

# 有机碳/元素碳热光分析方法的数据质控和优化

李楠, 马银红, 王健, 王静, 杨文

中国环境科学研究院环境基准标准与风险管控全国重点实验室, 北京 100012

**摘要:**热光分析方法是国内外普遍使用的分析大气颗粒物中碳组分的方法。以当前主流 DRI 2001A 型有机碳(Organic Carbon, OC)/元素碳(Elemental Carbon, EC)分析仪为例,对热光分析法使用过程中的质量控制要求进行了确认和优化,主要包括滤膜前处理、温度校准、标准物质选取、三峰检测和碳酸盐碳(Carbonate Carbon, CC)去除5个方面,并提出最优质控要求。得到的结论主要包括:(1)用于碳组分分析的空白石英纤维滤膜在马弗炉中以550℃烘烤3h,即可使总碳(Total Carbon, TC)测量值低于 $0.5\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。(2)在启动新仪器前以及更换热电偶后,应对仪器进行温度校准。滤膜实际温度与仪器设置温度的差值在15℃以下时,可使每个温度阶段的碳组分浓度的相对偏差低于30%。(3)邻苯二甲酸氢钾(KHP)和蔗糖标准溶液均可用于标定校准,二者TC测量值与标准值的相对误差范围分别为 $-3.0\% \sim 3.1\%$ 和 $-4.8\% \sim 3.0\%$ ,校准曲线斜率的相对偏差为2.9%。(4)当 $\text{CH}_4$ 峰面积的差值高于5000  $\text{mV}\cdot\text{s}$ 或相对偏差超过9%时,三峰检测结果的相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)值在5%以内逐渐增大,说明还原管活性在逐渐减弱。当三峰检测结果的RSD超过5%时,应检查气瓶压力、仪器气密性、氧化管或还原管活性等,并重新绘制校准曲线。(5)特定样品应添加0.4 mol/L HCl去除CC,否则会严重干扰OC和EC的检测浓度。加酸量可通过 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度确定。当 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度在30 mg/L以上时,加20  $\mu\text{L}$ 即可完全去除CC;当 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度在10 mg/L以下时,不建议进行加酸处理;当 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度在10~30 mg/L之间时,需通过预实验确定加酸量。通过开展热光分析法质控要求确认和优化,可更好地对仪器测量数据进行质量控制,提高分析结果的可靠性和可比性。

**关键词:**有机碳/元素碳分析仪;温度校准;三峰检测;碳酸盐碳;优化

中图分类号:X830.2;X830.5 文献标志码:A 文章编号:1002-6002(2026)01-0115-11

DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2026.01.10

## Data Quality Control and Optimization of Organic Carbon/Elemental Carbon Thermal-Optical Analysis Method

LI Nan, MA Yinhong, WANG Jian, WANG Jing, YANG Wen

State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

**Abstract:** Thermal-optical analysis is a commonly used method both domestically and internationally for analyzing carbon components in atmospheric particulate matter. Taking the current mainstream DRI 2001A organic carbon/elemental carbon analyzer as an example, this study confirmed and optimized the quality control requirements during the use of the method. It mainly includes five aspects: filter pre-treatment, temperature calibration, selection of standard materials, three-peak detection, and removal of carbonate carbon (CC), with the optimal quality control requirements proposed. The conclusions obtained mainly include: (1) Blank quartz fiber filters used for carbon analysis can be baked in a muffle furnace at 550 °C for 3 hours, achieve a total carbon (TC) measurement value below  $0.5\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . (2) Temperature calibration of the instrument should be performed before starting a new instrument or after replacing thermocouples. When the difference between the actual filter temperature and the instrument set temperature is below 15 °C, the relative deviation of the carbon component concentration at each temperature stage can be kept below 30%. (3) Both potassium hydrogen phthalate (KHP) and sucrose standard solutions can be used for calibration, and the relative error ranges of TC measurement values and standard values are  $-3.0\%$  to  $3.1\%$  and  $-4.8\%$  to  $3.0\%$ , respectively, with a relative deviation of 2.9% in the calibration curve slopes. (4) When the difference in methane peak area exceeds 5000  $\text{mV}\cdot\text{s}$  or the relative deviation exceeds 9%, the relative standard deviation (RSD) value of the three-peak detection results gradually increases but remains within 5%, indicating that the activity of the reduction tube is gradually weakening. When the RSD of the three-peak detection results exceeds 5%, the gas cylinder pressure, instrument airtightness,

收稿日期:2024-12-03;修订日期:2025-04-14

基金项目:国家重点研发计划(2022YFC3703005)

第一作者简介:李楠(1982—),女,学士,工程师,linanam@163.com。

通讯作者:王静, wangjing@craes.org.cn。

oxidation or reduction tube activity, etc. should be checked, and the calibration curve should be redrawn. (5) Specific samples should be treated with acid (0.4 mol/L HCl) to remove CC, otherwise it seriously interferes the detection concentrations of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC). The amount of acid added can be determined by combining  $\text{Ca}^{2+}$  concentration. When it is above 30 mg/L, adding 20  $\mu\text{L}$  of acid can completely remove CC; When below 10 mg/L, acid treatment is not recommended; When between 10-30 mg/L, pre-experiments re needed to determine the acid addition amount. By confirming and optimizing the quality control through thermal-optical analysis method, quality control of instrument measurement data can be better achieved, and the reliability and comparability of analysis results can be improved.

**Keywords:** organic carbon/elemental carbon analyzer; temperature calibration; three peak detection; carbonate carbon; optimization

含碳气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分,可影响区域空气质量、地球辐射平衡、大气能见度、全球气候变化和人体健康<sup>[1-2]</sup>。含碳气溶胶主要包括有机碳(Organic Carbon, OC)和元素碳(Elemental Carbon, EC)。OC具有挥发性,在不同温度下会挥发释放出不同种类的OC组分,且对可见光吸收性较弱<sup>[3]</sup>。EC在常温下表现出相当的惰性、憎水性,不溶于任何溶剂,但对可见光和红外光有强烈的吸收性<sup>[2,4-5]</sup>。基于不同碳组分的特性,碳测量方法分为热学法、光学法和热光分析法。研究表明,采用不同方法分析碳组分时,总碳(Total Carbon, TC)的测量偏差为6.7%~10.6%,而EC的测量偏差可达36.6%~45.5%<sup>[6]</sup>。EC在大气颗粒物源解析中常被用作机动车排放的标识组分<sup>[7]</sup>。不同温度阶段的OC组分在不同排放源中都有一定占比,其中半挥发OC(OC2)、难挥发OC(OC3)在餐饮油烟源中的占比可超过50%。碳组分测量方法不同导致的偏差,会给源解析结果带来较大的不确定性。科学准确地测量大气中OC和EC的含量,可为环境监测及颗粒物源解析提供可靠的数据,对改善空气质量具有重要意义。

