

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

环境空气颗粒物（PM_{2.5}）有机碳和元素碳 自动监测系统（热学-光学校正法） 技术要求及检测方法

**Technical specifications and test procedures for automated monitoring system
of organic carbon and elemental carbon in ambient air particulate matter
(PM_{2.5}) based on thermal-optical correction 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 原理与组成	2
5 技术要求	4
6 性能指标	6
7 检测方法	7
附录 A（规范性附录） 溶蚀器吸收效率检测方法	20
附录 B（规范性附录） 监测系统数据记录和处理要求	22

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，规范热学-光学校正法环境空气颗粒物（PM_{2.5}）有机碳和元素碳自动监测系统的性能和质量，制定本标准。

本标准规定了热学-光学校正法环境空气颗粒物（PM_{2.5}）有机碳和元素碳自动监测系统（以下简称“监测系统”）的原理与组成、技术要求、性能指标和检测方法。

本标准附录 A 和附录 B 为规范性附录。

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：中国环境监测总站。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气颗粒物（PM_{2.5}）有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)技术要求及检测方法

1 适用范围

本标准规定了环境空气颗粒物（PM_{2.5}）有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)的原理与组成、技术要求、性能指标和检测方法。

本标准适用于环境空气颗粒物（PM_{2.5}）有机碳和元素碳自动监测系统(热学-光学校正法)的设计、生产和检测。

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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

有机碳 organic carbon; OC

环境空气颗粒物中烃、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（除另有说明，结果以碳计）。

3.2

元素碳 elemental carbon; EC

环境空气颗粒物中高聚合的、黑色的，在400℃以下很难被氧化，在常温下表现出惰性、憎水性、不溶于任何溶剂的大气含碳组分（除另有说明，结果以碳计）。

3.3

总碳 total carbon; TC

环境空气颗粒物中OC和EC的总和（除另有说明，结果以碳计）。

3.4

光学裂解碳 optical pyrolyzed carbon; OPC

在高温下裂解转化成EC的OC，通过光学方法测定。

3.5

标准状态 standard state

温度为 273.15 K，压力为 101.325 kPa 时的状态。

3.6

实际状态 actual state

温度为实际环境温度，压力为实际环境大气压时的状态。本标准中 OC、EC 和 TC 的浓度值均为实际状态浓度。

3.7

热学-光学校正法 thermal-optical correction method

基于 OC 和 EC 物理化学特性的差异和热解过程中光学特性的变化，将升温热解和光学校正结合起来测量滤膜样品中 OC 和 EC 含量的方法。

3.8

零采样分析 analysis without sampling

监测系统不进行采样（或采样时长为 0），直接运行升温程序的分析过程。

4 原理与组成

4.1 原理

环境空气通过样品采集单元，颗粒物被滤膜截留，在高温条件下，无氧环境中（如纯氮气环境等）OC 转化为 CO₂ 和少量 OPC，在有氧环境中（如氮/氧混合气环境等）OPC 与 EC 转化为 CO₂，利用非色散红外（NDIR）检测器检测不同阶段生成的 CO₂。在光学校正过程中，利用透射激光（或反射激光）全程照射样品，以初始光强信号作为参考，当 OC 开始裂解时，光强信号下降，随着氧气的不断通入，光强信号回升，将光强信号恢复到初始值的时间点作为 OC 和 EC 分割点（如图 1），即分割点之前检测到的为 OC，之后检测到的为 EC。OC 和 EC 分析阶段结束后，检测内标气 CH₄ 生成的 CO₂ 含量，再结合 OC 和 EC 分析阶段生成的 CO₂ 含量，通过内标或者校准曲线可定量得到 OC 和 EC 的质量，最后根据采样体积计算得到 OC 和 EC 的浓度。

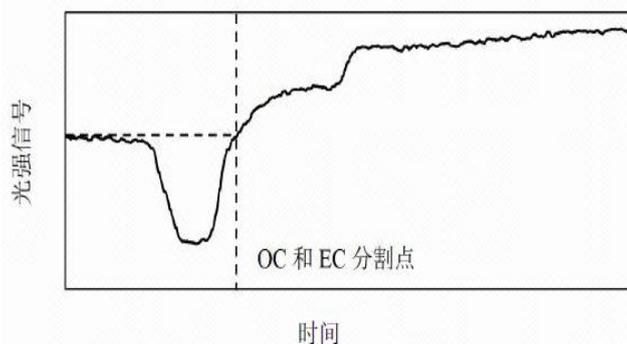


图 1 OC 和 EC 分割点示意图

4.2 系统组成

4.2.1 基本组成

监测系统由样品采集单元、样品分析单元、数据处理单元、气源单元及其他辅助设备组成，如图 2 所示。

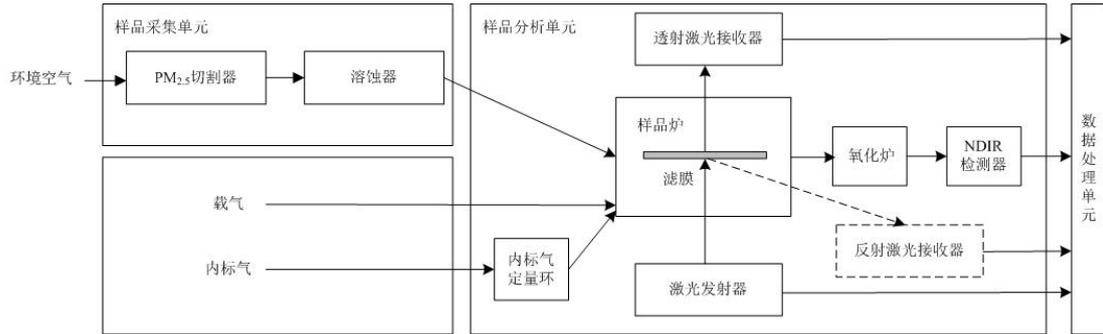


图 2 监测系统组成示意图

4.2.2 样品采集单元

样品采集单元由采样入口、切割器、采样管、溶蚀器等组成，将环境空气颗粒物切割分离并输送到样品分析单元。溶蚀器内置碳膜（块）等吸附材料，可以去除采样空气中和颗粒物吸附的挥发性有机物和半挥发性有机物。

4.2.3 样品分析单元

样品分析单元由反应炉、非色散红外检测器、激光发射与接收模块、内标气定量环等组成，对采集到滤膜上的 OC 和 EC 进行测量。其中：

- 反应炉包括样品炉和氧化炉，按照设定的温度将颗粒物样品中的碳组分转化为 CO_2 ：样品炉内有样品炉管，样品炉管内放置滤膜；氧化炉内有氧化炉管，氧化炉管内填充催化剂；
- 非色散红外检测器用于测定 OC、EC 和内标气的氧化产物 CO_2 的浓度；
- 激光发射与接收模块包括激光发射器和激光接收器等，激光发射器持续向滤膜发射激光，激光接收器监测经滤膜透射或反射后的光强信号；
- 内标气定量环用于截取固定体积的内标气 CH_4 。

