

# 针对国六标准汽车尾气排放检测的溯源性探讨



刘沂玲, 李秀丽, 郝静坤

中国计量科学研究院, 北京 100029

**【摘要】** 随着我国汽车保有量不断增加, 汽车尾气造成的污染问题日益严峻, 为了控制环境污染问题, 我国早在 1987 年颁布了《中华人民共和国大气污染防治法》。2013 年欧盟发布了欧六标准(EURO VI A- VI D), 我国借鉴欧六标准结合本国国情, 于 2016 年颁布 GB 18352.6-2016《轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段)》(以下简称国六标准), 并于 2020 年 1 月始分阶段实施, 该标准对汽车尾气排放的监管和质量控制溯源提出了新的要求。对比国五标准和国六标准排放物质量控制要求的区别, 介绍了国六排放标准中更新排放限制的污染物: 一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)、非甲烷碳氢化合物(NMHC)、氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)、粒子数量(PN)、颗粒物(PM)等的测量方法。同时从汽车尾气排放国家气体标准物质研制、计量标准的建立以及全国汽车检测中心的成立等方面介绍了我国尾气排放检测和溯源技术。分析了现有能力和技术水平无法满足国六标准中部分排放检测要求, 提出了目前溯源技术中需要进一步优化研究的项目, 如粒子数量(PN)测量仪中凝结核粒子计数器, 指出下一步对颗粒浓度衰减系数、挥发性颗粒物去除效率、稀释比等计量指标需要加快研究和完善。针对欧六标准规定的一氯二甲酸酯、苯并[a]芘污染物测定要求, 我国目前还没有相应标准物质和溯源体系, 需研发符合要求的标准物质并建立溯源标准, 做好技术储备, 以应对国际国内日益更新的质控要求, 并对欧洲第七阶段排放标准(欧 7)提案的发布提出应对建议。

**【关键词】** 计量学; 汽车尾气; 国六标准; 监管; 溯源; 质量控制; 测量方法

**【中图分类号】** TB99

**【文献标识码】** A

**【文章编号】** 2096-9015(2024)07-0055-08

**DOI:** 10.12338/j.issn.2096-9015.2024.0058

**【引用本文】** 刘沂玲, 李秀丽, 郝静坤. 针对国六标准汽车尾气排放检测的溯源性探讨 [J]. 计量科学与技术, 2024, 68(7): 55-62, 16.

## Traceability Discussion on China VI Standard Automobile Exhaust Emission Detection

LIU Yiling, LI Xiuli, HAO Jingkun

National Institute of Metrology, Beijing 100029, China

**【Abstract】** As the number of vehicles in China continues to increase, pollution from automobile exhaust has become increasingly severe. To control environmental pollution, China promulgated the "Air Pollution Prevention and Control Law of the People's Republic of China" as early as 1987. In 2013, the European Union released the Euro VI standard (EURO VI A-VI D). China, drawing on the Euro VI standard and considering its national conditions, issued GB 18352.6-2016 "Limits and Measurement Methods for Emissions from Light-Duty Vehicles (China 6)" (hereinafter referred to as the China VI standard) in 2016, which was implemented in phases starting from January 2020. This standard has set new requirements for the regulation and quality control traceability of automobile exhaust emissions. This article compares the differences in emission quality control requirements between the China V and China VI standards, and introduces the measurement methods for updated emission-limited pollutants in the China VI standard, including carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), non-methane hydrocarbons (NMHC), nitrous oxide (N<sub>2</sub>O), particle number (PN), and particulate matter (PM). It also describes China's exhaust emission detection and traceability technology from the aspects of developing national gas reference materials, establishing measurement standards, and founding national automobile testing centers. The analysis

收稿日期: 2024-02-29; 修回日期: 2024-04-24

作者简介: 刘沂玲(1971-), 中国计量科学研究院副研究员, 研究方向: 气体计量, 邮箱: liuyyl@nim.ac.cn。

shows that existing capabilities and technical levels cannot meet some emission detection requirements in the China VI standard. The article proposes areas in current traceability technology that need further optimization, such as the condensation particle counter in particle number (PN) measurement instruments. It points out that research and improvement should be accelerated on metrological indicators like particle concentration attenuation coefficient, volatile particle removal efficiency, and dilution ratio. Regarding the requirements for determining methyl chloroformate and benzo[a]pyrene pollutants specified in the Euro VI standard, China currently lacks corresponding reference materials and traceability systems. It is necessary to develop compliant reference materials and establish traceability standards to prepare for increasingly updated quality control requirements both domestically and internationally. The article also offers suggestions in response to the proposed European seventh stage emission standard (Euro 7).

