

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

胡敏¹, 邓志强¹, 王轶¹, 林鹏¹, 曾立民¹, Yutaka Kondo², ZHAO Yong-jing³

(1. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871; 2. 东京大学先端科学技术研究所, 东京; 3. University of California at Davis, Davis, USA)

摘要: 针对普遍采用的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方法进行了比较分析. 2006 年 1 月 ~ 2007 年 4 月期间在北京大学校园内应用膜采样离线分析和在线分析分季节同时测定了 $PM_{2.5}$ 中元素碳(EC)和有机碳(OC), 并将结果进行对比. 结果显示, 膜采样法测得的 OC 约为在线仪器测得的 OC 的 2 倍, 2 种方法差别主要体现在对 OC 的测量上. 不加平行板有机物扩散吸收管引入 OC 比较大的正误差, 而加平行板有机物扩散吸收管又将引入 OC 的负误差, 约 10%. 同时采用平行板有机物扩散吸收管和后置膜的离线分析方法同在线观测的结果具有比较好的一致性.

关键词: 碳质气溶胶; 有机碳; 元素碳; 细粒子

中图分类号: X513; X830 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)12-3297-07

Comparison of EC/OC in $PM_{2.5}$ Between Filter Sampling Off-line Analysis and *in situ* On-line Measurement

HU Min¹, DENG Zhi-qiang¹, WANG Yi¹, LIN Peng¹, ZENG Li-min¹, Yutaka Kondo², ZHAO Yong-jing³

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Research Center for Advanced Science and Technology, University of Tokyo, Japan; 3. University of California at Davis, Davis, USA)

Abstract: Elemental carbon(EC) and organic carbon(OC) in $PM_{2.5}$ were measured simultaneously at the campus of Peking University from January 2006 to April 2007 by two common used methodologies. One is quartz filter sampling followed by off-line SUNSET Lab EC/OC analyzer and the other is SUNSET *in-situ* on-line EC/OC analyzer. The comparison shows significant differences on OC measurements between the two methods. The results by filter sampling off-line analysis were as twice high as those by *in-situ* on-line method. The volatile organic carbons(VOCs) adsorbed by quartz filter led to considerable positive error of OC. The use of parallel plate organic denuder can eliminate such error but cause the evaporation of semi-volatile organic carbon on the filter which induces another negative error of OC, about 10%. The improved method of filter sampling off-line analysis using both parallel plate organic denuder and backup filter has a good agreement with *in-situ* online measurement.

Key words: carbonaceous aerosol; organic carbon; elemental carbon; fine particle

碳质气溶胶是大气细粒子的重要组成部分, 占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的 10% ~ 70%^[1]. 碳质气溶胶通过影响辐射强度而影响区域和全球气候变化, 造成局地能见度下降, 危害人体健康^[2]. 碳质气溶胶通常分为有机碳(OC)和元素碳(EC)以及碳酸盐颗粒物(CC). 其中碳酸盐主要存在于土壤和煤矿飞尘的粗粒子中, Clarke 等^[3]对气溶胶的碳酸盐特征研究表明, 碳酸盐质量浓度(以 C 计)为 0.10 ~ 0.53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 远小于 EC 和 OC 的含量, 所以大气气溶胶中的碳酸盐成分一般忽略. 元素碳颗粒物也被称作黑碳或碳黑, 主要是不完全燃烧的产物. 有机碳则可以是直接排放的一次有机碳(POC), 也可以是在大气中挥发性有机物光化学反应产生的二次有机碳(SOC)^[4]. 几乎所有的燃烧过程都会产生 EC, 研究表明, 机动

车排放、工业排放、生物质燃烧和冬季供暖等燃烧过程是城市大气颗粒物中 EC 和 OC 的主要来源.

大气颗粒物中 EC 和 OC 的测定普遍采用热光法, 美国 SUNSET 公司和沙漠研究所 DRI 开发了石英膜采样实验室分析(离线, offline)和原位在线(*in-situ* online)测定 EC 和 OC 的商品化仪器. 样品采集过程中, 一些挥发性有机物(VOCs)会被石英膜吸附而造成测量结果的正误差^[5~8]; 环境大气中温度、相对湿度的变化造成 VOCs 物种蒸气压的改变, 因此,

收稿日期: 2007-12-01; 修订日期: 2008-01-22

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB211605); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A308); 北京市环境保护科技计划项目(HB200504-2)

作者简介: 胡敏(1966 ~), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为气溶胶特性及其环境影响、海洋排放二甲基硫及其大气化学过程等, E-mail: minhu@pku.edu.cn

一些半挥发性有机物进入气相造成测量结果的负误差^[9, 10].即使是对于相同的样品,不同的方法之间也存在着差别,可见,影响 EC 和 OC 测定的不确定因素很多^[7, 11~13].准确测定大气颗粒物 EC 和 OC 需要对采样和测定分析过程执行严格的质量保证和质量控制,对不同的测定方法进行比较.