热光分析法是目前国际上公认比较成熟的碳分析方法。基于该方法研制的代表性碳分析仪主要有美国沙漠研究所的DRI系列OC/EC分析仪和美国Sunset实验室的RT系列OC/EC分析仪<sup>[8]</sup>。热光分析法的特点是在热学法的基础上引入光学修正,对升温过程中产生的裂解碳(Pyrolyzed Carbon, PC)进行修正,从而确定OC和EC分割点,得到相对准确的OC和EC浓度。但实际上,热光分析法一直存在激光分割点偏移误导OC、EC测量结果的问题,影响因素主要包括升温程序、光学修正方法和样品来源。本课题组对该部分内容进行过系统的优化研究<sup>[9]</sup>,但在实际操作过程中发现,滤膜的前处理、仪器的质控和校准、特定的样品等,都会在不同程度上干扰测量结

果。本文以DRI 2001A型OC/EC分析仪为例,对实际操作过程中遇到的问题进行探讨,旨在对分析过程中的各种质控要求进行确认和优化,以达到提高测量准确性的目的。本文重点从5个方面开展研究:(1)滤膜前处理。滤膜前处理可以去除空白膜上的杂质及残留碳,但不同文献中关于滤膜烘烤温度 and 时间的描述存在很大差异。本文对其进行了试验验证,并筛选最优烘烤温度和时长。(2)仪器温度校准。滤膜表面实际温度与仪器设置温度的差异会影响碳组分浓度测试的准确性。CHOW等<sup>[10]</sup>研究发现,滤膜实际温度与设置温度之间的差值在14~22℃之间时,不会影响OC、EC和TC的检测浓度,但会使各温度阶段的碳组分的检测浓度产生较大偏差,包括易挥发OC(OC1)、OC2、OC3、高温裂解OC(OC4)、低温氧化EC(EC1)、中温氧化EC(EC2)、高温氧化EC(EC3)。(3)标准物质选取。热光分析法目前常用的标准溶液是蔗糖和邻苯二甲酸氢钾(KHP)标准溶液<sup>[3,11]</sup>,两者通常分别用于RT系列和DRI系列碳分析仪器的校准。本文对两种标准溶液进行了对比测试,研究其异同。(4)三峰检测。三峰检测属于仪器内部校准,每天开始和结束测试时均应对仪器进行三峰检测,即分别在无氧阶段、有氧阶段和最后降温阶段注入 $\text{CH}_4$ 标气进行测试。通过三峰检测,可对气瓶压力、仪器气密性、载气流量、氧化管或还原管活性进行检查<sup>[4,11]</sup>。(5)碳酸盐碳(Carbonate Carbon, CC)去除。CC作为TC中的第三大类组分,一般在环境大气中含量较低,常被忽略不计<sup>[12]</sup>。但受沙尘影响的样品或一些扬尘样品中的CC含量较高,会对OC和EC测定造成干扰<sup>[9]</sup>,故需对CC进行去除。本文研究结果可为采用热光分析法测定碳组分含量提供更准确、可靠的质控要求,最大限度降低测量误差,有效提高分析数据的准确性,为国内颗粒物碳组分分析标准的制定提供数据支撑和科学参考。

## 1 材料与方法

DRI 2001A 型 OC/EC 分析仪使用的测量方法为热光分析法。该仪器可同时监测透射光 (Thermal-Optical Transmittance, TOT) 和反射光 (Thermo-Optical Reflection, TOR) 信号,使用的升温程序为 IMPROVE\_A。

热光分析法的原理是通过设置不同的环境条件和升温阶段,使 OC 和 EC 逐步挥发并发生反应,最终被检测器检测出来。该方法的关键点是尽量使 OC 在低温无氧的环境下发生挥发,而 EC 不减少。具体步骤为:把从样品石英纤维滤膜上截取的小膜片(面积由滤膜截取器内径决定,需用游标卡尺测量,本实验室测量后的计算结果为  $0.5 \text{ cm}^2$ )放入膜托,送入样品炉后启动升温程序,依次升至设定温度(140、280、480、580  $^{\circ}\text{C}$ )。在纯氮气环境下,OC1、OC2、OC3 和 OC4 受热挥发,先经氧化炉氧化成  $\text{CO}_2$ ,再经还原炉还原成  $\text{CH}_4$ ,最后进入氢火焰离子化检测器(FID)完成检测。随后,切换至通氧状态。在通氧状态下,随着温度的继续升高(580、740、840  $^{\circ}\text{C}$ ),EC1、EC2 和 EC3 发生挥发。重复 OC 检测的氧化、还原步骤,对 EC 进行检测。在分析过程中,随着温度的升高,部分 OC 会发生裂解炭化,生成性质类似 EC 的物质。此类物质可通过光学方法进行检测,故被称为光学裂解碳(Optical Pyrolyzed Carbon, OPC)。OPC 检测是用 632 nm 氦氖激光全程照射样品,通过监测 TOT 或 TOR 的光强信号变化,将 OPC 从 EC 中分割出来,达到准确区分 OC 和 EC 的目的<sup>[4]</sup>。

碳组分的计算公式为:  $[\text{OC}] = [\text{OC1}] +$

$$[\text{OC2}] + [\text{OC3}] + [\text{OC4}] + [\text{OPC}]; [\text{EC}] = [\text{EC1}] + [\text{EC2}] + [\text{EC3}] - [\text{OPC}]; [\text{TC}] = [\text{OC}] + [\text{EC}]。$$

## 2 结果与分析

### 2.1 滤膜前处理

OC、EC 分析对滤膜要求严格,需耐高温且背景值低<sup>[13]</sup>,而石英纤维滤膜即满足以上两点要求。但前人研究中记录的石英纤维滤膜的烘烤温度和时长存在差异(表 1),给碳分析质控带来很大的不确定性。本研究使用 100 余张不同品牌及生产批次的滤膜,对相关文献和标准<sup>[4]</sup>中采用的不同烘烤温度及时长开展试验验证,结果如图 1 所示。选用相同品牌滤膜分别在 400、550、600、800、900  $^{\circ}\text{C}$  下烘烤 2 h 后,测得的空白滤膜 TC 值分别介于 0.4 ~ 1.2、0.1 ~ 0.9、0.4 ~ 1.0、1.0 ~ 1.4、0.3 ~ 1.2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  之间;在以上温度下烘烤 4 h 后,测得的空白滤膜 TC 值分别介于 0.8 ~ 1.7、0.4 ~ 1.5、0.3 ~ 1.2、0.7 ~ 1.7、0.5 ~ 1.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  之间。可以看出,在 550  $^{\circ}\text{C}$  下烘烤 2 h 后测得的空白石英纤维滤膜 TC 值相对稳定,均在 1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下。温度过高或烘烤时间过长,都会使空白滤膜的本底 TC 值升高。KARANASIOU 等<sup>[14]</sup>研究认为,温度过高可能会增加滤膜的吸附能力,导致 TC 测量值升高。