4.2.4 数据处理单元

数据处理单元对数据进行显示、采集、处理、存储和传输。

4.2.5 气源单元

气源单元由载气、内标气和管路等组成，用于提供监测系统运行所需的气源。

4.2.6 其他辅助设备

其他辅助设备包括安装监测系统所需要的机柜或平台、安装固定装置、采样泵、流量校准适配器、滤膜等。

5 技术要求

5.1 外观要求

5.1.1 监测系统应具有产品铭牌，铭牌上应标有产品名称、型号、监测因子、工作电压、额定功率、生产单位、出厂编号、制造日期等信息。

5.1.2 外观应完好无损，无明显缺陷，各零部件连接可靠，各操作键、按钮灵活有效。

5.1.3 主机面板应显示清晰，字符、标识易于识别。

5.1.4 高温、激光等危险部位应具有警示标识。

5.2 工作条件

5.2.1 室外部件正常工作环境条件

环境温度： $-30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；大气压： $80\text{ kPa}\sim 106\text{ kPa}$ 。

5.2.2 室内部件正常工作环境条件

环境温度： $15\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；相对湿度： $\leq 85\%$ ；大气压： $80\text{ kPa}\sim 106\text{ kPa}$ 。

5.2.3 监测系统正常工作供电电源

$\text{AC } 220\text{ V}\pm 22\text{ V}$ ； $50\text{ Hz}\pm 1\text{ Hz}$ 。

5.3 安全要求

5.3.1 绝缘电阻

在环境温度为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度不高于85%条件下，监测系统电源端子对地或机壳的绝缘电阻不小于 $20\text{ M}\Omega$ 。

5.3.2 绝缘强度

在环境温度为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度不高于85%条件下，仪器在 1500 V （有效值）、 50 Hz 正弦波实验电压下持续 1 min ，不应出现击穿或飞弧现象。

5.3.3 激光安全

监测系统在工作过程中，应保证激光在封闭环境中，避免对人体造成伤害。

5.4 功能要求

5.4.1 PM_{2.5}切割器性能要求

应满足“50%切割粒径 $D_{a50}=2.5\ \mu\text{m}\pm 0.2\ \mu\text{m}$ ”和“捕集效率的几何标准偏差 $\sigma_g=1.2\pm 0.1$ ”的要求，检测方法见 HJ 93 的相关要求。

5.4.2 溶蚀器要求

溶蚀器吸收效率应不低于 85%，检测方法见附录 A。

5.4.3 滤膜要求

5.4.3.1 滤膜为石英滤膜，应在不低于 900 °C 的测试环境下正常工作。

5.4.3.2 在监测系统正常采样流量下，滤膜对空气动力学直径为 0.3 μm 颗粒物的截留效率 $\geq 99.7\%$ 。

5.4.3.3 滤膜 TC 本底值 $\leq 0.1\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

5.4.3.4 滤膜应厚薄均匀，无针孔、无毛刺。

5.4.4 气源单元要求

5.4.4.1 应使用纯度 $\geq 99.999\%$ 的氦气作为载气，提供监测系统的无氧环境，且配备除氧器；应使用氦/氧混合气（10% 氧气，90% 氦气）作为载气，提供监测系统的有氧环境；应使用氦/甲烷混合气（5% 甲烷气，95% 氦气）作为内标气。氦气可以用其他惰性气体代替。

5.4.4.2 载气和内标气中的碳氢化合物及 CO₂ 含量应 $\leq 1\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

5.4.5 质控和校准功能要求

5.4.5.1 具备多点校准功能。

5.4.5.2 具备三峰测试功能。在 1 个零采样分析中的 OC 无氧分析阶段、EC 有氧分析阶段和内标气分析阶段分别通入等量内标气，并自动记录 3 个阶段内标气氧化产物 CO₂ 的峰面积。

5.4.6 数据处理单元要求

5.4.6.1 具备显示、记录和输出附录 B 所列测量数据和参数的功能，且应符合附录 B 的要求。

5.4.6.2 具备数据的标记功能，应能标记维护、校准、故障或其他异常情况。

5.4.6.3 具备 OC 和 EC 分割点修改功能：当对分割点进行修改后，监测系统应保留分割点修改前和修改后的 OC 和 EC 浓度数据，并对分割点修改前和修改后的 OC 和 EC 浓度数据进行标识。

5.4.6.4 具备显示和设置监测系统时间的功能。

5.4.6.5 具备数字信号输出功能。

5.4.6.6 具备中文操作界面。

5.4.6.7 具备显示软件版本号功能，应能记录和查询历史软件版本号及升级时间、当前软件版本号及升级时间。

5.4.6.8 具备软件升级信息自动备份功能，确保原有信息不被覆盖。

5.4.6.9 软件应对全部人员的控制操作自动记录、保存，形成操作日志。操作日志不可修改、删除，保存时限不得少于 1 a。操作日志的记录内容应至少包括：登录操作、工作状态、运行维护、参数修改、

时间修改、监测系统校准、软件升级等，以及相关操作的用户、时间、内容、数值或状态前后变化情况等等。

5.4.6.10 软件具备安全管理功能：操作人员需使用用户名或账号和相应密码登录或注销后，才能进入和退出软件控制界面；应具备至少两级的监测系统操作使用管理权限：

- a) 一级权限：软件的最高管理和操作权限，可以进行所有的监测系统设置工作，如：查询历史数据，设定和修改操作人员密码、操作级别，设定和修改监测系统的参数设置等；
- b) 二级权限：软件的基本操作权限，可以实时查询数据、例行维护和检查，不可修改监测系统参数等其它系统设置；
- c) 所有管理权限均不能修改和删除已形成的数据和操作日志。

5.4.7 断电恢复功能要求

监测系统断电后，应自动保存数据，恢复供电后应自动启动，并恢复正常工作状态。

6 性能指标

监测系统 TC 测量范围应为 $0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，最小显示单位为 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，性能指标应满足表 2 的要求。

表 2 性能指标要求

检测项目		技术要求	检测方法
TC 检出限		$\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$	7.2
仪器空白		$\leq 0.3 \mu\text{g}$	7.3
系统空白		$\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$	7.4
正确度		$\pm 5\%$	7.5
精密度		$\leq 5\%$	7.5
线性度	斜率	1 ± 0.05	7.6
	截距	$\pm 1 \mu\text{g}$	
	相关系数 (r)	≥ 0.995	
24 h 漂移	零点	$\pm 0.5 \mu\text{g}$	7.7
	20%量程	$\pm 1 \mu\text{g}$	
	80%量程	$\pm 2 \mu\text{g}$	
温度测量示值误差		$\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	7.8
大气压测量示值误差		$\pm 1 \text{ kPa}$	7.9
流量测试	平均流量偏差	$\pm 5\%$	7.10
	流量相对标准偏差	$\leq 2\%$	
	平均流量示值误差	$\pm 2\%$	
电压影响		$\pm 5\%$	7.11
环境温度影响		$\pm 1 \mu\text{g}/\text{ }^\circ\text{C}$	7.12

续表

检测项目		技术要求	检测方法
三峰测试		≤5%	7.13
激光稳定性		≤10%	7.14
样品炉温度偏差		±10%	7.15
平行性	OC	≤15%	7.16
	EC	≤20%	
	TC	≤15%	
7 d 漂移	零点	±1 μg	7.17
	80%量程	±3 μg	
有效数据率		≥96%	7.18

7 检测方法

7.1 检测用标准溶液

蔗糖溶液浓度： $c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 4.21 \mu\text{g}/\mu\text{L} \pm 0.5 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ （以碳计）。其中，配制溶液的蔗糖试剂应为优级纯，实验用水应为超纯水（水温 25 °C 时电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）。

7.2 TC 检出限

取下采样入口和 $\text{PM}_{2.5}$ 切割器，在采样管进气口安装颗粒物高效过滤器，确保接口不漏气。待测仪器运行稳定后，按照与实际监测相同的测量条件测试环境空气，记录每次测量的 TC 小时浓度值 ρ_i ，连续测量 7 次，按照公式（1）计算所取得数据的标准偏差 S ，按照公式（2）计算 TC 检出限 MDL。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}{n-1}} \quad (1)$$