一些研究采用平行板有机物扩散吸收管(parallel plate organic denuder, denuder)来降低 VOCs 对样品采集的干扰从而降低采样的正误差^[1, 14~16],但样品中 VOCs 浓度的降低又会破坏半挥发性有机物的气-固平衡,使得采集到采样膜上的半挥发性有机物的气-固平衡向气态移动造成负误差^[17].

本研究基于目前普遍采用的膜采样离线分析和原位在线测定大气颗粒物中 EC 和 OC 的方法,通过实测北京城市大气颗粒物中 EC 和 OC 四季的浓度水平,比较离线和在线分析方法,讨论平行板有机物扩散吸收管对测定 EC 和 OC 的作用.

1 材料与方法

1.1 采样地点和采样时间

采样点位于北京城区西北部海淀区北京大学校内,濒临北四环和南北走向的交通主干道中关村北大街,车流量大.除此之外采样点附近无其他污染源.采样器架设在校内理科一号楼楼顶(距离地面约 15 m),切割头离楼顶约 1.5 m,楼顶用地砖铺砌,不易起尘.

为更好地比较离线和在线测定大气细粒子中 EC 和 OC 的方法,在实验设计中,用石英膜采集了春、夏、秋、冬 4 个季节北京大气 PM_{2.5}样品用以离线测定其中 EC 和 OC 组分,很好地反映了四季 EC 和 OC 组分及其比例的变化,涵盖较宽的浓度范围.在采集 PM_{2.5}样品的同时在线测定大气 PM_{2.5}中的 EC 和 OC.采集时间和样品数见表 1.

表 1 北京大气 PM_{2.5}四季采样时间和样品数

Table 1 Sampling time and sample number of PM_{2.5} in Beijing

季节	采样时段	样品数 (张)	采样时间 总和/h	平均采样 时间/h
冬季	2006-01-04 ~ 2006-01-11	21	150	7.1
夏季	2006-08-22 ~ 2006-09-07	44	329	7.5
秋季	2006-11-04 ~ 2006-11-09	14	133	9.5
冬季	2007-01-19 ~ 2007-02-03	42	357	8.5
春季	2007-04-07 ~ 2007-04-15	42	197	4.7

1.2 样品的采集和分析

1.2.1 膜采样离线分析 EC 和 OC

国内膜采样分析测定 EC 和 OC 尚未采用平行板有机物扩散吸收管^[18~20],而在线仪器一般都采用了平行板有机物扩散吸收管^[1, 14~16].实验设计如图 1 所示:离线和在线测定大气颗粒物的粒径切割头均为 PM_{2.5}.离线采样分为流速相等的两路,一路直接通过石英膜 F2 采集颗粒物,另一路则先经过一个平行板有机物扩散吸收管后再通过石英膜 F1 采集样品.因为平行板有机物扩散吸收管去除了大气样品的大部分 VOCs^[1, 14~16],破坏了有机物的气-固平衡,导致半挥发性有机物平衡从颗粒态向气态移动,因此,在 F1 后再增加一张备份石英膜 F3,吸附可能挥发的半挥发性有机物.

采样前对采样用石英膜及包裹石英膜的铝箔进行预处理,在马弗炉内 450℃加热 4h 以除去石英膜上的有机物.采样结束后,石英膜用铝箔包好,保存在 -4℃冰箱冷藏室内待分析.在线 EC/OC 测量则以 8.0 L/min 的采样速率通过 PM_{2.5}的旋风分离器后再经过平行板有机物扩散吸收管,然后进入 SUNSET 在线 EC/OC 分析仪.

