

# 碳组分不同监测分析技术的比较

董晶晶, 李洁, 丁峰, 李源慧

(江苏省南京环境监测中心, 江苏 南京 210019)

**摘要:** 采用在线监测和实验室分析方法, 分别在热光透射法 (TOT) NIOSH 5040、870 升温协议和热光反射法 (TOR) IMPROVE-A 升温协议下测定  $PM_{2.5}$  中有机碳 (OC)、元素碳 (EC), 并将各测定结果做比对分析。结果表明, 在线监测 (NIOSH 5040) 与实验室分析 (IMPROVE-A) 结果的相关系数  $R > 0.8$ , 总体相关性较好, EC 值差异略大; 在线监测与实验室分析在 NIOSH 870 协议下 TC 测定值总体相近, OC 与 EC 测定值略有差异; 在线监测中 NIOSH 5040 协议下的 OC 测定值略低于 870 协议, EC 测定值略高于 870 协议, 日常监测中两种温度协议均可选择。

**关键词:** 有机碳; 元素碳; 在线监测; 比对分析

中图分类号: O657.32; X831

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2023)01-0051-04

## Comparison of Different Monitoring and Analysis Techniques for Carbon Components

DONG Jing-jing, LI Jie, DING Feng, LI Yuan-hui

(Nanjing Environmental Monitoring Center of Jiangsu, Nanjing, Jiangsu 210019, China)

**Abstract:** Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in  $PM_{2.5}$  were determined by NIOSH 5040、870 heating protocol thermo-optical transmission (TOT) for on-line monitoring and IMPROVE-A heating protocol thermal optical reflection (TOR) for laboratory analysis, respectively. By comparing and analyzing the test results, it showed that the correlation coefficient between on-line monitoring (NIOSH 5040) and laboratory analysis (IMPROVE-A) was more than 0.8, the overall correlation was good, the difference between EC values was slightly larger. Under NIOSH 870 protocol, TC values measured by on-line monitoring and laboratory analysis were generally similar, while OC values and EC values were slightly different. For on-line monitoring, OC values under NIOSH 5040 protocol were slightly lower than that of 870 protocol, while EC values were slightly higher than that of 870 protocol. Both temperature protocols were optional in daily monitoring.

**Key words:** Organic carbon; Elemental carbon; On-line monitoring; Comparative analysis

当前国际研究高度聚焦气溶胶对地球气候系统的影响, 特别是碳气溶胶 (CA) 的辐射强迫作用。CA 是大气气溶胶的重要组成部分<sup>[1]</sup>, 主要包括有机碳 (OC)、元素碳 (EC) 和碳酸盐碳 (CC)。一般气象条件下 CC 在细颗粒中含量较低, 在分析碳组分时常被忽略<sup>[2]</sup>。人体进行呼吸作用时, 环境空气细颗粒物直接被吸入肺泡内, 通过气体交换作用进入血液, 对人体健康也会造成影响<sup>[3-4]</sup>。目前, 含碳物质的分析方法按测量原理可归为 3 类: 热学法、光学法和光热结合法<sup>[6]</sup>。光热结合法结合了热学法和光学法, 能更准确地测定含碳气溶胶<sup>[2]</sup>。

根据利用的光学原理不同, 光热结合法可分为热光反射法 (TOR) 和热光透射法 (TOT)<sup>[7]</sup>。由于 OC/EC 切割点没有明确的定义<sup>[8]</sup>, 分析方法常采用协议法, 其中 TOR 法以 IMPROVE-A 协议为代表, TOT 以 NIOSH 协议为代表, NIOSH 协议因具体升温程序不同还分为 NIOSH 870 和 5040 等升温协议。

收稿日期: 2022-04-26; 修订日期: 2022-10-18

基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目 (2112); 南京市环保科技基金资助项目 (201910)

作者简介: 董晶晶 (1989-), 女, 江苏盐城人, 工程师, 本科, 主要从事环境空气自动监测工作。

今在 IMPROVE-A 协议与 NIOSH 870、5040 协议基础上,采用在线监测 NIOSH 5040 法和实验室分析 IMPROVE-A 法测定  $PM_{2.5}$  中 OC 和 EC 组分,对在线监测和实验室分析均采用 NIOSH 870 协议的测定结果做比对分析,对在线监测使用 NIOSH 870 及 5040 升温协议的测定结果做比对分析,考察不同分析方法之间的差异,以期对碳组分分析时的方法选择提供支撑。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器

实验室分析: DRI Model 2015 型多波段有机碳/元素碳分析仪,美国 Magee 公司;手工滤膜采样仪: LVS-3.1 型单通道采样器,康姆德润达(无锡)测量技术有限公司。在线监测: Sunset RT-4 型半连续碳气溶胶分析仪,美国 Sunset Lab 公司。