**【Key words】** metrology, automobile exhaust, China VI standard, regulation, traceability, quality control, measurement methods

## 0 引言

随着中国经济的快速发展,汽车产业占据国民经济的比重不断升高<sup>[1]</sup>,2023年全国机动车保有量已达4.35亿辆,其中汽车3.36亿辆。2023年全国新注册登记汽车2456万辆,比2022年增加133万辆,增长5.73%,自2014年以来已连续10年新注册登记量超过2000万辆<sup>[2]</sup>。汽车尾气污染逐渐成为城市污染因素中的重要因素,汽车排放的尾气中包含了大量的化学物质成分,比如一氧化碳、非甲烷碳氢化合物、氮氧化合物以及颗粒物等<sup>[3-4]</sup>,不仅会促使地球气温增高,还会破坏地球的臭氧层。汽车尾气排放中颗粒物导致雾霾天气,随着呼吸系统进入人的血液,危害人体健康<sup>[5]</sup>。在应对环境污染问题方面,我国发布了系列法规和标准,严格监管和控制汽车尾气排放达标。

我国对机动车辆大气排污的相关法律法规体系不断完善与优化,早在20世纪80年代落实了汽车排污的防治工作,1979年9月13日,我国第一部环境法律——《中华人民共和国环境保护法(试行)》颁布,标志着我国环境保护开始步入依法管理的轨道。随后我国于1987年9月颁布了《中华人民共和国大气污染防治法》,该规范中明确提出机动车大气的排污量不可超过国际规定排放,简而言之,汽车尾气污染物标准应遵循国际规定的相关标准实施<sup>[6]</sup>。我国汽车尾气排放标准相比欧洲、日本、美国等发达国家起步比较晚,针对轻型汽车,我国2013年9月发布了中国第五阶段标准,在参考欧洲、日本、美国等全球技术法规基础上,结合车辆不同行驶工况及中国实际路况,2016年12月颁布了中国第六阶段标准,发布了“史上最严的”轻型车排放法规,即“国六排放标准”<sup>[7]</sup>。

随着国际上欧六(EURO VI A- VI D)标准的陆续实施,中国从2020年开始,针对汽车尾气检测分阶段实施国六标准(相当于欧六标准),早在2018年就已经有部分城市开始执行国六标准。例如:江苏地区2018年10月1号开始实施,广州、深圳地区2019年1月1日开始实施,广东、山东地区2019年7月1日实施。

与此同时,为深入加快环境治理的步伐,生态环境部与国家市场监督管理总局联合发布了《非道路移动机械用柴油机排气污染物排放限值及测量方法(中国第三、四阶段)》(GB 20891-2014)修改单,并发布了其配套技术规范《非道路柴油移动机械污染物排放控制技术要求》(HJ1014-2020)。在该标准中,为解决非道路移动机械冒黑烟的问题,新增颗粒物粒子数量(PN)限值,规定其排放必须不大于 $5 \times 10^{12}$ 个/千瓦时,鼓励企业使用更高效的污染排放控制技术<sup>[8]</sup>。

有研究表明,在汽车排放造成的空气污染中,有80%的污染物来自于20%的排放严重超标的车辆<sup>[9]</sup>。因此,强化汽车尾气排放检测具有十分重要的意义。除了要执行严格的新车排放标准,用环保法规来促进高新技术在汽车领域中的应用,使出厂的新车达到低污染,更重要的是实施在用车的定期检查维护制度,强制要求车辆定期进行排放检测,不合格者必须到指定的维修网点进行有针对性的维护和修理,达标后方可上路<sup>[9]</sup>。

## 1 汽车尾气排放主要污染物危害及测量方法

### 1.1 一氧化碳(CO)

在汽车运行过程中,如果气缸中的混合气体燃烧不充分,便会产生一氧化碳。受发动机气缸容积的限制,吸气冲程中吸入的空气中只有20%左右的

氧气, 而受氧气量的限制, 容易造成气缸中混合气体燃烧不充分的现象, 进而产生一氧化碳。一氧化碳属于有毒气体, 其危害较大<sup>[10]</sup>。人吸入一氧化碳, 会导致其迅速与血液中的血红蛋白结合, 如果空气中的一氧化碳浓度较低, 则会导致人出现头痛或者眩晕等问题, 如果空气中的一氧化碳浓度较高, 则可以在大约 30 min 左右使人窒息死亡。由此可见, 一氧化碳的危害十分严重<sup>[11]</sup>。

一氧化碳(CO)的检测原理通常为非色散红外原理(NDIR), 利用一氧化碳 CO 对波长为 4.67 μm 的红外辐射的吸收特性, 用 Beer-Lambert 定律对检测结果进行分析, 如图 1 所示<sup>[12]</sup>。