进一步选择 4 种不同品牌的空白石英纤维滤膜,在 550  $^{\circ}\text{C}$  下烘烤 3 h 后进行测试,得到的 TC 平均值为  $0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。可见,550  $^{\circ}\text{C}$  下烘烤 3 h 可以使 TC 值降至 0.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下。因此,碳组分分析滤膜的前处理烘烤温度和时长宜分别设置为 550  $^{\circ}\text{C}$  和 3 h。

表 1 文献研究中空白石英纤维滤膜的烘烤温度和时长

Table 1 Baking temperature and duration of blank quartz fiber filter in different studies

滤膜品牌	烘烤温度/ $^{\circ}\text{C}$	烘烤时长/h	文献来源
Whatman	425	4	[15]
—	400~500	2、3~5	[16-17]
Whatman	450	4、5、6	[18-25]
Whatman	500	2、4、5、8	[26-30]
Whatman	550	4、6	[31-32]
Pallflex/Whatman	600	2、3、4	[33-37]
—	600~900	3	[38]
Pallflex/Whatman	800	2、3、6	[39-47]
Whatman	900	3	[48-49]
Whatman	900	—	[50]

注:“—”表示未提及。

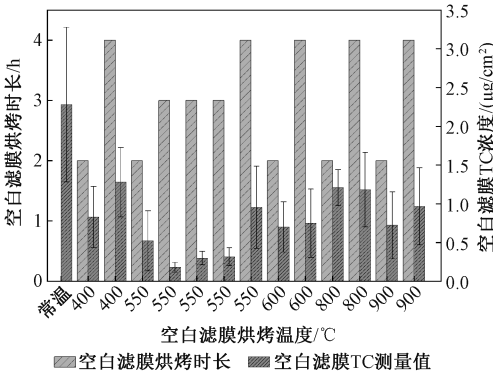


图1 空白石英纤维滤膜的前处理方式和TC测量值

Fig.1 Methods of pre-treatment and TC measurements of blank quartz fiber filter

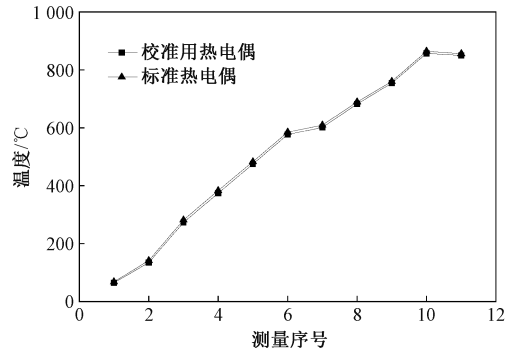


图2 标准热电偶与校准用热电偶测定温度的相关性

Fig.2 Correlation between the measurements of standard thermocouples and calibration thermocouples

2.2 温度校准

热光分析法中各温阶温度的准确性对碳组分的测量至关重要。样品实际温度和传感器测得的温度的偏差在 14~22 °C 时,就会对测量结果造成影响<sup>[10]</sup>。温度校准即校准样品炉中测定的温度与滤膜表面实际温度的一致性。滤膜样品表面温度在样品炉中通过热电偶测定。DRI 2001A 型碳分析仪的热电偶是 K 型热电偶,位于样品炉膜托正下方约 1 cm 处,测得的温度接近并可代表滤膜实际温度。本文使用 3 台 DRI 2001A 型碳分析仪(01/02/03 号机)开展测试研究。

利用经北京市计量检测科学研究院检测认证合格的标准热电偶,对校准用热电偶进行校准,结果见图 2。从图 2 可看出,标准热电偶与校准用热电偶测试结果的相关性高,温差在 3.2~9 °C 之间,相对误差在 5% 以内,说明本文选用的校准用热电偶可用于本次试验研究。

将校准用热电偶从氧化管上方激光导光棒位置插入,调至其末端距离滤膜约 2 mm 处,用以测试滤膜实际温度。本文设置了 9 个温度点(140、280、480、580、650、700、750、800、850 °C)进行测试,涵盖了 IMPROVE\_A 和 NIOSH 两种主流升温程序的主要温度点。每个温度点测试 3 次,取平均值,结果见表 2。01、02、03 号机的滤膜实际温度均高于仪器设置温度,3 台碳分析仪的温差范围分别为 18~35、5~15、30~49 °C。CHOW 等<sup>[10]</sup>通过温度指示液法对 DRI/OGC、DRI 2001 和 Sunset 三种仪器进行了温度校准,测得的温差在 10~50 °C 之间,与本文测试结果基本相符。根据表 2 可得到校准用热电偶测得的实际温度与仪器设置温度的线性拟合方程。在此基础上,结合图 2 中的拟合情况,可得到标准热电偶测得的实际温度与仪器设置温度的拟合方程,即  $Y_{1实际} = 1.020X_{1设置} + 26.3$ 、 $Y_{2实际} = 1.004X_{2设置} + 16.1$ 、 $Y_{3实际} = 1.023X_{3设置} + 37.3$ 。根据以上公式,可对 3 台仪器的设置温度进行修正,使其更准确地反映滤膜的实际温度。

表 2 3 台 DRI 2001A 型碳分析仪温度校准情况

Table 2 Summary of temperature calibration for three DRI 2001A carbon analyzers

设置温度 X	滤膜实际温度 Y		
	01 号机	02 号机	03 号机
140	158.9±0.7	146.2±1.4	171.3±0.9
280	308.0±0.0	292.0±2.6	320.0±0.0
480	514.0±1.0	496.7±3.2	525.0±0.0
580	613.7±0.6	597.0±1.0	626.0±0.0
650	683.7±1.2	666.7±1.2	697.7±0.6
700	733.7±0.6	717.7±1.2	747.7±0.6
750	784.3±0.6	767.0±1.7	798.7±0.6
800	835.3±0.6	812.3±8.1	849.7±1.5
850	886.0±0.0	862.7±7.6	900.7±2.3

根据拟合公式分别对3台仪器 IMPROVE\_A 升温程序中的各温度点进行修正,即先使滤膜实际温度( $Y$ )达到升温程序中的各温度点,然后通过公式反算出对应的设置温度( $X$ )。

对温度修正前后4种不同浓度水平(14、34、72、166  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )的环境受体滤膜样品进行测试。图3展示了升温程序修改前后,3台仪器测得的各种碳组分浓度的相对偏差变化。由于TOR导致激光分割点偏移<sup>[9]</sup>, $\text{OPC}_R$ (下标R表示TOR修正,下同)未参与比较。将 $\text{OPC}_R$ 归零处理<sup>[9]</sup>,得到 $\text{OC}_R$ 和 $\text{EC}_R$ 数据,并纳入比较。从图3可看出,温度变化对TC浓度的影响均低于5%(均值范围为-2.3%~2.7%);对 $\text{OC}_R$ 和 $\text{OC}_T$ (下标T表示TOT修正,下同)浓度的影响在10%以内(均值范围为-0.1%~5.2%),明显低于 $\text{EC}_R$ 和 $\text{EC}_T$ (均值范围为-17.3%~0.2%)。温差在35℃以下时(01和02号机),温度变化对 $\text{EC}_R$ 、 $\text{EC}_T$ 浓度的影响均低于20%(均值分别为-5.6%和0.2%、-0.7%和-7.6%),均符合标准中的重复性测试要求<sup>[4]</sup>;温差高于35℃时(03号机), $\text{EC}_R$ 浓度的相对偏差最高可达21.6%, $\text{EC}_T$ 浓度的相对偏差最高可达28.9%。这说明温度变化对浓度较低的EC和TOT修正结果的影响更为显著。

