作人:				审核人:			
备注说明:							

附 录 D
(资料性附录)
取样面积的计算方法

D.1 直接测量法

用游标卡尺在取样器切口内表面不同位置测量直径/长度三次以上,然后取平均值,计算取样面积。

D.2 滤膜称量法

在一张烘烤后称量为 m_1 的空白石英纤维滤膜上切 10 个膜片,剩下滤膜再次称量,记为 m_2 ,质量差 ($m_1 - m_2$) 为 10 个膜片的质量之和。已知空白石英纤维滤膜面积 A_1 ,可根据公式(D.1)计算单个膜片的面积即为取样面积,取样面积的测量结果应保留到小数点后两位。

$$A_{\text{punch}} = \frac{(m_1 - m_2) \times A_1}{10 \times m_1} \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

- A_{punch} ——取样面积,单位为平方厘米(cm^2);
- m_1 ——空白石英纤维滤膜的质量,单位为毫克(mg);
- m_2 ——空白石英纤维滤膜扣除 10 个膜片后的质量,单位为毫克(mg);
- A_1 ——空白石英纤维滤膜的面积,单位为平方厘米(cm^2)。

附录 E
(资料性附录)
标准溶液的配制方法

E.1 邻苯二甲酸氢钾标准溶液的配制

按如下步骤进行配制：

- a) 将邻苯二甲酸氢钾置于烘箱中,110 °C 烘烤 2 h；
- b) 称取一定量的邻苯二甲酸氢钾,在烧杯中用超纯水充分溶解,剩余样品放干燥器保存；
- c) 在容量瓶中用 100 mL 的超纯水稀释定容；
- d) 计算标准溶液中的碳浓度,计算方法见公式(E. 1)；
- e) 标准溶液应现用现配,如果要长期保存,应加入 0.2 mL 浓盐酸,贴上标签,置于冰箱中小于或等于 4 °C 保存,保存期不超过 40 d。

$$C_c = \frac{m'}{V} \times \frac{n' \times M_c}{M_1} \dots\dots\dots(E. 1)$$

式中：

- C_c ——标准溶液中碳浓度,单位为微克每微升($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)；
- m' ——称量的邻苯二甲酸氢钾的质量,单位为微克(μg)；
- V ——配制溶液的总体积,单位为微升(μL)；
- n' ——邻苯二甲酸氢钾中碳原子的个数为 8；
- M_c ——碳的分析量为 12；
- M_1 ——邻苯二甲酸氢钾的分子量为 204.23。

E.2 蔗糖标准溶液的配制

按如下步骤进行配制：

- a) 将蔗糖置于干燥器保存；
- b) 称取一定量的蔗糖,在烧杯中用超纯水充分溶解；
- c) 在容量瓶中用 100 mL 超纯水稀释定容；
- d) 计算标准溶液中的碳浓度,计算方法见公式(E. 2)；
- e) 标准溶液应现用现配,如果要长期保存,应贴上标签,置于冰箱中小于或等于 4 °C 保存,保存期不超过 40 d。

$$C_c = \frac{m''}{V} \times \frac{n'' \times M_c}{M_2} \dots\dots\dots(E. 2)$$

式中：

- C_c ——标准溶液中碳浓度,单位为微克每微升($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)；
- m'' ——称量的蔗糖的质量,单位为微克(μg)；
- V ——配制溶液的总体积,单位为微升(μL)；
- n'' ——蔗糖中碳原子的个数为 12；
- M_c ——碳的分析量为 12；
- M_2 ——蔗糖的分子量为 342.31。

参 考 文 献

- [1] GB/T 31159—2014 大气气溶胶观测术语
 - [2] QX/T 8—2002 气象仪器术语
 - [3] QX/T 70—2007 大气气溶胶元素碳与有机碳测定——热光分析方法
-

中华人民共和国
气象行业标准
大气气溶胶碳组分膜采样分析规范
QX/T 508—2019

*

气象出版社出版发行
北京市海淀区中关村南大街46号
邮政编码:100081
网址:<http://www.qxcbs.com>
发行部:010-68408042
北京中科印刷有限公司印刷

*

开本:880 mm×1230 mm 1/16 印张:1.5 字数:45千字
2019年10月第一版 2019年10月第一次印刷

*

书号:135029-6083 定价:22.00元

如有印装差错 由本社发行部调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68406301