### 1.2 样品采集

采样点位于江苏省南京环境监测中心 6 楼楼顶( $E118.749^\circ$ ,  $N32.057^\circ$ ),地处南京市鼓楼区文教、居住及交通混合区,是较为典型的城区大气观测点,临近交通主干道,周围无明显工业污染源

影响。

实验室分析的采样仪为单通道采样器,采样流量为  $16.7 L/min$ ,采样滤膜为石英纤维滤膜。采样前将石英纤维滤膜及包裹石英膜的铝箔纸在马弗炉内  $500^\circ C$  下加热 4 h,除去有机物。采样结束后,将石英膜放入包好的铝箔盒子,在冰箱中  $-18^\circ C$  下冷冻保存待分析。手工采样时间为 2020 年 7—12 月,采样频次为 3 d 1 次,上午 9:00 开始次日 8:00 结束,累计 23 h 采样体积,共计获取 61 组样品。

在线监测数据选取与手工采样同时段数据,以日均值计算分析。

### 1.3 测定与质控

实验室分析:采用 IMPROVE-A 协议和 NIOSH 870 协议(见表 1),仪器日常质控检查,包括每日进样前高温烤样品炉,每日空白检查,每批次样品平行样、加标测定等。

在线监测:采用 NIOSH 870 协议和 5040 协议(见表 1),仪器定期的运维与质控检查包括每次内标检查、每日仪器状态检查、每周巡检、每月采样器的清洁及流量检查、每季度的蔗糖溶液校准等。

表 1 在线监测与实验室分析升温程序

Table 1 Temperature-rising program of on-line monitoring and laboratory analysis

升温步骤	IMPROVE-A(实验室)		NIOSH 870(实验室)		NIOSH 870(在线)		NIOSH 5040(在线)	
	温度 $\theta/^\circ C$	停留时间 $t/s$	温度 $\theta/^\circ C$	停留时间 $t/s$	温度 $\theta/^\circ C$	停留时间 $t/s$	温度 $\theta/^\circ C$	停留时间 $t/s$
OC1	140	150 ~ 580	310	150	310	80	310	60
OC2	280	150 ~ 580	475	150	475	80	480	60
OC3	480	150 ~ 580	615	150	615	80	615	60
OC4	580	150 ~ 580	870	155	850	110	850	90
降温					550	45	550	28
EC1	580	150 ~ 580	550	80	550	45	550	45
EC2	740	150 ~ 580	625	80	625	45	625	45
EC3	840	150 ~ 580	700	80	700	45	700	45
EC4			775	80	775	45	775	45
EC5			870	80	850	45	870	120
EC6					870	110		

## 2 结果与讨论

虽然 IMPROVE-A 协议和 NIOSH 协议均属于热光法中的热学-光学校正法,但采用的光学校正方法不同。IMPROVE-A 协议是通过监测反射激光信号强度来校正 OC 热学监测结果,是 TOR 的代表性协议<sup>[9]</sup>;NIOSH 协议是通过监测透射激光信号强度来校正 OC 热学监测结果,是 TOT 的代表性协议<sup>[10]</sup>。除了光学校正方法的不同,升温程序、设置的温度与

停留时间(即反应时长)也不同。IMPROVE-A 协议升温的温度总体略低于 NIOSH 协议,尤其是在惰性阶段的最高温度,前者是到  $580^\circ C$ ,而后者是到  $850^\circ C$  甚至更高。IMPROVE-A 协议的停留时间是在一段时间内,而 NIOSH 协议的停留时间是固定值,且前者分析时间长,约  $2\ 000\ s \sim 3\ 000\ s$ ,适用于实验室分析,后者的分析时间约  $800\ s$ ,在实验室分析和在线监测中均有使用。

## 2.1 实验室分析和在线监测试验结果比对

DRI Model 2015 型多波段有机碳/元素碳分析仪采用 IMPROVE-A 协议, Sunset RT-4 型半连续碳气溶胶分析仪采用 NIOSH 5040 协议, 分别测定 2020 年 7—12 月期间采集的  $PM_{2.5}$  中的 OC 和 EC 组分, 将测定结果进行拟合, 得到 OC 的拟合方程为  $y = 0.904 0x + 2.539 2$  ( $n = 61, R = 0.863 7$ ), EC 的拟合方程为  $y = 0.774 5x + 0.430 6$  ( $n = 61, R = 0.878 5$ ), 总碳 (TC) 的拟合方程为  $y = 0.870 9x + 2.960 8$  ( $n = 61, R = 0.914 1$ ), 均有较好的相关性, 相关系数  $R$  均  $> 0.8$ 。线性拟合的截距均为较小的正值, 表明实验室分析与在线监测对 EC、OC 测定的精密度可比性较好; OC 的线性拟合直线斜率为 0.904 0, 略低于 1.000, 表明 OC 的在线监测和实验室分析结果较相近; EC 的线性拟合直线斜率为 0.774 5, 表明 EC 在线监测的结果低于实验室分析。