式中： S ——测试数据的标准偏差， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_i ——待测仪器第 i 次测量值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\bar{\rho}$ ——待测仪器 7 次测量的平均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

i ——测试序号， $i=1, 2, \dots, n$ ；

n ——测试总次数， $n=7$ 。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

式中：MDL——TC 检出限， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

S ——测试数据的标准偏差， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$t_{(n-1,0.99)}$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）， $n=7$ 时， $t_{(n-1,0.99)} = 3.143$ 。

7.3 仪器空白

待测仪器运行稳定后，将滤膜及仪器内的碳组分烧出。仪器进行零采样分析，记录每次测量的 TC 质量 $m_{0,i}$ 。重复测试 7 次，按照公式 (3) 计算 TC 质量平均值 \bar{m}_0 。

$$\bar{m}_0 = \frac{\sum_{i=1}^n m_{0,i}}{n} \quad (3)$$

式中： \bar{m}_0 ——仪器空白， μg ；

$m_{0,i}$ ——仪器第 i 次 TC 质量的测量值， μg ；

i ——测试序号， $i=1, 2, \dots, n$ ；

n ——测试总次数， $n=7$ 。

7.4 系统空白

取下采样入口和 $\text{PM}_{2.5}$ 切割器，在采样管进气口安装颗粒物高效过滤器，确保接口不漏气。待测仪器运行稳定后，按照与实际监测相同的测量条件测试环境空气，记录每次测量的 TC 小时浓度值，连续测量 7 次，计算平均值作为系统空白。

7.5 正确度和精密度

待测仪器运行稳定后，在样品管口放置一张水平滤膜，将滤膜及仪器内的碳组分烧出。向水平滤膜上滴加 $4 \mu\text{L}$ 蔗糖溶液，进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 m_i 。重复测试 6 次，按照公式 (4) 计算 6 次 TC 质量平均值 \bar{m} 与蔗糖溶液 TC 理论质量 m_r 的相对误差 RE，按照公式 (5) 计算 6 次测量值的相对标准偏差 RSD。

$$\text{RE} = \frac{\bar{m} - m_r}{m_r} \times 100\% \quad (4)$$

式中：RE——正确度（相对误差），%；

\bar{m} ——待测仪器 6 次 TC 质量的平均值， μg ；

m_r ——蔗糖溶液 TC 理论质量， μg 。

$$\text{RSD} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n-1}}}{\bar{m}} \times 100\% \quad (5)$$

式中：RSD——精密度（相对标准偏差），%；

m_i ——待测仪器第 i 次 TC 质量的测量值， μg ；

\bar{m} ——待测仪器 6 次 TC 质量的平均值， μg ；

i ——测试序号， $i=1, 2, \dots, n$ ；

n ——测试总次数， $n=6$ 。

7.6 线性度

待测仪器运行稳定后，在样品管口放置一张水平滤膜，将滤膜及仪器内的碳组分烧出。按照以下步骤开展测试：

- a) 仪器进行零采样分析（作为零浓度点），记录仪器测量的 TC 质量 $m_{1,j}$ ，重复测试 3 次；
- b) 向水平滤膜上滴加 2 μL 蔗糖溶液并进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{2,j}$ ，重复测试 3 次；
- c) 向水平滤膜上滴加 4 μL 蔗糖溶液并进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{3,j}$ ，重复测试 3 次；
- d) 向水平滤膜上滴加 6 μL 蔗糖溶液并进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{4,j}$ ，重复测试 3 次；
- e) 向水平滤膜上滴加 8 μL 蔗糖溶液并进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{5,j}$ ，重复测试 3 次；
- f) 向水平滤膜上滴加 10 μL 蔗糖溶液并进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{6,j}$ ，重复测试 3 次；
- g) 按照公式（6）计算每个浓度点 3 次 TC 质量平均值 \bar{m}_i ，按照公式（7）计算所有浓度点 TC 质量平均值 \bar{m} ，按照公式（8）计算所有浓度点 TC 理论质量平均值 \bar{m}_R ；
- h) 取第 i 个浓度点 TC 理论质量 $m_{R,i}$ 与第 i 个浓度点 3 次 TC 质量平均值 \bar{m}_i 组成 1 组数据对，共得到 6 组数据对，将 TC 理论质量与对应浓度点的 TC 质量平均值进行线性回归分析，以 $m_{R,i}$ 为横轴， \bar{m}_i 为纵轴，按照公式（9）计算回归曲线的斜率 k ，按照公式（10）计算回归曲线的截距 b ，按照公式（11）计算回归曲线的相关系数 r 。

$$\bar{m}_i = \frac{\sum_{j=1}^3 m_{i,j}}{3} \quad (6)$$

式中： \bar{m}_i ——待测仪器第 i 个浓度点 3 次 TC 质量的平均值， μg ；

$m_{i,j}$ ——待测仪器第 i 个浓度点第 j 次 TC 质量的测量值， μg ；

i ——不同浓度点的序号， $i=1, 2, \dots, 6$ ；

j ——同种浓度点样品对应的零采样分析序号， $j=1, 2, 3$ 。

$$\bar{m} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{m}_i}{n} \quad (7)$$

式中： \bar{m} ——待测仪器所有浓度点 TC 质量的平均值， μg ；

\bar{m}_i ——待测仪器第 i 个浓度点 3 次 TC 质量的平均值， μg ；

i ——不同浓度点的序号， $i=1, 2, \dots, n$ ；

n ——浓度点的总个数， $n=6$ 。

$$\bar{m}_R = \frac{\sum_{i=1}^n m_{R,i}}{n} \quad (8)$$

式中： \bar{m}_R ——所有浓度点 TC 理论质量的平均值， μg ；

$m_{R,i}$ ——第 i 个浓度点的 TC 理论质量, μg ;

i ——不同浓度点的序号, $i=1, 2, \dots, n$;

n ——浓度点的总个数, $n=6$ 。

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n (m_{R,i} - \bar{m}_R) \times (\bar{m}_i - \bar{m})}{\sum_{i=1}^n (m_{R,i} - \bar{m}_R)^2} \quad (9)$$

式中: k ——回归曲线斜率;

$m_{R,i}$ ——第 i 个浓度点的 TC 理论质量, μg ;

\bar{m}_R —— n 个浓度点 TC 理论质量的平均值, μg ;

\bar{m}_i ——待测仪器第 i 个浓度点 3 次 TC 质量的平均值, μg ;

\bar{m} ——待测仪器所有浓度点 TC 质量的平均值, μg ;

i ——不同浓度点的序号, $i=1, 2, \dots, n$;

n ——浓度点的总个数, $n=6$ 。

$$b = \bar{m} - k \times \bar{m}_R \quad (10)$$

式中: b ——回归曲线截距, μg ;

\bar{m} ——待测仪器所有浓度点 TC 质量的平均值, μg ;

k ——回归曲线斜率;

\bar{m}_R —— n 个浓度点 TC 理论质量的平均值, μg ;

n ——浓度点的总个数, $n=6$ 。

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (m_{R,i} - \bar{m}_R) \times (\bar{m}_i - \bar{m})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (m_{R,i} - \bar{m}_R)^2 \times \sum_{i=1}^n (\bar{m}_i - \bar{m})^2}} \quad (11)$$

式中: r ——回归曲线相关系数;

$m_{R,i}$ ——第 i 个浓度点 TC 理论质量, μg ;