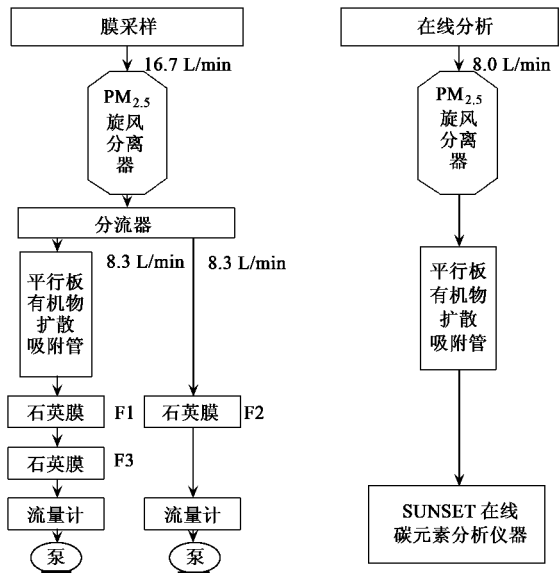


图 1 膜采样离线分析和在线分析系统示意

Fig.1 Sampling system configuration for method comparison

石英膜样品中 EC 和 OC 采用美国 SUNSET Laboratory Inc 的碳分析仪进行分析,该仪器采用的是热光法测量颗粒物中的 EC 和 OC,辅助激光透射法校正 EC 和 OC 的切割点,是目前最先进的 EC 和 OC 的分析方法之一.详细的仪器原理和分析过程见文献[19, 21, 22].分析样品时截取 1.45 cm² 的石

英膜样品,放入石英炉中,按照 NIOSH5040^[23] 分析方法进行分析,分 2 次程序升温.首次程序升温时,石英炉内通入的载气为氦气,温度分 4 步升高至 850℃,较易挥发的 OC 会从膜上释放,难挥发的 OC 则会在温度较高的情况下发生热解,热解的部分产物由于炭化而转化为 EC,而另一部分也以 OC 的形式从膜上释放.这些释放的 OC 随氦气进入 MnO₂ 氧化炉与氧气混合,在 MnO₂ 的催化下氧化为 CO₂.CO₂ 随氦气流氧化炉与氢气混合,并在 500℃ 左右被镍催化剂催化还原为甲烷,然后进入火焰离子检测器(FID)进行定量测定.首次程序升温后,炉子开始冷却,冷却至大约 500℃ 时,将载气转换氢氧混合气进行第 2 次程序升温,分 5 次升温至 870℃,见表 2.此时膜上的 EC 会不断氧化,产物从膜上释放并随载气同样经过 MnO₂ 催化氧化和镍催化还原,转化为甲烷,进入 FID 检测.FID 的响应信号用定量的甲烷作为内标进行标定.图 2 是离线 EC/OC 的结果分析谱图.

表 2 离线 SUNSET OC/EC 分析仪的升温程序					
Table 2 Temperature programming of SUNSET offline OC/EC analyzer					
时间/s	温度/℃	载气	时间/s	温度/℃	载气
0	吹扫	He	370	550	He/O ₂
10	310	He	415	625	He/O ₂
70	475	He	460	700	He/O ₂
130	615	He	505	775	He/O ₂
190	850	He	550	870	He/O ₂
280	冷却	He			

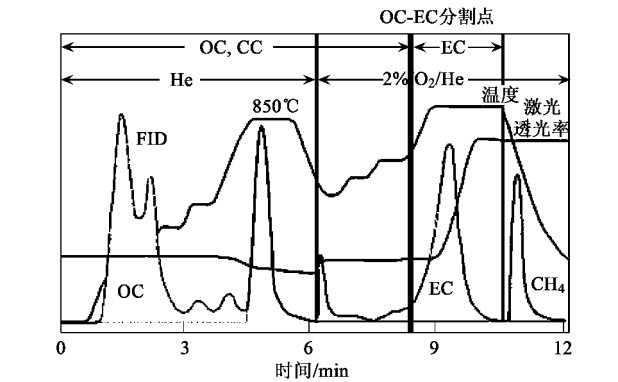


图 2 典型的离线 EC/OC 的分析谱图

Fig. 2 Typical thermogram of SUNSET offline EC/OC analyzer

为了确保数据质量,降低实验误差,仪器每天都要用标准蔗糖溶液进行多点外标标定.分析样品时

每隔 2 h 加 1 个标准蔗糖样品,以检查检测器的响应漂移状况.若检测器响应的漂移 > 5%,则需要重新确定外标曲线.同时仪器分析完每一个样品后,都会自动注入相同体积的 5% 甲烷气体作为内标样品校正检测器每一次分析的波动误差.该方法对 EC 和 OC 的检出限(以 C 计)为 0.2 μg/cm².