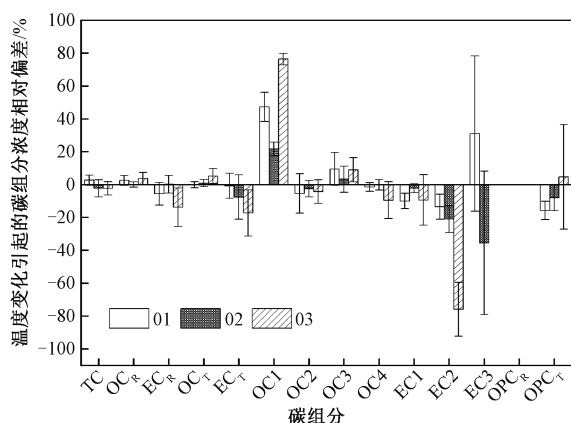


图3 温度修正对碳组分浓度的影响

Fig. 3 The effects of temperature correction on carbon component concentration

从8种碳组分的浓度变化来看,各温阶温度的降低导致OC1浓度的相对偏差显著减小,而EC2浓度的相对偏差则有所增加。具体而言,当温差在15℃以下(如02号机)时,OC1浓度的相对偏差达到最小值,为 $21.7\% \pm 4.2\%$ ,而EC2浓

度的相对偏差为 $-21.0\% \pm 8.1\%$ 。当温差超过30℃(如03号机)时,OC1和EC2浓度的相对偏差均显著增大,最高为 $76.4\% \pm 3.5\%$ 。这主要是由于OC1和EC2的浓度水平较低,导致相对偏差被放大。此外,OC1作为半挥发性有机组分,易吸附有机蒸气,对温度变化较为敏感<sup>[10]</sup>。值得注意的是,当温差高于15℃(如01和03号机)时, $\text{OPC}_T$ 浓度的相对偏差最大值超过20%(01号机相对偏差最大值为-20.1%,03号机相对偏差最大值为41.4%)。相比之下,温度变化对OC2、OC3、OC4和EC1的影响相对较小;当温差在15℃以下(02号机)时,以上组分浓度的相对偏差在-7.7%~7.3%之间;即使温差高达49℃(如03号机),其相对偏差也在30%以内(-26.7%~17.7%)。

综上所述,对于TC、OC和EC,当滤膜实际温度与设置温度的差值在35℃以下时,温差对测量浓度的影响相对较小,相对偏差符合标准中的重复性测试要求;对于8种碳组分,当差值超过15℃时,温差对测量浓度的影响明显增大。温度变化对TOT修正结果和浓度较低的碳组分的影响应引起重视,需定期对仪器进行温度校准,尤其是在启动新仪器前及更换热电偶后。

### 2.3 标准物质选取

目前常用的校准用标准物质有两种:KHP和蔗糖。不同实验室使用的仪器型号不同,选用的标准物质也就不同,这可能会对测量结果造成影响。本文对以上两种标准物质进行了比对测试,为标准物质的选取提供科学参考。配制1.8  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 的KHP和蔗糖标准溶液,分别用微量注射器移取3、5、10、15、20  $\mu\text{L}$ 注射到空白石英纤维滤膜(本底TC含量 $<0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ )上进行测试。如表3所示,KHP和蔗糖标准溶液的实际测量值与标准值(标准溶液中的碳质量)的相对误差的范围分别为-3.0%~3.1%和-4.8%~3.0%,均在 $\pm 5\%$ 以内。

以OC和EC的响应峰面积之和与校准峰面积的比值为横坐标,以标准溶液中碳的质量为纵坐标,进行线性拟合,得到校准曲线。如图4所示,KHP和蔗糖校准曲线的相关系数 $r$ 均在0.999以上,斜率分别为19.346和20.488,两斜率的相对偏差为2.9%。由此可知,KHP和蔗糖标准溶液均可用于绘制校准曲线,二者之间无明显差异。

表3 基于KHP和蔗糖标准溶液的测试结果  
Table 3 Test results based on KHP and sucrose standard solutions

标准溶液	标准溶液体积/ $\mu\text{L}$	OC和EC响应峰面积之和/ $\text{mV}\cdot\text{s}$	校准峰面积/ $\text{mV}\cdot\text{s}$	标准溶液中的碳质量/ $\mu\text{g}$	加入标准溶液后的实际测量值/ $\mu\text{g}$			TC相对误差/%
					TC	OC	EC	
KHP	3	5 904	21 019	5.39	5.23	4.97	0.26	-2.97
	5	10 106	20 301	8.99	9.27	8.70	0.57	3.11
	10	19 776	20 275	17.98	18.14	16.98	1.16	0.89
	15	29 045	20 558	26.97	26.31	24.50	1.81	-2.45
	20	36 619	19 548	35.96	34.88	31.59	3.29	-3.00
蔗糖	3	7 025	21 756	5.40	5.14	4.79	0.35	-4.81
	5	10 282	21 129	9.00	9.27	8.96	0.31	3.00
	10	19 662	20 463	18.00	18.27	17.78	0.49	1.50
	15	27 666	19 907	27.01	26.43	25.70	0.73	-2.15
	20	34 746	19 258	36.01	34.31	32.79	1.52	-4.72

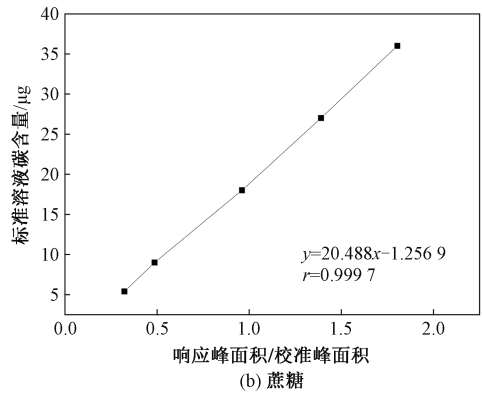
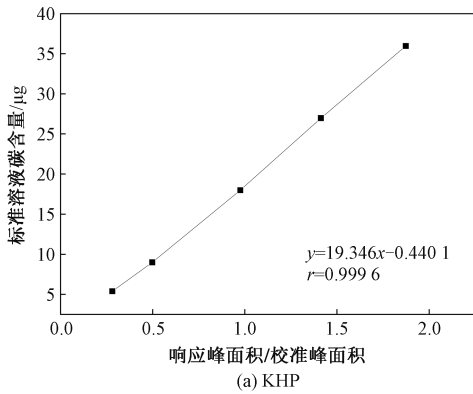