\bar{m}_R —— n 个浓度点 TC 理论质量的平均值, μg ;

\bar{m}_i ——待测仪器第 i 个浓度点 3 次 TC 质量的平均值, μg ;

\bar{m} ——待测仪器所有浓度点 TC 质量的平均值, μg ;

i ——不同浓度点的序号, $i=1, 2, \dots, n$;

n ——浓度点的总个数, $n=6$ 。

7.7 24 h 漂移

待测仪器运行稳定后,在样品管口放置一张水平滤膜,将滤膜及仪器内碳组分烧出。按照以下步骤开展测试:

- a) 仪器进行零采样分析(作为零浓度点),记录仪器测量的 TC 质量 $m_{0,i,j}$,重复测试 3 次;
- b) 向水平滤膜上滴加 $2 \mu\text{L}$ 蔗糖溶液并进行零采样分析,记录仪器测量的 TC 质量 $m_{20,i,j}$,重复测

试 3 次；

- c) 向水平滤膜上滴加 8 μL 蔗糖溶液并进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{80,i,j}$ ，重复测试 3 次；
- d) 分析结束后，待测仪器连续运行至少 24 h（期间不允许任何维护和校准）后重复步骤 a) ~ c) 操作，按照公式 (12)、(13) 计算仪器的 24 h 零点漂移 ZD_i ，按照公式 (14)、(15) 计算仪器的 24 h 20%量程漂移 $MD_{20,i}$ ，按照公式 (16)、(17) 计算仪器的 24 h 80%量程漂移 $MD_{80,i}$ ，然后可对待测仪器进行校准；
- e) 重复上述测试 7 次，每次测试结果均应符合表 2 中的要求。

$$\bar{m}_{0,i} = \frac{\sum_{j=1}^3 m_{0,i,j}}{3} \quad (12)$$

式中： $\bar{m}_{0,i}$ ——待测仪器第 i 次零浓度点 3 次 TC 质量的平均值， μg ；
 $m_{0,i,j}$ ——待测仪器第 i 次零浓度点第 j 次 TC 质量的测量值， μg ；
 i ——测试序号， $i=1, 2, \dots, 7$ ；
 j ——待测仪器每次零浓度点对应的零采样分析序号， $j=1, 2, 3$ 。

$$ZD_i = \bar{m}_{0,i+1} - \bar{m}_{0,i} \quad (13)$$

式中： ZD_i ——待测仪器第 i 次的 24 h 零点漂移， μg ；
 $\bar{m}_{0,i}$ ——待测仪器第 i 次零浓度点 3 次 TC 质量的平均值， μg ；
 i ——测试序号， $i=1, 2, \dots, 7$ 。

$$\bar{m}_{20,i} = \frac{\sum_{j=1}^3 m_{20,i,j}}{3} \quad (14)$$

式中： $\bar{m}_{20,i}$ ——待测仪器第 i 次 20%量程浓度点 3 次 TC 质量的平均值， μg ；
 $m_{20,i,j}$ ——待测仪器第 i 次 20%量程浓度点第 j 次 TC 质量的测量值， μg ；
 i ——测试序号， $i=1, 2, \dots, 7$ ；
 j ——待测仪器每次 20%量程浓度点对应的零采样分析序号， $j=1, 2, 3$ 。

$$MD_{20,i} = \bar{m}_{20,i+1} - \bar{m}_{20,i} \quad (15)$$

式中： $MD_{20,i}$ ——待测仪器第 i 次的 24 h 20%量程漂移， μg ；
 $\bar{m}_{20,i}$ ——待测仪器第 i 次 20%量程浓度点 3 次 TC 质量的平均值， μg ；
 i ——试序号， $i=1, 2, \dots, 7$ 。

$$\bar{m}_{80,i} = \frac{\sum_{j=1}^3 m_{80,i,j}}{3} \quad (16)$$

式中： $\bar{m}_{80,i}$ ——待测仪器第 i 次 80%量程浓度点 3 次 TC 质量的平均值， μg ；
 $m_{80,i,j}$ ——待测仪器第 i 次 80%量程浓度点第 j 次 TC 质量的测量值， μg ；
 i ——测试序号， $i=1, 2, \dots, 7$ ；
 j ——待测仪器每次 80%量程浓度点对应的零采样分析序号， $j=1, 2, 3$ 。

$$MD_{80,i} = \overline{m}_{80,i+1} - \overline{m}_{80,i} \quad (17)$$

式中： $MD_{80,i}$ ——待测仪器第 i 次的 24 h 80% 量程漂移， μg ；

$\overline{m}_{80,i}$ ——待测仪器第 i 次 80% 量程浓度点 3 次 TC 质量的平均值， μg ；

i ——24 h 漂移测试序号， $i=1, 2, \dots, 7$ 。

7.8 温度测量示值误差

将待测仪器的环境温度监测单元放入恒温环境中，在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内分别设置 4 个温度检测点： $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，恒温装置的实际控制温度与上述设定温度允许偏差 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。待恒温装置温度稳定后，每隔 5 min 记录 1 次标准温度值和待测仪器环境温度测量值，每个温度点连续测试 3 次。按照公式 (18) 计算待测仪器的温度测量示值误差 $\Delta t_{i,j}$ 。

$$\Delta t_{i,j} = t_{p,i,j} - t_{s,i,j} \quad (18)$$

式中： $\Delta t_{i,j}$ ——第 i 个温度检测点第 j 次温度测量示值误差， $^{\circ}\text{C}$ ；

$t_{p,i,j}$ ——第 i 个温度检测点第 j 次待测仪器环境温度测量值， $^{\circ}\text{C}$ ；

$t_{s,i,j}$ ——第 i 个温度检测点第 j 次标准温度值， $^{\circ}\text{C}$ ；

i ——不同温度检测点序号， $i=1, 2, 3, 4$ ；

j ——每个温度检测点测试次数， $j=1, 2, 3$ 。

7.9 大气压测量示值误差

将待测仪器的压力监测单元放入气压舱中，在 $80\text{ kPa} \sim 106\text{ kPa}$ 大气压范围内，选取以下 5 个大气压检测点： 80 kPa 、 90 kPa 、 100 kPa 、 106 kPa 和当前环境大气压，各检测点的实际气压控制值与上述设定值允许偏差 $\pm 0.5\text{ kPa}$ 。待气压舱的压力稳定后，每隔 5 min 记录 1 次标准压力值和待测仪器压力测量值，每个压力点连续测量 3 次。按照公式 (19) 计算待测仪器的大气压测量示值误差 $\Delta p_{i,j}$ 。

$$\Delta p_{i,j} = p_{p,i,j} - p_{s,i,j} \quad (19)$$

式中： $\Delta p_{i,j}$ ——第 i 个大气压检测点第 j 次大气压测量示值误差， kPa ；

$p_{p,i,j}$ ——第 i 个大气压检测点第 j 次待测仪器压力测量值， kPa ；

$p_{s,i,j}$ ——第 i 个大气压检测点第 j 次标准压力值， kPa ；

i ——不同大气压检测点序号， $i=1, 2, \dots, 5$ ；

j ——每个大气压检测点测试次数， $j=1, 2, 3$ 。

7.10 流量测试

取下采样入口和切割器，将标准流量计的出气口通过流量测量适配器接到待测仪器的进气口，待仪器显示的流量稳定后开始测试。测试连续进行 6 h，至少每隔 5 min 记录 1 次标准流量计和待测仪器的瞬时流量值（实际状态）。测试完成后，分别按照公式 (20)、(21)、(22)、(23)、(24) 计算流量测试的相关指标。