1.2.2 在线 EC 和 OC 的分析

在线 EC/OC 测定采用美国 SUNSET 公司生产的半连续 EC/OC 分析仪(SUNSET Laboratory Semi-Continuous EC/OC analyzer)实现原位在线测量. EC/OC 在线分析仪使用石英膜采集样品,时间分辨率为 1 h.具体方法是:环境大气通过旋风分离器采集空气动力学粒径 < 2.5 μm 的颗粒物,并通过多层平行板有机物扩散吸收管除去大气中的挥发性有机物(VOCs).采样流量为 8 L/min,每个循环的采样时间为 40 min.大气颗粒物样品被收集于直径约为 1.6 cm 的圆形石英膜上,有效采样面积为 2.0 cm².采样完毕,先使用高纯 He 气吹扫系统管路,之后立刻使用基于 NIOSH5040 TOT(热光透射法)方法进行分析,分析时间为 15 ~ 20 min.

SUNSET 在线 EC/OC 分析仪同实验室的 EC/OC 分析仪的基本原理大致相似,同样是通过程序升温 and 热光法使石英膜上采集的颗粒物中的含碳物质逐步热解并催化氧化成 CO₂,同样采用了透射激光校正法来对 EC 和 OC 进行激光分割,以降低在升温过程中热解而转化成 EC 的那部分 OC 的误差,但在线仪器要求分析的时间更短,因此采用非色散红外(NDIR)检测器进行检测.高温裂解氧化的含碳物质在氧化炉被氧化成 CO₂ 后并不需要还原成 CH₄,而是直接进入 NDIR 检测 CO₂ 的浓度.此外在线 EC/OC 分析仪的升温程序也与离线仪器略有不同,在线 EC/OC 分析仪的第 2 次升温时直接升温至 870℃,通入氢氧混合气,元素碳被氧化释放进入氧化炉,进一步氧化为 CO₂ 气体,继而被 NDIR 检测.

SUNSET 在线 EC/OC 分析仪的检测限很低,仪器的灵敏度很高,以最低 8 L/min 的流量采样,对于 EC/OC 的检测灵敏度(以 C 计)达到 0.5 μg/m³.

2 结果与讨论

2.1 在线和离线 EC/OC 分析仪的对比

在线和离线 EC/OC 分析仪的升温程序略有不同,采用的检测器也不相同.为了确定在线与离线 EC/OC 分析仪之间的系统误差,本研究讨论了 2 台仪器分析同一张采样膜的比对结果.

由图 3 可知,在线与离线 EC/OC 分析仪的总碳 (TC) 的比对结果较好,其斜率和相关系数接近 1,说明在线仪器和离线仪器在测定 TC 时的偏差较小,即 2 台仪器不同的升温程序以及不同的检测器对 TC 的测定结果影响非常小,与文献[12, 24, 25]得到的研究结果相符. SUNSET EC/OC 碳分析仪测定的 OC 比 SUNSET 在线 EC/OC 分析仪的 OC 高 3%; EC 的结果显示在线 EC/OC 分析仪的测定结果高 12% 左右,其中的一个误差来源是在分析离线采样膜时,在线仪器因为无法让激光准确穿透样品进行激光校正,即无法将在热解中转化为 EC 的那部分 OC 进行校正,因此导致分析结果中存在 OC 偏低、EC 偏大的误差. 而在线 EC/OC 分析仪在线分析样品时没有这个问题,可以降低这方面原因引起的误差. 综合上述,在线和离线 EC/OC 分析仪对 TC、OC 和 EC 的测定结果具有很好的可比性和一致性,尽管对 EC 的测定两者之间存在着一定的偏差,但还是可以接受的.