图4 利用两种标准溶液制作的校准曲线  
Fig. 4 Calibration curves fabricated using two standard solutions

### 2.4 三峰检测

三峰检测可用于仪器漏气检查及氧化管、还原管活性测试等,应在每日开始分析前和结束分析后执行。图5为2021—2023年每个实际测试日测得的 $\text{CH}_4$ 峰面积和三峰检测结果的相对标准偏差(RSD)时间序列。从图5可以看出, $\text{CH}_4$ 峰面积在27 500~30 000  $\text{mV}\cdot\text{s}$ 范围内波动时(差值最大2 500  $\text{mV}\cdot\text{s}$ ,相对偏差小于4%),RSD在0%~2%之间; $\text{CH}_4$ 峰面积从30 000  $\text{mV}\cdot\text{s}$ 降至25 000  $\text{mV}\cdot\text{s}$ 甚至更低时(差值最大5 000  $\text{mV}\cdot\text{s}$ ,相对偏差小于9%),RSD接近5%,表明还原管活性在逐渐减弱。图5中的RSD异常高值源于仪器出现明显漏气或还原管突发失效。从以上分析可知,当 $\text{CH}_4$ 峰面积的差值高于5 000  $\text{mV}\cdot\text{s}$ 或相对偏差超过9%时,需予以关注,必要时用标准溶液进行单点校准。另外,除漏气和还原管失效等异常情况外,三峰检测的RSD通常在5%以内,最优时低于1%。

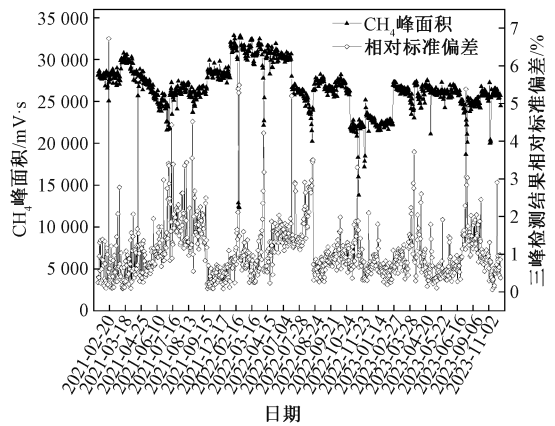


图5 内部校准的 $\text{CH}_4$ 峰面积和三峰检测结果相对标准偏差  
Fig. 5 Internal calibration of the methane peak area and the relative standard deviation of the three-peak detection results

### 2.5 CC去除

文献<sup>[51-53]</sup>指出,测量或去除CC有3种方法:

一是在 NIOSH 升温程序中通过积分面积法计算 CC 含量;二是经酸预处理后,用红外光谱法识别样品中的 CC;三是在滤膜上滴加一定浓度和体积的 HCl 去除 CC 后,进行热光碳分析。其中,第一种方法只针对 NIOSH 升温程序,第二种方法需要借助其他仪器。PERRONE 等<sup>[53]</sup>和 CHOW 等<sup>[52]</sup>等在文献中指出,第三种方法在样品量足够的情况下是最优选择。但这种方法也有缺点:加酸不足不能达到去除 CC 的目的,加酸过多会损伤仪器。因此,加酸量的选择很重要。

CHOW 等<sup>[51]</sup>研究指出,去除 CC 的 HCl 浓度通常为 0.4 mol/L,且最大加酸量不超过 20  $\mu\text{L}$ 。实验发现,对于 0.5  $\text{cm}^2$  的滤膜片,20  $\mu\text{L}$  加酸量已能使其完全浸润,甚至可能发生溢出;HCl 浓度不可高于 0.4 mol/L,否则会大幅缩短还原剂寿命。因此,本研究配制 0.4 mol/L HCl,对 10  $\mu\text{L}$  和 20  $\mu\text{L}$  两个加酸量进行验证。选择 3 类样品测试去除 CC 的最适加酸量:新疆沙尘季样品(样品 a,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为 30 mg/L,代表高浓度 CC)、环境受

体样品(样品 b,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为 7.5 mg/L,代表非沙尘地区中高浓度 CC)和固定源样品(样品 c,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为 0.2 mg/L,代表无 CC)。

选用 3 台 DRI 2001A 碳分析仪(编号 01/02/03),采用 IMPROVE\_A 升温程序进行测试。表 4 是 3 个样品分别加酸 10  $\mu\text{L}$  和 20  $\mu\text{L}$  后,TC、OC 和 EC 中 CC 的去除率。可以看出,代表高浓度 CC 的样品 a 加酸 10  $\mu\text{L}$  时,CC 在 OC 和 EC 中的去除率分别为 23% 和 24%,表明 CC 的存在的确会造成 OC、EC 浓度被高估。加酸 20  $\mu\text{L}$  时,OC 中 CC 的去除率达 41%;EC 的浓度反而有小幅升高(CC 去除率呈负值),但处于误差允许范围内(加酸前后 EC 浓度的相对偏差为 3%)。样品 b 加酸 10  $\mu\text{L}$  和 20  $\mu\text{L}$  时的 CC 去除效果相近,其中 OC 对应的去除率更高,EC 浓度出现明显升高,说明此情况下 CC 的存在主要导致 OC 浓度被高估。样品 c 加酸后,TC、OC 和 EC 测量值均出现升高,表明当 CC 含量很低时,加酸会严重干扰碳组分的检测浓度。

表 4 加酸后的 CC 去除率  
Table 4 CC removal proportion after adding acid

样品	HCl 添加量/ $\mu\text{L}$	测试仪器	CC 去除率/%		
			TC	OC	EC
a. 新疆沙尘季样品( $\text{Ca}^{2+}$ 浓度为 30 mg/L)	10	02 号机	23	23	24
	20		34	41	-4
b. 环境受体样品( $\text{Ca}^{2+}$ 浓度为 7.5 mg/L)	10	03 号机	6	42	-40
	20	01 号机	6	47	-45
	10		4	39	-34
	20		10	48	-31
c. 固定源样品( $\text{Ca}^{2+}$ 浓度为 0.2 mg/L)	10	03 号机	-14	-19	19
	20		-67	-48	-178

综上可知,当 CC 浓度异常高(比如  $\text{Ca}^{2+}$  浓度在 30 mg/L 以上)时,移取 20  $\mu\text{L}$  0.4 mol/L HCl 即能完全去除 CC; $\text{Ca}^{2+}$  浓度在 10 mg/L 以下时,不建议进行加酸处理; $\text{Ca}^{2+}$  浓度在 10~30 mg/L 之间时,需通过预实验确定加酸量。