$$\bar{q}_{V,R} = \frac{\sum_{i=1}^n q_{V,R,i}}{n} \quad (20)$$

式中： $\bar{q}_{V,R}$ ——测试期间标准流量计平均流量值，L/min；
 $q_{V,R,i}$ ——测试期间标准流量计瞬时流量值，L/min；
 i ——测试期间记录瞬时时间点的序号， $i=1, 2, \dots, n$ ；
 n ——测试期间记录瞬时时间点的总个数。

$$\bar{q}_{V,C} = \frac{\sum_{i=1}^n q_{V,C,i}}{n} \quad (21)$$

式中： $\bar{q}_{V,C}$ ——测试期间仪器平均流量值，L/min；
 $q_{V,C,i}$ ——测试期间仪器瞬时流量值，L/min；
 i ——测试期间记录瞬时时间点的序号， $i=1, 2, \dots, n$ ；
 n ——测试期间记录瞬时时间点的总个数。

$$\Delta q_{V,R} = \frac{\bar{q}_{V,R} - q_{V,S}}{q_{V,S}} \times 100\% \quad (22)$$

式中： $\Delta q_{V,R}$ ——平均流量偏差，%；
 $\bar{q}_{V,R}$ ——测试期间标准流量计平均流量值，L/min；
 $q_{V,S}$ ——仪器设定的采样流量，L/min。

$$RSD_q = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{V,R,i} - \bar{q}_{V,R})^2}{n-1}}}{\bar{q}_{V,R}} \times 100\% \quad (23)$$

式中： RSD_q ——流量相对标准偏差，%；
 $q_{V,R,i}$ ——测试期间标准流量计瞬时流量值，L/min；
 $\bar{q}_{V,R}$ ——测试期间标准流量计平均流量值，L/min；
 i ——测试期间记录瞬时时间点的序号， $i=1, 2, \dots, n$ ；
 n ——测试期间记录瞬时时间点的总个数。

$$q_{V,diff} = \frac{\bar{q}_{V,C} - \bar{q}_{V,R}}{\bar{q}_{V,R}} \times 100\% \quad (24)$$

式中： $q_{V,diff}$ ——平均流量示值误差（相对误差），%；
 $\bar{q}_{V,C}$ ——测试期间仪器平均流量值，L/min；
 $\bar{q}_{V,R}$ ——测试期间标准流量计平均流量值，L/min；

7.11 电压影响

待测仪器运行稳定后，在样品管口放置一张水平滤膜，将滤膜及仪器内的碳组分烧出。

在正常电压（220 V ± 2 V）条件下，向水平滤膜上滴加 4 μL 蔗糖溶液，然后进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 m_i ，重复测试 3 次。

调节待测仪器供电电压高于正常电压值 10%，向水平滤膜上滴加 4 μL 蔗糖溶液，然后进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{A,i}$ ，重复测试 3 次。

调节待测仪器供电电压低于正常电压值 10%，向水平滤膜上滴加 4 μL 蔗糖溶液，然后进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{B,i}$ ，重复测试 3 次。

按照公式 (25)、(26)、(27)、(28) 计算待测仪器的电压影响 V 。

$$\bar{m} = \frac{\sum_{i=1}^3 m_i}{3} \quad (25)$$

式中： \bar{m} ——正常电压条件下，待测仪器 3 次 TC 质量的平均值，μg；

m_i ——正常电压条件下，待测仪器第 i 次 TC 质量的测量值，μg；

i ——待测仪器的测试序号， $i=1, 2, 3$ 。

$$\bar{m}_A = \frac{\sum_{i=1}^3 m_{A,i}}{3} \quad (26)$$

式中： \bar{m}_A ——供电电压高于正常电压 10% 时，待测仪器 3 次 TC 质量的平均值，μg；

$m_{A,i}$ ——供电电压高于正常电压 10% 时，待测仪器第 i 次 TC 质量的测量值，μg；

i ——待测仪器的测试序号， $i=1, 2, 3$ 。

$$\bar{m}_B = \frac{\sum_{i=1}^3 m_{B,i}}{3} \quad (27)$$

式中： \bar{m}_B ——供电电压低于正常电压 10% 时，待测仪器 3 次 TC 质量的平均值，μg；

$m_{B,i}$ ——供电电压低于正常电压 10% 时，待测仪器第 i 次 TC 质量的测量值，μg；

i ——待测仪器的测试序号， $i=1, 2, 3$ 。

$$V = \frac{\bar{m}_A - \bar{m}}{\bar{m}} \times 100\% \text{ 或 } \frac{\bar{m}_B - \bar{m}}{\bar{m}} \times 100\% \quad (28)$$

式中： V ——待测仪器电压影响，%；

\bar{m}_A ——供电电压高于正常电压 10% 时，待测仪器 3 次 TC 质量的平均值，μg；

\bar{m} ——正常电压条件下，待测仪器 3 次 TC 质量的平均值，μg；

\bar{m}_B ——供电电压低于正常电压 10% 时，待测仪器 3 次 TC 质量的平均值，μg。

7.12 环境温度影响

将待测仪器放入恒温环境中，设置温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ，待仪器运行稳定后，记录环境温度值 t_0 ，在样品管口放置一张水平滤膜，将滤膜及仪器内碳组分烧出。向水平滤膜上滴加 4 μL 蔗糖溶液，进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{0,i}$ ，重复测试 3 次。

缓慢调节恒温环境温度为 $35 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ，待仪器运行稳定后，记录环境温度值 t_1 。向水平滤膜上滴加 4 μL 蔗糖溶液，进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{1,i}$ ，重复测试 3 次。

缓慢调节恒温环境温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ，待仪器运行稳定后，记录环境温度值 t_2 。向水平滤膜上滴加 4 μL 蔗糖溶液，进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{2,i}$ ，重复测试 3 次。

缓慢调节恒温环境温度为 $15 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ，待仪器运行稳定后，记录环境温度值 t_3 。向水平滤膜上滴

加 4 μL 蔗糖溶液，进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{3,i}$ ，重复测试 3 次。

缓慢调节恒温环境温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，待仪器运行稳定后，记录环境温度值 t_4 。向水平滤膜上滴加 4 μL 蔗糖溶液，进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{4,i}$ ，重复测试 3 次。

按照公式 (29) 计算待测仪器环境温度影响 b_{st} 。

$$b_{st} = \frac{\overline{m}_1 - \frac{\overline{m}_0 + \overline{m}_2}{2}}{t_1 - \frac{t_0 + t_2}{2}} \text{ 或 } \frac{\overline{m}_3 - \frac{\overline{m}_2 + \overline{m}_4}{2}}{t_3 - \frac{t_2 + t_4}{2}} \quad (29)$$

式中： b_{st} ——待测仪器环境温度影响， $\mu\text{g}/^{\circ}\text{C}$ ；

\overline{m}_1 ——环境温度 t_1 ，待测仪器 3 次 TC 质量的平均值， μg ；

\overline{m}_0 ——环境温度 t_0 ，待测仪器 3 次 TC 质量的平均值， μg ；

\overline{m}_2 ——环境温度 t_2 ，待测仪器 3 次 TC 质量的平均值， μg ；

t_1 ——恒温环境设置温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，环境温度值， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_0 ——恒温环境第 1 次设置温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，环境温度值， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_2 ——恒温环境第 2 次设置温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，环境温度值， $^{\circ}\text{C}$ ；