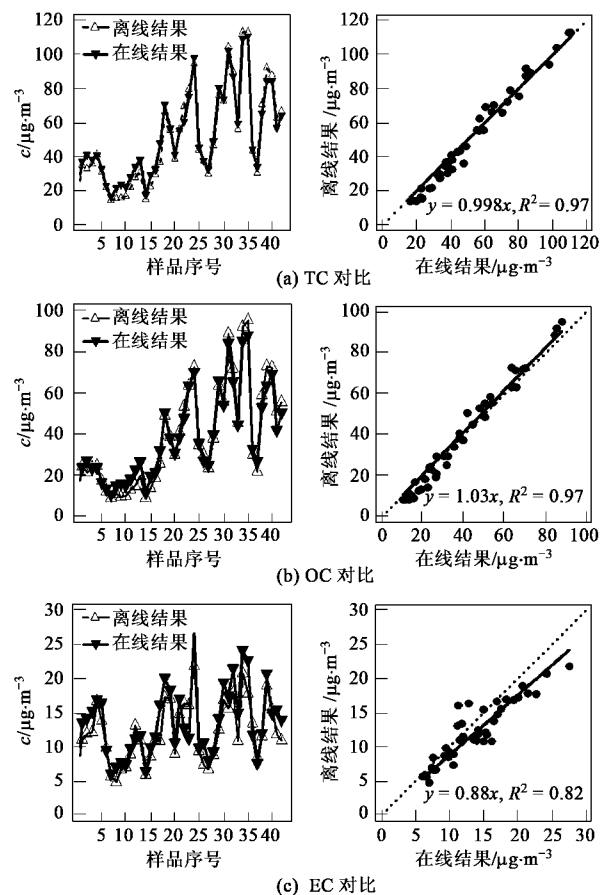


图 3 在线和离线 SUNSET EC/OC 分析仪结果的比较

Fig. 3 Comparison of analysis results of the same samples obtained by SUNSET online and offline instruments

2.2 膜采样离线分析与在线分析 EC/OC 的比较

2.2.1 未加平行板有机物扩散吸收管的膜采样离线分析与在线分析 EC/OC 的比较

图 4 给出了直接膜采样离线分析与同时在线分析 EC/OC 的比较结果. 膜采样离线分析测得的 TC 与在线分析测得的 TC 之间具有很好的线性相关性, 膜采样离线分析测得的 TC 较高, 约为在线分析的 1.7 倍. 对 OC、EC 分别作相关和回归分析可以发现, 膜采样法得到的 OC 约为在线仪器测得 OC 的 2 倍, 而二者的 EC 结果比较一致. EC 的结果一致说明 TC 的差异主要是由 2 种采样分析方法的 OC 的差异造成的. 在采样过程中, 离线分析为直接采样, 然后采用 SUNSET 离线 EC/OC 分析仪进行分析, 由于石英膜对 VOCs 的吸附而带来比较大的正误差. 在线分析中则采用了 denuder 去除绝大部分的 VOCs, 消除了 VOCs 吸附带来的误差, 但却因为降低了大气样品中 VOCs 的浓度, 促使半挥发性有机物的气-固平衡向气态移动, 造成 OC 的负误差.

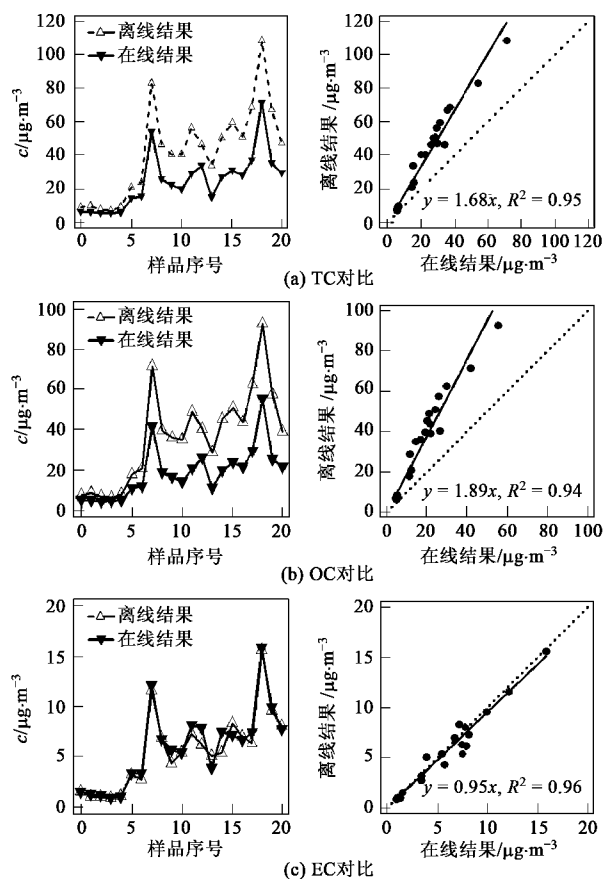


图 4 膜采样离线分析与在线分析 EC/OC 的比较

Fig. 4 Comparison between SUNSET online EC/OC analysis and offline EC/OC analysis