### 3 结论

1) 用于碳组分分析的空白石英纤维滤膜,使用前置于马弗炉中以 550  $^{\circ}\text{C}$  烘烤 3 h,即可使 TC 测量值低于 0.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。温度过高或者烘烤时间过长,反而会增大空白石英纤维滤膜的本底碳浓度。

2) 启动新仪器前及更换热电偶后,应对仪器

进行温度校准。滤膜实际温度与仪器设置温度的差值在 35  $^{\circ}\text{C}$  以下时,TC、OC 和 EC 测量浓度的相对偏差分别低于 5%、10% 和 20%。温差在 15  $^{\circ}\text{C}$  以下时,各温阶碳组分测量浓度的相对偏差低于 30%;而当温差超过 30  $^{\circ}\text{C}$  时,各温阶碳组分测量浓度的相对偏差明显增大,最高为 76.4% $\pm$ 3.5%。

3) KHP 和蔗糖标准溶液均可用于标定校准,二者 TC 测量值与标准值的相对误差范围分别为 -3.0%~3.1% 和 -4.8%~3.0%,校准曲线斜率的相对偏差为 2.9%。

4) 当  $\text{CH}_4$  峰面积的差值高于 5 000  $\text{mV}\cdot\text{s}$  或相对偏差超过 9% 时,三峰检测结果的 RSD 值在 5% 以内逐渐增大,说明还原管活性在逐渐减弱。当三峰检测结果的 RSD 超过 5% 时,应检查气瓶

压力、仪器气密性、氧化管或还原管活性等,并重新绘制校准曲线,修改斜率。

5) 特定样品应加 0.4 mol/L HCl 去除 CC, 否则会严重干扰 OC、EC 的检测浓度。加酸量可依据  $\text{Ca}^{2+}$  浓度确定: 当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度在 30 mg/L 以上时, 加 20  $\mu\text{L}$  即可完全去除 CC; 当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度在 10 mg/L 以下时, 不建议进行加酸处理; 当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度在 10~30 mg/L 之间时, 需通过预实验确定加酸量。

### 参考文献 (References):

- [ 1 ] 刘钰楠, 张锦丽, 胡辉, 等. 武汉城市快速路区域空气  $\text{PM}_{2.5}$  中碳质组分的季节变化[J]. 中国环境监测, 2025, 41(1): 99-110.  
LIU Zhengnan, ZHANG Jinli, HU Hui, et al. Seasonal Variation Characteristics of Carbonaceous Fraction in  $\text{PM}_{2.5}$  of Urban Expressways Area in Wuhan City[J]. Environmental Monitoring in China, 2025, 41(1): 99-110.
- [ 2 ] 薛瑞, 曾立民, 吴宇声, 等. 大气气溶胶碳质组分在线分析仪的研制和应用[J]. 环境科学学报, 2017, 37(1): 95-103.  
XUE Rui, ZENG Limin, WU Yusheng, et al. Development and Application of an On-Line Carbonaceous Aerosol Analyzer [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(1): 95-103.
- [ 3 ] 潘玉锁, 章宜洁, 许文娟. 安庆市  $\text{PM}_{2.5}$  碳质组分污染特征及来源解析[J]. 中国环境监测, 2023, 39(6): 38-46.  
PAN Yusuo, ZHANG Yijie, XU Wenjuan. Characteristics and Sources of Carbon Component in  $\text{PM}_{2.5}$  in Anqing City [J]. Environmental Monitoring in China, 2023, 39(6): 38-46.
- [ 4 ] 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. 大气气溶胶碳组分膜采样分析规范: QX/T 508—2019[S]. 北京: 气象出版社, 2019.
- [ 5 ] 赵熠琳. EC、OC 实验分析使用经验[J]. 资源节约与环保, 2013(6): 76-77.  
ZHAO Yilin. Experience in Experimental Analysis of EC and OC [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2013(6): 76-77.
- [ 6 ] 屈文军, 王亚强, 王丹, 等. 简评碳气溶胶观测研究中的不确定性[J]. 气候与环境研究, 2009, 14(2): 201-217.  
QU Wenjun, WANG Yaqiang, WANG Dan, et al. A Review on the Uncertainty in Carbonaceous Aerosol Observation and Investigation [J]. Climatic and Environmental Research, 2009, 14(2): 201-217.
- [ 7 ] 王静, 赵雪艳, 殷宝辉, 等. 城市间  $\text{PM}_{2.5}$  源的碳成分谱比较[J]. 中国环境科学, 2022, 42(12): 5 523-5 532.  
WANG Jing, ZHAO Xueyan, YIN Baohui, et al. Comparison of Carbonaceous Profiles of  $\text{PM}_{2.5}$  Sources Within Different Cities [J]. China Environmental Science, 2022, 42(12): 5 523-5 532.
- [ 8 ] 丁晴, 刘建国, 陆亦怀, 等. 大气有机碳/元素碳在线分析仪的研制[J]. 仪器仪表学报, 2014, 35(6): 1 246-1 253.  
DING Qing, LIU Jianguo, LU Yihuai, et al. Research and Development of an On-Line Carbonaceous Aerosol Analyzer [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2014, 35(6): 1 246-1 253.
- [ 9 ] 王静, 徐勃, 郭丽瑶, 等. 热光法测量扬尘碳组分的激光分割点偏移[J]. 中国环境科学, 2022, 42(3): 1 073-1 081.  
WANG Jing, XU Bo, GUO Liyao, et al. Laser Split Point Shift in Measuring Carbon Components of Fugitive Dust by Thermal-Optical Method [J]. China Environmental Science, 2022, 42(3): 1 073-1 081.
- [ 10 ] CHOW J C, WATSON J G, CHEN L A, et al. Refining Temperature Measures in Thermal/Optical Carbon Analysis [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, 5(11): 2 961-2 972.
- [ 11 ] 叶巡, 程晋俊, 郑磊, 等. DRI-2001A 型有机碳/元素碳分析仪日常维护及故障排除[J]. 分析仪器, 2018(4): 184-187.  
YE Xun, CHENG Jinjun, ZHENG Lei, et al. Daily Maintenance and Troubleshooting of DRI-2001A Organic Carbon/Elemental Carbon Analyzer [J]. Analytical Instrumentation, 2018(4): 184-187.
- [ 12 ] CHEN P F, KANG S C, ABDULLAEV S F, et al. Significant Influence of Carbonates on Determining Organic Carbon and Black Carbon: A Case Study in Tajikistan, Central Asia [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(5): 2 839-2 846.
- [ 13 ] CHOW J C. Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1995, 45(5): 320-382.
- [ 14 ] KARANASIOU A, MINGUILLÓN M C, VIANA M, et al. Thermal-Optical Analysis for the Measurement of Elemental Carbon (EC) and Organic Carbon (OC) in Ambient Air a Literature Review [J]. Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 2015, 8: 9 649-