\overline{m}_3 ——环境温度 t_3 ，待测仪器 3 次 TC 质量的平均值， μg ；

\overline{m}_4 ——环境温度 t_4 ，待测仪器 3 次 TC 质量的平均值， μg ；

t_3 ——恒温环境设置温度为 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，环境温度值， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_4 ——恒温环境第 3 次设置温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，环境温度值， $^{\circ}\text{C}$ 。

7.13 三峰测试

待测仪器运行稳定后，将滤膜及仪器内的碳组分烧出。启动三峰测试程序，记录 OC 无氧分析阶段、EC 有氧分析阶段和内标气分析阶段 3 个阶段内标气氧化产物 CO_2 峰面积 $A_{i,j}$ ，重复测试 3 次，按照公式 (30)、(31)、(32) 计算 3 次三峰测试 CO_2 峰面积相对标准偏差的平均值 $\overline{\text{RSD}}_A$ 。

$$\overline{A}_i = \frac{\sum_{j=1}^n A_{i,j}}{n} \quad (30)$$

式中： \overline{A}_i ——第 i 次三峰测试中 3 个 CO_2 峰面积的平均值；

$A_{i,j}$ ——第 i 次三峰测试中第 j 个 CO_2 的峰面积；

i ——三峰测试序号， $i=1, 2, \dots, 3$ ；

j ——单次三峰测试中 CO_2 峰面积的序号， $j=1, 2, \dots, n$ ；

n ——单次三峰测试中 CO_2 峰面积的总个数， $n=3$ 。

$$\text{RSD}_{A,i} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (A_{i,j} - \overline{A}_i)^2}{n-1}}}{\overline{A}_i} \times 100\% \quad (31)$$

式中： $\text{RSD}_{A,i}$ ——第 i 次三峰测试中 3 个 CO_2 峰面积的相对标准偏差，%；

$A_{i,j}$ ——第 i 次三峰测试中第 j 个 CO_2 的峰面积；

\bar{A}_i ——第 i 次三峰测试 3 个 CO₂ 峰面积平均值；
 i ——三峰测试序号, $i=1, 2, \dots, 3$ ；
 j ——单次三峰测试中 CO₂ 峰面积的序号, $j=1, 2, \dots, n$ ；
 n ——单次三峰测试中 CO₂ 峰面积的总个数, $n=3$ 。

$$\overline{\text{RSD}}_A = \frac{\sum_{i=1}^3 \text{RSD}_{A,i}}{3} \quad (32)$$

式中： $\overline{\text{RSD}}_A$ ——3 次三峰测试中 CO₂ 峰面积的相对标准偏差的平均值，%；
 $\text{RSD}_{A,i}$ ——第 i 次三峰测试中 3 个 CO₂ 峰面积的相对标准偏差，%；
 i ——三峰测试序号, $i=1, 2, \dots, 3$ 。

7.14 激光稳定性

待测仪器运行稳定后，将滤膜及仪器内的碳组分烧出。仪器进行零采样分析，记录分析过程中仪器输出的激光光强信号 Q_i ，选取分析过程中相同时间间隔的 20 个激光光强信号（20 个激光光强信号需覆盖整个零采样分析过程），按照公式（33）、（34）计算激光光强信号的相对标准偏差。

针对同时具备透射激光和反射激光校正功能的仪器，需要分别计算其透射激光稳定性和反射激光稳定性。

$$\bar{Q} = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i}{n} \quad (33)$$

式中： \bar{Q} —— n 个激光光强信号的平均值；
 Q_i ——第 i 个激光光强信号；
 i ——激光光强信号序号, $i=1, 2, \dots, n$ ；
 n ——激光光强信号总个数, $n=20$ 。

$$\text{RSD}_Q = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{Q})^2}{n-1}}}{\bar{Q}} \times 100\% \quad (34)$$

式中： RSD_Q ——待测仪器激光稳定性（相对标准偏差），%；
 Q_i ——第 i 个激光光强信号；
 \bar{Q} —— n 个激光光强信号的平均值；
 i ——激光光强信号序号, $i=1, 2, \dots, n$ ；
 n ——激光光强信号总个数, $n=20$ 。

7.15 样品炉温度偏差

待测仪器运行稳定后，将滤膜及仪器内的碳组分烧出。仪器进行零采样分析，从仪器升温程序中选择 3 个温度档作为测试温度，3 个温度档分别在 200 °C~500 °C、500 °C~800 °C 和 ≥800 °C 的温度范围内，3 个测试温度档时长分别为 N_1 、 N_2 、 N_3 。记录仪器运行测试温度档 $T_{s,i}$ 时，样品炉温度每秒钟输

出值 $T_{i,j}$, 按照公式 (35)、(36) 计算第 i 个测试温度档样品炉温度偏差 ΔT_i 。

$$\bar{T}_i = \frac{\sum_{j=x}^{N_i} T_{i,j}}{N_i + 1 - x} \quad (35)$$

式中: \bar{T}_i ——第 i 个温度档样品炉输出温度的平均值, $^{\circ}\text{C}$;

$T_{i,j}$ ——第 i 个温度档样品炉第 j 秒输出的温度值, $^{\circ}\text{C}$;

N_i ——第 i 个温度档的总秒数;

i ——温度档序号, $i=1, 2, 3$;

j ——第 i 个温度档样品炉温度每秒输出值的序号, $j=x, x+1, \dots, N_i$;

x ——第 i 个温度档样品炉温度每秒输出值的起始序号, $x=70\% \times N_i$, 四舍五入取整数。

$$\Delta T_i = \frac{\bar{T}_i - T_{s,i}}{T_{s,i}} \times 100\% \quad (36)$$

式中: ΔT_i ——第 i 个温度档样品炉温度偏差, %;

\bar{T}_i ——第 i 个温度档样品炉输出温度的平均值, $^{\circ}\text{C}$;

$T_{s,i}$ ——第 i 个温度档的升温程序设定温度, $^{\circ}\text{C}$;

i ——温度档序号, $i=1, 2, 3$ 。

7.16 平行性

在同一试验环境条件下, 将 2 台待测仪器的采样入口调整到同一高度, 仪器采样入口之间的距离为 1 m~2 m, 采样方向保持一致, 待仪器校准和设置后进行平行性测试。每天测试 24 h, 每小时采样时间 ≥ 30 min, 记录每台仪器输出的环境空气中 OC、EC 和 TC 小时浓度值 $\rho_{i,j,m}$, 计算浓度日均值 $\rho_{i,j}$ 。连续测试 8 周, 期间每 7 d 可以对仪器开展 1 次日常维护, 不允许对仪器开展检修及更换主要零部件等操作。将低于 $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 OC 小时浓度、低于 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 EC 小时浓度和低于 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 TC 小时浓度作为异常值舍弃, 除异常值和每周维护日的数据外, 所有监测数据均需参与计算 (沙尘、扬尘天气除外), 按照公式 (37) 分别计算 OC、EC 和 TC 浓度日均值, 按照公式 (38) 计算 2 台仪器 OC、EC 和 TC 浓度日均值的相对标准偏差 P_j , 按照公式 (39) 计算两台仪器 OC、EC 和 TC 的平行性 P 。

$$\rho_{i,j} = \frac{\sum_{m=1}^k \rho_{i,j,m}}{k} \quad (37)$$

式中: $\rho_{i,j}$ ——第 i 台仪器第 j 天的浓度日均值, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