2.2.2 平行板有机物扩散吸收管的使用对膜采样法的影响

2.2.1 的结果表明,石英膜对 VOCs 的吸附是膜采样离线分析同在线EC/OC测定结果间差异的主要原因之一,以下将讨论扩散 denuder 去除 VOCs 对于膜采样的影响.扩散 denuder 是一个方形长管,内含有多层平行放置的活性炭纤维膜(CIF, Schleicher and Schuell, USA).大气样品通过 denuder 时,颗粒物平行于活性炭纤维膜穿过 denuder,而 VOCs 则扩散到活性炭纤维膜上并被活性炭所吸收^[8].denuder 去除 VOCs 后,影响了半挥发性有机物的气-固平衡,使得半挥发性有机物更容易挥发而造成负误差.因此,本研究在石英采样膜之后再加一张后置膜(backup filter)以吸附挥发出的半挥发性有机物,降低因为 denuder 的使用而引起的 OC 负误差.

根据备份石英膜(F3)的测定结果(图 5),备份膜上测定的 OC 浓度约为采样膜上 OC 浓度的 10%.由此说明 denuder 去除 VOCs 以后,半挥发性有机物的挥发对 OC 的测定会造成一定的影响.

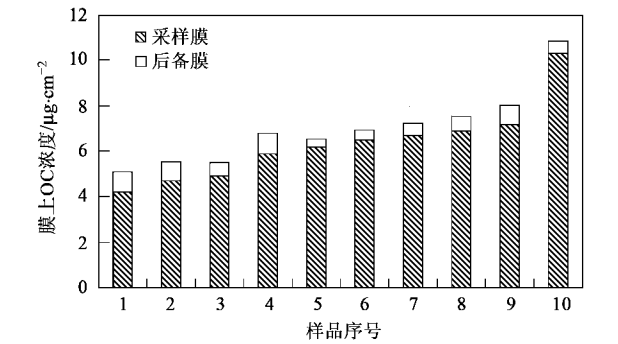


图 5 后置膜与采样膜的 OC 浓度比较

Fig.5 OC concentrations on sampling filters and backup filters

图 6 是有无 denuder 的膜采样法对 EC/OC 测定结果的对比,安装 denuder 进行膜采样得到的 OC 比没有 denuder 采样得到的 OC 低 15% 左右,而 EC 的差别不大.EC 结果差别不大说明 denuder 对颗粒物并没有直接的影响.但无 denuder 的膜采样中石英膜对 VOCs 的吸附造成 OC 的正误差,加 denuder 的采样膜上则因为 VOCs 的浓度降低,半挥发性有机物的挥发造成负的误差,后置膜吸附了部分挥发的半挥发性有机物,但石英膜对于半挥发性有机物的吸附效率以及石英膜的吸附容量无法估算.国外的相关研究结果表明^[6, 8],在采样时间不够长的 EC/OC 分析中,因为 VOCs 的吸附造成的正误差远大于因为

半挥发性有机物挥发所造成的负误差.