- 9 712.
- [15] 潘光,苗亚茹,谷树茂,等.济南市不同类型燃煤供暖企业废气组分特征及排放估算[J].生态环境学报,2024,33(6):919-926.
- PAN Guang, MIAO Yaru, GU Shumao, et al. Component Characteristics and Emission Estimation of Exhaust Gas from Different Types of Coal-Fired Heating Enterprises in Jinan, China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2024, 33(6): 919-926.
- [16] 王帆,韩婧,张俊,等.西安城区大气PM<sub>2.5</sub>中有机碳与元素碳的污染特征[J].环境保护科学,2015,41(2):80-85.
- WANG Fan, HAN Jing, ZHANG Jun, et al. Simple Analysis of Pollution Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM<sub>2.5</sub> in the Atmosphere of Xi'an City [J]. Environmental Protection Science, 2015, 41(2): 80-85.
- [17] 刘珊,彭林,温彦平,等.太原市PM<sub>2.5</sub>中有机碳和元素碳的污染特征[J].环境科学,2015,36(2):396-401.
- LIU Shan, PENG Lin, WEN Yanping, et al. Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM<sub>2.5</sub> in Taiyuan [J]. Environmental Science, 2015, 36(2): 396-401.
- [18] 邹蓓,周晚晴,谢圣涵,等.长江口碳质气溶胶的污染特征及来源分析[J].环境化学,2025,44(6):2174-2184.
- ZOU Bei, ZHOU Wanqing, XIE Shenghan, et al. Characteristics and Source of Carbonaceous Aerosols in the Yangtze River Estuary [J]. Environmental Chemistry, 2025, 44(6): 2174-2184.
- [19] 谭吉华,赵金平,段青春,等.广州典型灰霾期有机碳和元素碳的污染特征[J].环境污染与防治,2009,31(3):105-108.
- TAN Jihua, ZHAO Jinping, DUAN Jingchun, et al. Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon During a Typical Haze Episode in Guangzhou [J]. Environmental Pollution and Control, 2009, 31(3): 105-108.
- [20] 胡敏,邓志强,王轶,等.膜采样离线分析与在线测定大气细粒子中元素碳和有机碳的比较[J].环境科学,2008,29(12):3297-3303.
- HU Min, DENG Zhiqiang, WANG Yi, et al. Comparison of EC/OC in PM<sub>2.5</sub> Between Filter Sampling Off-Line Analysis and in Situ On-Line Measurement [J]. Environmental Science, 2008, 29(12): 3297-3303.
- [21] 吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,等.南京市PM<sub>2.1</sub>中有机碳和元素碳污染特征及影响因素[J].中国环境科学,2013,33(7):1160-1166.
- WU Menglong, GUO Zhaobing, LIU Fengling, et al. Pollution Characteristics and Influencing Factors of Organic and Elemental Carbon in PM<sub>2.1</sub> in Nanjing [J]. China Environmental Science, 2013, 33(7): 1160-1166.
- [22] 李杏茹,王英锋,郭雪清,等.2008年奥运期间北京不同粒径大气颗粒物中元素碳和有机碳的变化特征[J].环境科学,2011,32(2):313-318.
- LI Xingru, WANG Yingfeng, GUO Xueqing, et al. Size Distribution and Characterization of EC and OC in Aerosols During the Olympics of Beijing, China [J]. Environmental Science, 2011, 32(2): 313-318.
- [23] 陈衍婷,陈进生,胡恭任,等.福建省三大城市冬季PM<sub>2.5</sub>中有机碳和元素碳的污染特征[J].环境科学,2013,34(5):1988-1994.
- CHEN Yanting, CHEN Jinsheng, HU Gongren, et al. Characterization of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM<sub>2.5</sub> During the Winter in Three Major Cities in Fujian Province, China [J]. Environmental Science, 2013, 34(5): 1988-1994.
- [24] 周变红,张承中,王格慧.春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究[J].环境科学,2013,34(2):448-454.
- ZHOU Bianhong, ZHANG Chengzhong, WANG Gehui. Study on Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in Xi'an City During the Spring Festival [J]. Environmental Science, 2013, 34(2): 448-454.
- [25] 王广华,位楠楠,刘卫,等.上海市大气颗粒物中有机碳(OC)与元素碳(EC)的粒径分布[J].环境科学,2010,31(9):1993-2001.
- WANG Guanghua, WEI Nannan, LIU Wei, et al. Size Distributions of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in Shanghai Atmospheric Particles [J]. Environmental Science, 2010, 31(9): 1993-2001.
- [26] 焦荔,祁国伟.杭州PM<sub>10</sub>中有机碳和元素碳变化特征[J].中国科学院研究生院学报,2007,24(5):625-629.
- JIAO Li, QI Guowei. Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM<sub>10</sub> over Hangzhou Atmosphere [J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2007, 24(5): 625-629.
- [27] 庞博,吉东生,刘子锐,等.大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比[J].环境科学,2016,37(4):1230-1239.
- PANG Bo, JI Dongsheng, LIU Zirui, et al. Comparison