$\rho_{i,j,m}$ ——第 i 台仪器第 j 天第 m 小时的浓度值, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

i ——仪器序号, $i=1, 2$;

j ——扣除维护日后的测试天序号, $j=1, 2, \dots, 48$;

m ——第 i 台仪器第 j 天测试的小时序号, $m=1, 2, \dots, k$;

k ——第 i 台仪器第 j 天测试的小时总数, $k \leq 24$ 。

$$P_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_{i,j} - \bar{\rho}_j)^2}{n-1}} \times 100\% \quad (38)$$

式中： P_j ——两台仪器第 j 天浓度日均值的相对标准偏差，%；

$\rho_{i,j}$ ——第 i 台仪器第 j 天的浓度日均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\bar{\rho}_j$ ——两台仪器第 j 天浓度日均值的平均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

i ——仪器序号， $i=1, 2$ ；

j ——扣除维护日后的测试天序号， $j=1, 2, \dots, 48$ ；

n ——仪器总数， $n=2$ 。

$$P = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{48} P_j^2}{48}} \times 100\% \quad (39)$$

式中： P ——两台仪器平行性，%；

P_j ——两台仪器第 j 天浓度日均值的相对标准偏差，%；

j ——扣除维护日后的测试天序号， $j=1, 2, \dots, 48$ 。

7.17 7 d 漂移

待测仪器运行稳定后，在样品管口放置一张水平滤膜，将滤膜及仪器内的碳组分烧出。按照以下步骤开展测试：

- a) 仪器进行零采样分析（作为零浓度点），记录仪器测量的 TC 质量 $m_{0,i,j}$ ，重复测试 3 次；
- b) 向水平滤膜上滴加 8 μL 蔗糖溶液并进行零采样分析，记录仪器测量的 TC 质量 $m_{80,i,j}$ ，重复测试 3 次；
- c) 分析结束后，待测仪器连续运行至少 7 d（期间不允许任何维护和校准）后重复步骤 a) ~ b)，按照公式 (40)、(41) 计算仪器的 7 d 零点漂移 LZD_i ，按照公式 (42)、(43) 计算仪器的 7 d 80% 量程漂移 LMD_i 。然后可对仪器进行维护、校准和调整；
- d) 重复上述测试 7 次，每次测试结果应符合表 2 中的要求。

$$\bar{m}_{0,i} = \frac{\sum_{j=1}^3 m_{0,i,j}}{3} \quad (40)$$

式中： $\bar{m}_{0,i}$ ——待测仪器第 i 次零浓度点 3 次 TC 质量的平均值， μg ；

$m_{0,i,j}$ ——待测仪器第 i 次零浓度点第 j 次 TC 质量的测量值， μg ；

i ——测试序号， $i=1, 2, \dots, 7$ ；

j ——待测仪器每次零浓度点对应的零采样分析序号， $j=1, 2, 3$ 。

$$\text{LZD}_i = \bar{m}_{0,i+1} - \bar{m}_{0,i} \quad (41)$$

式中： LZD_i ——待测仪器第 i 次的 7 d 零点漂移， μg ；

$\bar{m}_{0,i}$ ——待测仪器第 i 次零浓度点 3 次 TC 质量的平均值， μg ；

i ——测试序号， $i=1, 2, \dots, 7$ 。

$$\bar{m}_{80,i} = \frac{\sum_{j=1}^3 m_{80,i,j}}{3} \quad (42)$$

式中： $\bar{m}_{80,i}$ ——待测仪器第 i 次 80% 量程浓度点 3 次 TC 质量的平均值， μg ；

$m_{80,i,j}$ ——待测仪器第 i 次 80%量程浓度点第 j 次 TC 质量的测量值, μg ;
 i ——测试序号, $i=1, 2, \dots, 7$;
 j ——待测仪器每次 80%量程浓度点对应的零采样分析序号, $j=1, 2, 3$ 。

$$\text{LMD}_i = \overline{m}_{80,i+1} - \overline{m}_{80,i} \quad (43)$$

式中: LMD_i ——待测仪器第 i 次的 7 d 80%量程漂移, μg ;
 $\overline{m}_{80,i}$ ——待测仪器第 i 次 80%量程浓度点 3 次 TC 质量的平均值, μg ;
 i ——测试序号, $i=1, 2, \dots, 7$ 。

7.18 有效数据率

待测监测系统运行稳定后, 开始连续 8 周的运行, 测试有效数据率。期间每 7 d 可以对监测系统进行 1 次日常维护, 不允许对监测系统进行检修及更换主要零部件等操作。除维护日数据外, 所有监测数据均需纳入统计, 按照公式 (44) 计算监测系统的有效数据率。

$$D = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100\% \quad (44)$$

式中: D ——有效数据率, %;
 T_1 ——除维护日外, 待测监测系统应输出的小时数据个数 (应扣除停电等不可抗力因素导致的数据缺少小时数);
 T_2 ——除维护日外, 待测监测系统维护、故障和非不可抗力因素导致的数据缺失的小时数。

附录 A

(规范性附录)

溶蚀器吸收效率检测方法

按照图 A.1 方式连接, 将 10 nmol/mol 甲苯标气通入环境空气挥发性有机物自动监测系统, 甲苯标气流量与有机碳和元素碳自动监测系统采样流量一致。环境空气挥发性有机物自动监测系统运行稳定后, 连续测试 3 组甲苯小时浓度数据并记为 $x_{0,i}$ 。按照公式 (A.1) 计算 3 次数据的平均值 \bar{x}_0 。

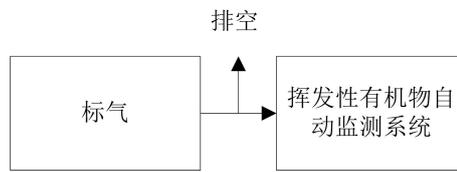


图 A.1 溶蚀器吸收效率测试示意图 (未安装溶蚀器时)

$$\bar{x}_0 = \frac{\sum_{i=1}^n x_{0,i}}{n} \quad (\text{A.1})$$

式中: \bar{x}_0 ——未安装溶蚀器时, n 次输出的甲苯小时浓度平均值, nmol/mol;

$x_{0,i}$ ——未安装溶蚀器时, 第 i 次输出的甲苯小时浓度, nmol/mol;

i ——测试序号, $i=1, 2, \dots, n$;

n ——测试总次数, $n=3$ 。

将溶蚀器安装到环境空气挥发性有机物自动监测系统进气口, 如图 A.2 所示, 通入 10 nmol/mol 甲苯标气, 甲苯标气流量与有机碳和元素碳自动监测系统采样流量一致。环境空气挥发性有机物自动监测系统运行稳定后, 连续测试 3 组甲苯小时浓度数据并记为 x_i 。按照公式 (A.2) 计算 3 次数据的平均值 \bar{x} , 按照公式 (A.3) 计算溶蚀器吸收效率 η 。

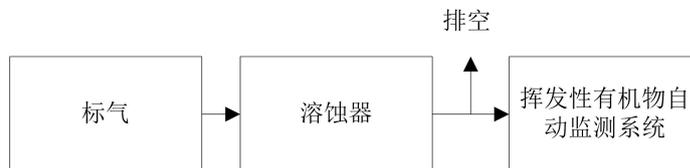


图 A.2 溶蚀器吸收效率测试示意图 (安装溶蚀器后)

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{A.2})$$

式中: \bar{x} ——安装溶蚀器后, n 次测量的甲苯小时浓度平均值, nmol/mol;

x_i ——安装溶蚀器后，第 i 次测量的甲苯小时浓度，nmol/mol;

i ——测试序号， $i=1, 2, \dots, n$;

n ——测试总次数， $n=3$ 。

$$\eta = \frac{\bar{x}_0 - \bar{x}}{\bar{x}_0} \times 100\% \quad (\text{A.3})$$

式中： η ——溶蚀器吸收效率，%;