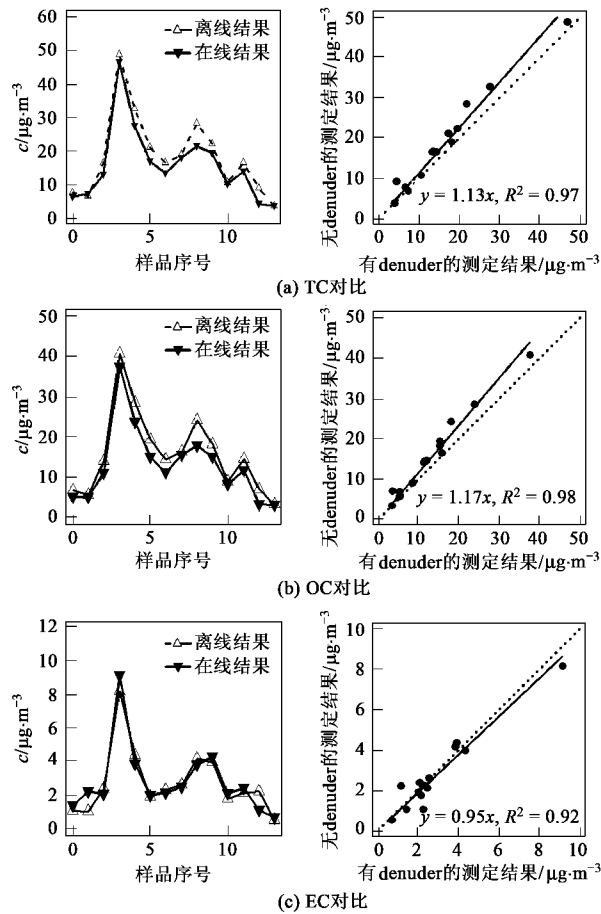


图 6 膜采样加 denuder 与不加 denuder 的比对

Fig.6 Comparison between the results with and without denuder

2.3 在线EC/OC同加 denuder 膜采样离线分析的对比

前面结果显示 SUNSET 在线和离线EC/OC分析仪之间的比对结果差异很小,而在线分析和膜采样离线分析所得到的结果却始终存在比较大的差异,其主要原因是采样的石英膜对 VOCs 的吸附引起的 OC 结果的正误差,以及 denuder 的使用降低了 VOCs 引起的正误差,却因此带来半挥发性有机物挥发导致的 OC 结果的负误差.

在线EC/OC分析仪因其时间分辨率高,可以观测到EC/OC详细的排放和变化过程,与其他气态污染物同时观测可以反映出源排放和二次转化的过程,对于认识二次有机颗粒物的形成过程和燃烧源排放的一次 EC 和 OC 极为重要,因此,在国际上在线EC/OC分析仪越来越被广泛应用.但是由于在线EC/OC分析仪价格高,需要专业技术人员的操作和维护,因此,多用于研究性课题和综合观测站.膜采

样离线分析法由于时间分辨率不高,只能测量一段时间内EC/OC的平均浓度,无法反映大气污染中的一些重要排放和转化过程,同时离线分析中样品的保存以及运输、分析等人工操作过程都有可能引入一些人为误差,从而影响数据的质量.但是,对于多个观测点或是长期大气颗粒物中EC/OC组分的测定,膜采样离线EC/OC分析可以满足这样的需求,因此,有必要通过与在线EC和OC结果的比较改进膜采样离线分析EC和OC的方法.

在2006-08-22~2006-09-08进行了在线EC/OC同膜采样离线EC/OC的对比,两套系统都使用了denuder来降低VOCs的干扰以及后置膜来降低半挥发性有机物挥发造成的负误差.

图7显示在线EC/OC同加denuder和后置膜的膜采样离线分析结果的比较,OC和EC的比对结果都比较一致,实测结果证实加了denuder和后置膜改进了的膜采样离线分析方法与在线EC/OC测定结果具有较好的一致性.

图7还显示在线EC/OC随时间变化更加明显,更能准确实时地反映大气中EC/OC的浓度及其变化,而膜采样则只能反映一个比较长的采样时间内的EC/OC的平均浓度,如:8月30日,在线EC/OC反映EC和OC浓度都骤然升高,而膜采样的结果中只能得到这段时间EC/OC浓度的平均值.膜采样结果对

于大气污染物的形成、积累以及去除机制都是远远不够的,而高时间分辨率的在线EC/OC结果则可以弥补这一点.

3 结论

膜采样离线分析与在线测定大气细粒子中有机碳和元素碳的差异主要来源于OC.石英膜对大气中VOCs的吸附造成了膜采样中OC测量的正误差.平行板有机物扩散吸收管的使用可以降低VOCs吸附的正误差,但由此却带来半挥发性有机物的挥发造成OC的负误差,平行板有机物扩散吸收管后再加后置膜可以有效地降低这方面的负误差.本研究证实采用平行板有机物扩散吸收管和后置膜的膜采样离线分析EC/OC的结果与在线测定EC/OC的结果具有很好的一致性.

参考文献:

- [1] Polidori A, Turpin B J, Lim H J, *et al.* Local and regional secondary organic aerosol: Insights from a year of semi-continuous carbon measurements at Pittsburgh [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, **40**: 861-872.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate Change 2001: Radiative Forcing of Climate* [M]. New York: Cambridge University Press, 2001.
- [3] Clarke A G, Karani G N. Characterization of the carbonate content of the atmospheric aerosols [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1992, **14**: 119-128.
- [4] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric Chemistry and Physics from air pollution to climate change* [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1998. 700-763.
- [5] Kirchstetter T W, Corrigan C E, Novakov T. Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 1663-1671.
- [6] Turpin B J, Huntzicker J J, Hering V. Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**: 3061-3071.
- [7] Turpin B J, Saxena P, Allen G, *et al.* Characterization of the southwestern desert aerosol, Meadview, AZ [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1997, **47**: 344-356.
- [8] Turpin B J, Saxena P, Andrews E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: Problems and prospects [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 2983-3013.
- [9] Eatough D J, Tang H, Cui W, *et al.* Determination of the size distribution and chemical composition of fine particulate semi-volatile organic material in urban environments using diffusion denuder technology [J]. *Inhalat Toxicol*, 1995, **7**: 691-710.
- [10] Huebert B J, Charlson R J. Uncertainties in data on organic aerosols [J]. *Tellus Series B*, 2000, **52**: 1249-1255.
- [11] Allen G A, Lawrence J E, Koutrakis P. Field validation of a