- of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4): 1 230-1 239.
- [28] 罗运阔,陈尊裕,张轶男,等. 中国南部四背景地区春季大气碳质气溶胶特征与来源[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(11): 1 543-1 549.
- LUO Yunkuo, CHAN Chuenyu, ZHANG Yinan, et al. Characteristics and Sources of Carbonaceous Aerosols in Spring at Four Background Sites in South China [J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(11): 1 543-1 549.
- [29] 洪蕾,刘刚,杨孟,等. 稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成[J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 25-33.
- HONG Lei, LIU Gang, YANG Meng, et al. Composition of Organic Carbon/Elemental Carbon and Water-Soluble Ions in Rice Straw Burning [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1): 25-33.
- [30] 吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,等. 南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征[J]. *环境科学*, 2014, 35(2): 451-457.
- WU Menglong, GUO Zhaobing, LIU Fengling, et al. Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(2): 451-457.
- [31] 王珍,郭军,陈卓. 贵阳市秋、冬季 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分污染特征及来源分析[J]. *地球与环境*, 2015, 43(3): 285-289.
- WANG Zhen, GUO Jun, CHEN Zhuo. Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Aerosol in PM<sub>2.5</sub> of Guiyang City, P. R. China During Autumn-Winter Period [J]. *Earth and Environment*, 2015, 43(3): 285-289.
- [32] 王莉华,董华斌,闫才青,等. 气溶胶 OCEC 切割点确定方法改进及应用[J]. *环境科学*, 2012, 33(9): 2 946-2 952.
- WANG Lihua, DONG Huabin, YAN Caiqing, et al. Improvement and Application of the Method for Determination of OCEC Split [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(9): 2 946-2 952.
- [33] 林宇,姬亚芹,林孜,等. 天津市夏季 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分时空变化特征及来源解析[J]. *环境化学*, 2022, 41(1): 104-112.
- LIN Yu, JI Yaqin, LIN Zi, et al. Spatial and Temporal Variation Characteristics and Source Apportionment of Carbonaceous Components in PM<sub>2.5</sub> During Summer of Tianjin [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(1): 104-112.
- [34] 张蕾,姬亚芹,张军,等. 盘锦市秋冬季节 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2018, 39(7): 3 051-3 056.
- ZHANG Lei, JI Yaqin, ZHANG Jun, et al. Characteristics and Sources of Carbon Components in PM<sub>2.5</sub> During Autumn and Winter in Panjin City [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(7): 3 051-3 056.
- [35] 张伟,姬亚芹,李树立,等. 天津市春季道路降尘 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中碳组分特征[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(2): 239-244.
- ZHANG Wei, JI Yaqin, LI Shuli, et al. Characteristics of Carbon Fractions in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> of Road Dust Fall During Spring in Tianjin City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(2): 239-244.
- [36] 黄众思,修光利,朱梦雅,等. 上海市夏冬两季 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分污染特征及来源解析[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(4): 124-129.
- HUANG Zhongsi, XIU Guangli, ZHU Mengya, et al. Characteristics and Sources of Carbonaceous Species in PM<sub>2.5</sub> in Summer and Winter in Shanghai [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(4): 124-129.
- [37] 李立伟,戴启立,毕晓辉,等. 杭州市冬季环境空气 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分污染特征及来源[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(3): 340-348.
- LI Liwei, DAI Qili, BI Xiaohui, et al. Characteristics and Sources of Carbonaceous Species in Atmospheric PM<sub>2.5</sub> During Winter in Hangzhou City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(3): 340-348.
- [38] 古金霞,白志鹏,刘爱霞,等. 天津冬季 PM<sub>2.5</sub> 与 PM<sub>10</sub> 中有机碳、元素碳的污染特征[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(8): 33-36.
- GU Jinxia, BAI Zhipeng, LIU Aixia, et al. Pollution Characteristics of OC and EC in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Tianjin Winter [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2009, 31(8): 33-36.
- [39] 霍静,李彭辉,韩斌,等. 天津秋冬季 PM<sub>2.5</sub> 碳组分化学特征与来源分析[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(12): 1 937-1 942.
- HUO Jing, LI Penghui, HAN Bin, et al. Character and Source Analysis of Carbonaceous Aerosol in PM<sub>2.5</sub> During Autumn-Winter Period, Tianjin [J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(12): 1 937-1 942.
- [40] 张灿,周志恩,翟崇治,等. 基于重庆本地碳成分谱的 PM<sub>2.5</sub> 碳组分来源分析[J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 810-819.
- ZHANG Can, ZHOU Zhien, ZHAI Chongzhi, et al. Carbon Source Apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Chongqing

- Based on Local Carbon Profiles [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(3): 810-819.
- [41] 杨国威,孔少飞,郑淑睿,等.民用燃煤排放分级颗粒物中碳组分排放因子[J].*环境科学*, 2018, 39(8): 3 524-3 534.  
YANG Guowei, KONG Shaofei, ZHENG Shurui, et al. Size-Resolved Emission Factors of Carbonaceous Particles from Domestic Coal Combustion in China [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(8): 3 524-3 534.
- [42] 杜翔,赵普生,董群,等.气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征[J].*环境科学*, 2019, 40(9): 3 849-3 855.  
DU Xiang, ZHAO Pusheng, DONG Qun, et al. Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(9): 3 849-3 855.
- [43] 曹军骥,李顺诚,李杨,等.2003年秋冬季西安大气中有机碳和元素碳的理化特征及其来源解析[J].*自然科学进展*, 2005, 15(12): 1 460-1 466.  
CAO Junji, LI Shuncheng, LI Yang, et al. Physical and Chemical Characteristics and Source Analysis of Organic Carbon and Elemental Carbon in the Atmosphere of Xi'an in Autumn and Winter of 2003 [J]. *Progress in Natural Science*, 2005, 15(12): 1 460-1 466.
- [44] 陶俊,柴发合,朱李华,等.2009年春季成都城区碳气溶胶污染特征及其来源初探[J].*环境科学学报*, 2011, 31(12): 2 756-2 761.  
TAO Jun, CHAI Fahe, ZHU Lihua, et al. Characteristics and Sources of Carbonaceous Aerosol in the Urban Chengdu During Spring of 2009 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(12): 2 756-2 761.
- [45] 李璇,赵晓楠,俞磊,等.石家庄市采暖前后大气颗粒物及其碳组分特征[J].*环境科学研究*, 2018, 31(4): 679-687.  
LI Xuan, ZHAO Xiaonan, YU Lei, et al. Characteristics of Carbon Components in Atmospheric Particles Before and During the Heating Period in Shijiazhuang City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(4): 679-687.
- [46] 周盼,秦伟,郭硕,等.石家庄冬季道路积尘  $PM_{2.5}$  与  $PM_{10}$  碳组分污染特征分析[J].*环境化学*, 2018, 37(1): 123-129.  
ZHOU Pan, QIN Wei, GUO Shuo, et al. Pollution Characteristics of Carbonaceous Components in  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  of Paved Road Dust in Shijiazhuang During Winter [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(1): 123-129.
- [47] SCHWARZ J, CUSACK M, KARBAN J, et al.  $PM_{2.5}$  Chemical Composition at a Rural Background Site in Central Europe, Including Correlation and Air Mass Back Trajectory Analysis [J]. *Atmospheric Research*, 2016, 176: 108-120.
- [48] 刘随心,张二科,曹军骥,等.西安2005年春季大气碳气溶胶的理化特征[J].*过程工程学报*, 2006, 6(增刊2): 5-9.  
LIU Suixin, ZHANG Erke, CAO Junji, et al. Characterization of Carbonaceous Aerosols During Spring of 2005 in Xi'an [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2006, 6(S2): 5-9.
- [49] 周家茂,曹军骥,张仁健.北京大气中  $PM_{2.5}$  及其碳组分季节变化特征与来源[J].*过程工程学报*, 2009, 9(增刊2): 248-252.  
ZHOU Jiamao, CAO Junji, ZHANG Renjian. Variations and Sources of  $PM_{2.5}$  and Its Carbonaceous Components in Beijing [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(S2): 248-252.
- [50] 李建军,沈振兴,同帆,等.西安冬春季  $PM_{10}$  中碳气溶胶的昼夜变化特征[J].*环境科学*, 2009, 30(5): 1 506-1 513.  
LI Jianjun, SHEN Zhenxing, TONG Zhi, et al. Day-Night Variation of Carbonaceous Aerosols in  $PM_{10}$  During Winter and Spring over Xi'an [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(5): 1 506-1 513.
- [51] CHOW J C, WATSON J G.  $PM_{2.5}$  Carbonate Concentrations at Regionally Representative Interagency Monitoring of Protected Visual Environment Sites [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, 107(D21): 8344.
- [52] 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. Part A. General Topics*, 1993, 27(8): 1 185-1 201.
- [53] PERRONE M R, PIAZZALUNGA A, PRATO M, et al. Composition of Fine and Coarse Particles in a Coastal Site of the Central Mediterranean: Carbonaceous Species Contributions [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(39): 7 470-7 477.