分析结果产生差异的主要原因: 一方面是分析

方法本身不同, 实验室分析采用 TOR 法, 而在线监测采用 TOT 法, 升温程序和最高释放温度不同, 且方法的光学原理不同, 分别用滤膜表面反射光的变化和透射率的变化来判定 OC 和 EC 分界点<sup>[11]</sup>。相比反射, 透射会导致 EC 负荷低, 得到的 EC 值偏低, NIOSH 法将温度上升至 850 °C, 将碳分配给了 OC 而不是 EC, 这也会导致 EC 的结果偏低<sup>[12]</sup>。另一方面是采样环节的差异, 在线监测在采样过程中因环境空气中存在的气态有机物吸附在碳膜上, 可能会产生干扰导致结果偏高, 采用有机物溶蚀器消除气态有机物的干扰处理方式<sup>[13]</sup>, 而手工滤膜采样没有增加此类消除干扰的处理方式, 这可能导致 OC、EC 监测结果出现差异。

DRI Model 2015 型多波段有机碳/元素碳分析仪和 Sunset RT-4 型半连续碳气溶胶分析仪均采用 NIOSH 870 协议, 分别测定 2022 年 4 月期间采集的  $PM_{2.5}$  中 OC 和 EC, 结果见表 2。

表 2 NIOSH 870 升温协议下在线与实验室分析的日均值

Table 2 Daily average value measured by on-line monitoring and laboratory analysis under NIOSH 870 heating protocol

日期	$\rho(\text{OC})/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$		$\rho(\text{EC})/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$		$\rho(\text{TC})/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	
	在线	实验室	在线	实验室	在线	实验室
2022-04-03	5.62	6.56	1.47	0.113	7.10	6.67
2022-04-07	6.65	8.14	1.79	0.360	8.31	8.50
2022-04-09	5.97	7.16	0.998	0.078	7.12	7.24
2022-04-12	6.07	6.79	1.17	0.268	7.23	7.06
2022-04-15	6.06	6.34	0.955	0.214	7.02	6.55
2022-04-18	7.35	6.64	1.29	0.234	8.64	6.88
2022-04-21	5.50	6.24	1.26	0.110	6.76	6.35
2022-04-24	5.78	5.63	0.607	0.091	6.38	5.72
2022-04-28	2.61	2.97	0.837	0.096	3.45	3.07
2022-04-30	4.67	4.93	1.19	0.255	5.86	5.18

由表 1 可知, 虽然同为 870 协议, 但实际设定的升温温度有差异, 且实验室分析停留时间要比在线监测的停留时间长。由表 2 可知, 在线和实验室测定的 OC 均值分别为  $5.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $6.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , EC 均值分别为  $1.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $0.182 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 总碳 (TC) 均值分别为  $6.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $6.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 两者的 OC 与 TC 值比较一致, 在 EC 值上差异略大, 在线监测值明显高于实验室分析值。差异的原因可能是离线与在线设备在采样环节的差异, 停留时间及 EC 的升温温度存在差异。

## 2.2 在线监测两种升温协议测定结果的比对

在线监测中有 NIOSH 5040 与 870 两种升温协议, 870 协议在 5040 协议基础上进行了优化, 在升

温程序中 EC 升温部分增加了 850 °C, 且 870 协议的停留时间比 5040 协议长 (见表 1)。Sunset RT-4 型半连续碳气溶胶分析仪采用 NIOSH 5040 与 870 两种升温协议测定 2021 年 5 月 14 日—5 月 19 日期间采集的  $PM_{2.5}$  中 EC 和 OC, 结果见表 3。由表 3 可知, NIOSH 870 协议和 5040 协议测定的 OC 均值分别为  $4.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $4.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , EC 均值分别为  $1.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $1.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , TC 均值分别为  $5.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $5.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 即 NIOSH 870 协议测定的 OC、TC 值要略高于 NIOSH 5040 协议, EC 值要略低于 NIOSH 5040 协议。从线性拟合方程 OC:  $y = 0.838 5x + 0.092$  ( $R = 0.998 5$ ), EC:  $y = 1.097x + 0.1263$  ( $R = 0.999 2$ ), TC:  $y = 0.889 5x + 0.215 4$

( $R=0.999\ 0$ )可知,两种协议下 OC、EC、TC 值线性拟合的相关性均较好,且  $R$  均  $> 0.99$ 。OC1—OC4 无氧阶段两者设定的温度梯度是一致的,而 NIOSH 870 协议反应时间要比 NIOSH 5040 协议略长,反应时间长可能有利于 OC 的充分热解,导致 NIOSH 870 协议测定的 OC 值高于 NIOSH 5040 协议的测定值;而在 EC 有氧阶段,NIOSH 870 协议