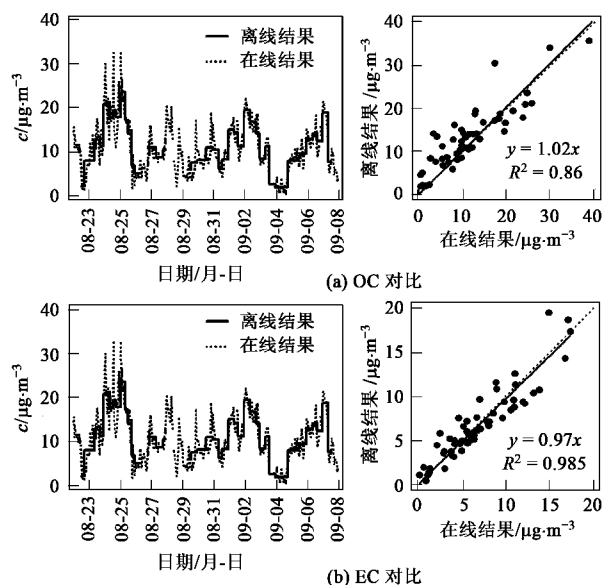


图7 在线EC/OC同加denuder和后置膜的膜采样
离线分析结果的比较

Fig.7 Comparison between SUNSET online and offline EC/OC analyzers
(denuder and backup filter were used at both analysis methods)

- semicontinuous method for aerosol black carbon (aethalometer) and temporal patterns of summertime hourly black carbon measurements in southwestern PA [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(5):817-823.
- [12] Chow J C, Watson J G, Crow D, *et al.* Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, **34**:23-34.
- [13] Hitzenberger R, Jennings S G, Larson S M, *et al.* Intercomparison of measurement methods for black carbon aerosols[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**:2823-2833.
- [14] Park S S, Harrison D, Pancras J P, *et al.* Highly time-resolved organic and elemental carbon measurements at the Baltimore Supersite in 2002[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110, doi: 10.1029/2004JD004610.
- [15] Lim H J, Turpin B J, Edgerton E, *et al.* Semicontinuous aerosol carbon measurements: Comparison of Atlanta Supersite measurements [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108, doi:10.1029/2001JD001214.
- [16] Kondo Y, Komazaki Y, Miyazaki Y, *et al.* Temporal variations of elemental carbon in Tokyo [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2006, 111, doi:10.1029/2005JD006257.
- [17] Solomon P, Baumann K, Edgerton E, *et al.* Comparison of integrated samplers for mass and composition during the 1999 Atlanta Supersites project [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108, doi:10.1029/2001JD001218.
- [18] He K B, Yang F M, Ma Y L, *et al.* The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 4959-4970.
- [19] 刘新民, 邵敏, 曾立民, 等. 珠江三角洲地区气溶胶中含碳物质的研究[J]. *环境科学*, 2002, **23** (增刊): 54-59.
- [20] 唐小玲, 毕新慧, 陈颖军, 等. 不同粒径大气颗粒物中有机碳(OC)和元素碳(EC)的分布[J]. *环境科学研究*, 2006, **19**: 104-108.
- [21] 郇宁, 曾立民, 邵敏. 气溶胶中有机碳及元素碳分析方法进展[J]. *北京大学学报*, 2005, **41**:957-964.
- [22] 郇宁, 曾立民, 邵敏, 等. 北京市冬季 PM_{2.5} 中碳组分的测量与分析[J]. *北京大学学报*, 2006, **42**:265-270.
- [23] NIOSH Method 5040 Issue 3 (Interim): Elemental Carbon (Diesel Exhaust). NIOSH Manual of Analytical Methods [S]. National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH, 1999.
- [24] Bae M S, Schauer J J, DeMinter, J T, *et al.* Validation of a semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 2885-2893.
- [25] Brink H T, Maenhaut W, Hitzenberger R, *et al.* INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**:6507-6519.