\bar{x}_0 ——未安装溶蚀器时，3次测量的甲苯小时浓度平均值，nmol/mol;

\bar{x} ——安装溶蚀器后，3次测量的甲苯小时浓度平均值，nmol/mol。

附录 B

(规范性附录)

监测系统数据记录和处理要求

B.1 数据格式要求

B.1.1 具备显示、记录和输出表 B.1 中所列测量数据的功能，数据的单位和显示值的小数位数应符合表 B.1 要求。

表 B.1 测量数据格式一览表

序号	测量数据名称	单位	小数位	备注
1	TC 实际状态浓度	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2	TC 实际状态浓度等于 OC 和 EC 实际状态浓度之和
2	OC 实际状态浓度	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2	注明激光校正方法（透射激光校正方法用 TOT 表示，反射激光校正方法用 TOR 表示）
3	EC 实际状态浓度	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2	
4	TC 标准状态浓度	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2	TC 标准状态浓度等于 OC 和 EC 标准状态浓度之和
5	OC 标准状态浓度	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2	注明激光校正方法（透射激光校正方法用 TOT 表示，反射激光校正方法用 TOR 表示）
6	EC 标准状态浓度	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2	
7	TC 的 CO_2 峰面积	/	0	TC 的 CO_2 峰面积等于 OC 和 EC 的 CO_2 峰面积之和
8	OC 的 CO_2 峰面积	/	0	注明激光校正方法（透射激光校正方法用 TOT 表示，反射激光校正方法用 TOR 表示）
9	EC 的 CO_2 峰面积	/	0	
10	内标气的 CO_2 峰面积	/	0	/
11	TC 质量	μg	2	TC 质量等于 OC 和 EC 质量之和
12	OC 质量	μg	2	注明激光校正方法（透射激光校正方法用 TOT 表示，反射激光校正方法用 TOR 表示）
13	EC 质量	μg	2	
14	采样流量	L/min	2	/
15	累积采样体积	L (或 m^3)	1 (或 4)	/
16	激光光强信号	/	0	/
17	载气/内标气流量	mL/min	0	/
18	样品炉实际温度	$^{\circ}\text{C}$	1	/
19	氧化炉实际温度	$^{\circ}\text{C}$	1	/
20	CO_2 浓度响应	/	0	/
21	样品炉管内压强	kPa	0	/
22	OC 和 EC 分割点对应时间	s	0	注明激光校正方法（透射激光校正方法用 TOT 表示，反射激光校正方法用 TOR 表示）
23	环境温度	$^{\circ}\text{C}$	1	/
24	环境大气压	kPa	3	/

B.1.2 具备显示、记录和输出表 B.2 中所列参数的功能。

表 B.2 参数清单

参数类别	参数名称
修正参数	校准曲线斜率
	校准曲线截距
测量参数	环境温度校准系数
	环境大气压校准系数
	采样流量校准系数
	载气流量校准系数
	内标气流量校准系数
分析方法参数	采样时长
	升温程序各程序设置温度
	升温程序各程序设置时长
	氧化炉设置温度

B.1.3 监测系统处理实时数据和定时段数据时，应采用的数据格式见表 B.3。

表 B.3 数据时间标签一览表

数据时间类型	时间标签	定义	描述与示例
分钟数据	YYYYMMDDHH MM	时间标签为数据采集的时刻，数据为相应时刻采集的瞬时值或 1 分钟测量均值	202502101916 为 2025 年 2 月 10 日 19 时 16 分 00 秒的瞬时值或 19 时 15 分 01 秒至 19 时 16 分 00 秒的测量均值
小时数据	YYYYMMDDHH	时间标签为测量截止时间，数据为此时刻前 1 h 的数据	2025021007 为 2025 年 2 月 10 日 06 时 01 分至 07 时 00 分的测量均值
日均值数据	YYYYMMDD	时间标签为测量开始时间，数据为当日 1 时至 24 时（第 2 天 0 时）的测量平均值	20250210 为 2025 年 2 月 10 日 1 时至 11 日 0 时的测量均值
零采样分析数据	YYYYMMDDHH MM	时间标签为零采样分析开始的时刻，数据为此时刻开始后 1 个零采样分析的数据	202502101134 为 2025 年 2 月 10 日 11 时 34 分开始的 1 个零采样分析的数据

B.2 数据记录要求

B.2.1 监测系统应至少显示并记录载气和内标气流量（实际状态）、采样流量（实际状态）、样品炉实际温度、氧化炉实际温度、CO₂浓度响应、样品炉管内压强、透射激光光强信号、反射激光光强信号（若具备反射激光）、环境温度、环境大气压等实时数据。

B. 2. 2 小时数据应至少显示和记录该时间段内 OC、EC 和 TC 的浓度（实际状态和标准状态），OC、EC、TC 和内标气的 CO₂ 峰面积，OC、EC 和 TC 对应的质量，累计采样体积（实际状态和标准状态），环境温度，环境大气压的测量值，并且具备 1 a 以上数据储存能力。

B. 2. 3 分钟数据应至少显示和记录该时间段内环境温度、环境大气压、采样流量（实际状态）、载气和内标气流量（实际状态）的测量值，并且具备 1 a 以上数据储存能力。

B. 2. 4 秒数据应至少记录该时刻样品炉实际温度、氧化炉实际温度、CO₂ 浓度响应、样品炉管内压强、透射激光光强信号、反射激光光强信号（若具备反射激光）的测量值，并且具备 1 a 以上数据储存能力。

B. 2. 5 应记录每次零采样分析的 OC、EC、TC 和内标气的 CO₂ 峰面积，以及 OC、EC 和 TC 对应的质量，并且具备 1 a 以上数据储存能力。

B. 2. 6 应统计记录当日小时数据的最大值、最小值和日均值，并且具备 1 a 以上数据储存能力。

B. 3 数据处理要求

B. 3. 1 污染物实际状态浓度日均值

污染物实际状态浓度日均值按照公式（B.1）计算：

$$\bar{\rho} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i}{n} \quad (\text{B.1})$$

式中： $\bar{\rho}$ ——污染物实际状态浓度日均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_i ——当日第 i 小时污染物实际状态浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

i ——当日监测小时序号， $i=1, 2, \dots, n$ ；

n ——当日监测小时数， $20 \leq n \leq 24$ 。

B. 3. 2 污染物标准状态浓度日均值

污染物标准状态浓度日均值按照公式（B.2）计算：

$$\bar{\rho}_s = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_{s,i}}{n} \quad (\text{B.2})$$

式中： $\bar{\rho}_s$ ——污染物标准状态浓度日均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\rho_{s,i}$ ——当日第 i 小时污染物标准状态浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

i ——当日监测小时序号， $i=1, 2, \dots, n$ ；

n ——当日监测小时数， $20 \leq n \leq 24$ 。

B. 3. 3 采样流量转换计算

采样流量转换计算按照公式（B.3）计算：

$$q_{v,s} = q_v \times \frac{273.15}{273.15 + t} \times \frac{p}{101.325} \quad (\text{B.3})$$

式中： $q_{v,s}$ ——标准状态采样流量，L/min；

q_v ——实际状态采样流量，L/min；

273.15——标准状态温度数值（以 K 为单位）；

t ——环境温度数值（以℃为单位）；

p ——环境大气压力数值（以 kPa 为单位）；

101.325——标准状态大气压力数值（以 kPa 为单位）。