的温度梯度是从  $775\ ^\circ\text{C}$  上升至  $850\ ^\circ\text{C}$  再上升至  $870\ ^\circ\text{C}$ ,NIOSH 5040 协议是直接从  $775\ ^\circ\text{C}$  上升至  $870\ ^\circ\text{C}$ ,这可能是导致 NIOSH 870 协议测定的 EC 值略低于 5040 协议测定值的原因。虽然两种升温协议均为 TOT,但是两者的升温温度及停留时间存在差异,可能导致结果略有差异。

表3 NIOSH 5040 与 870 升温协议下在线监测日均值

Table 3 Daily average value of on-line monitoring under NIOSH 5040 and 870 temperature-rising protocols

日期	$\rho(\text{OC})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$		$\rho(\text{EC})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$		$\rho(\text{TC})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	
	NIOSH 5040 协议	NIOSH 870 协议	NIOSH 5040 协议	NIOSH 870 协议	NIOSH 5040 协议	NIOSH 870 协议
2021-05-14	4.21	5.06	1.27	1.03	5.48	6.09
2021-05-15	3.15	3.77	1.11	0.90	4.26	4.68
2021-05-16	2.06	2.25	0.84	0.69	2.89	2.93
2021-05-17	2.88	3.21	1.00	0.76	3.88	3.97
2021-05-18	5.51	6.60	2.01	1.70	7.51	8.29
2021-05-19	6.60	7.55	2.11	1.83	8.71	9.38

### 3 结语

在分析碳组分时,在线监测 NIOSH 5040 法与实验室分析 IMPROVE-A 法测定结果的相关性较好,具有可比性,在线监测 EC 值要高于实验室分析值。产生差异的原因可能为:两者光学校正方法不同、升温程序不同,且实验室分析 OC 阶段温度要低于在线监测;实验室分析的停留时间是给定范围,在线监测的停留时间则为固定值;采样环节不同,在线监测法中采样环节增加有机物溶蚀器消除气体干扰,而手工采样实验室分析却没有。在线监测法中 NIOSH 5040 与 870 两种升温协议线性拟合相关系数均  $> 0.99$ ,相关性均较好,日常监测中两种升温协议均可选择。在线监测碳组分的时间分辨率高,能更好地捕捉到典型污染过程(如秸秆焚烧、烟花爆竹燃放等),在实际监测工作中适应性也更好。

#### [参考文献]

- [1] 张达标,陈志明,莫招育,等.百色市  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中有机碳和元素碳污染特征及来源解析[J].环境监测管理与技术,2019,31(2):16-20.
- [2] 倪登峰,林晶晶,高健,等.碳质气溶胶(OC/EC)新型观测方法比对分析[J].中国环境科学,2020,40(12):5191-5197.
- [3] 张予燕,俞美香,任兰,等.南京大气细颗粒物中有机碳和元素碳污染特征[J].环境监测管理与技术,2012,24(4):30-32.
- [4] DUAN F, HE K, MA Y, et al. Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2005, 60: 355-364.

- [5] CAO J L S, HO K F, ZHANG X Y, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 1451-1460.
- [6] 黄虹,李顺诚,曹军骥,等.大气气溶胶中有机碳和元素碳监测方法的进展[J].分析科学学报,2006,22(2):225-229.
- [7] 申永,刘建国,陆钊,等.大气有机碳和元素碳测量热光透射法和热光反射法对比研究[J].大气与环境光学学报,2011,6(6):450-456.
- [8] PARK S S, BAE M S, SCHAUER J J, et al. Evaluation of the TMO and TOT methods for OC and EC measurements and their characteristics in  $\text{PM}_{2.5}$  at an urban site of Korea during ACE-Asia [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(28):5101-5112.
- [9] CHOW J C, WATSON J G, PRITCHETT L C, et al. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U. S. air quality studies [J]. Atmospheric environment, 1993, 27(8):1185-1201.
- [10] BIRCH M E, CARY R A. Elemental carbon-based method for occupational monitoring of particulate diesel exhaust: methodology and exposure issues [J]. The Analyst, 1996, 121(9):1183-1190.
- [11] 赵起越,李新中.大气细颗粒物中含碳组分的分析技术[J].岩矿测试,2001,20(3):208-212.
- [12] 殷丽娜.南京市大气细颗粒物中碳组分的时空分布特征及来源研究[D].南京:南京大学,2016:2.
- [13] USEPA. Standard operating procedure(SOP) for the analysis of organic and elemental carbon (OC/EC) using the sunset laboratory semi-continuous carbon aerosol analyzer[S]. Washington D. C.; USEPA, 2012.