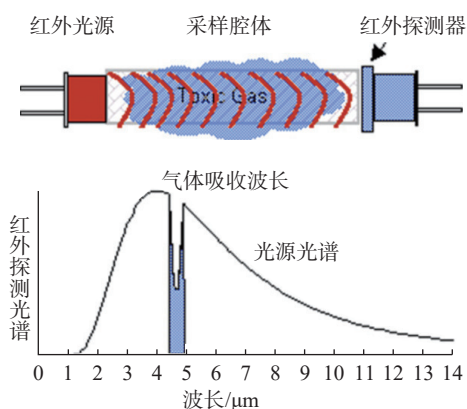


图 1 NDIR 检测原理图<sup>[13]</sup>  
Fig.1 Schematic diagram of NDIR detection

### 1.2 氮氧化物 (NO<sub>x</sub>)

氮氧化物也是汽车尾气中的主要有害物质之一, 在汽车发动机气缸中氮与氧通过化学反应便会形成氮氧化物<sup>[14]</sup>。氮氧化物对人体的危害是多方面的, 其属于刺激性有毒物质, 不仅会对人的眼、鼻、喉产生一定的刺激性作用, 而且还容易引发肺炎等疾病, 同时还是导致非细胞癌变的主要因素之一<sup>[11]</sup>。

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)检测以化学发光法原理为主, 如图 2 所示, 一氧化氮(NO)与臭氧(O<sub>3</sub>)发生化学反应时, 产生激发态的二氧化氮分子(NO<sub>2</sub>), 激发态的二氧化氮分子回到基态时发出光。发出的强光与一氧化氮的浓度成正比关系。采用检测发光强度进行一氧化氮浓度的检测<sup>[15]</sup>。化学反应式为: NO+O<sub>3</sub>→NO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+hν(hν 为发射光)。当样气中有二氧化氮气体时, 样品气先通过仪器固有的转换器, 将二氧化氮转换成一氧化氮(NO)后, 再与臭氧(O<sub>3</sub>)发生上述化学发光反应。检测出的氮氧化物(NO+NO<sub>2</sub>)总量

(NO<sub>x</sub>)与一氧化氮的差等于二氧化氮(即 NO<sub>x</sub>-NO=NO<sub>2</sub>)气体的含量<sup>[16]</sup>。

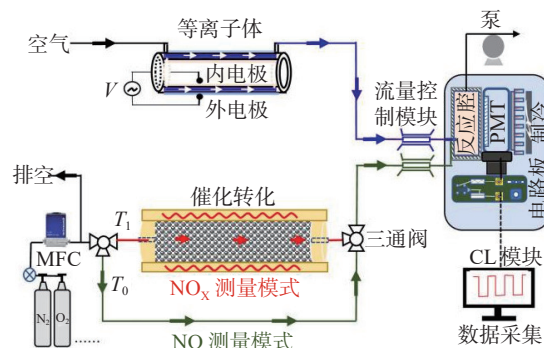


图 2 氮氧化物测量系统示意图<sup>[17]</sup>  
Fig.2 Schematic diagram of NO<sub>x</sub> measurement system

### 1.3 氧化亚氮 (N<sub>2</sub>O)

氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)对人体呼吸道粘膜具有刺激作用<sup>[18]</sup>, 是一种温室气体, 加剧全球变暖, 导致臭氧层破坏, 引起臭氧空洞, 使人类和其它生物暴露在太阳紫外线的辐射下, 对人体皮肤、眼睛、免疫系统造成损害<sup>[19]</sup>。

氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)常采用电子捕获-气相色谱法(ECD-GC), 如图 3 所示, 将氢化有机分子自由释放的电子接收到电离介质放射源或电场中, 然后跟踪分子形成电离尘埃, 产生电子捕获效应, 再与气相色谱检测相结合<sup>[20]</sup>, 有时也采用 NDIR。

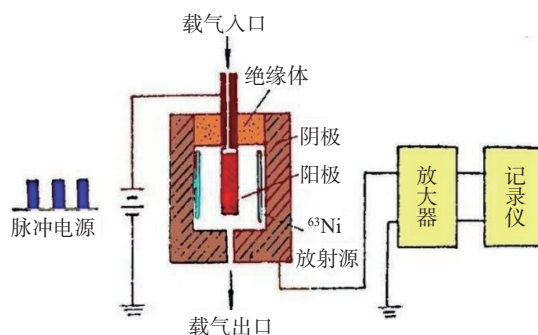


图 3 ECD 结构示意图<sup>[21]</sup>  
Fig.3 ECD structure diagram

### 1.4 非甲烷碳氢化合物 (NMHC)

非甲烷碳氢化合物(NMHC)与氮氧化物在紫外线作用下反应生成臭氧, 可导致大气光化学烟雾事件发生, 危害人类健康和植物生长<sup>[22-24]</sup>。非甲烷碳氢化合物参与大气中二次气溶胶形成, 形成的二次气溶胶多为细颗粒, 不易沉降, 能较长时间滞留于大气中, 对光线散射力较强, 从而显著降低大气能



见度<sup>[25]</sup>。目前国内大部分城市大气环境已呈现区域性霾污染、臭氧及酸雨等三大复合型污染特点,而非甲烷总烃是极重要助推剂之一<sup>[26-28]</sup>。

非甲烷碳氢化合物(NMHC)检测原理为氢火焰离子化检测器(FID):非甲烷碳氢化合物以氢气和除烃空气燃烧生成的火焰为能源。当非甲烷烃进入火焰时,在高温下产生化学电离,电离产生比基流高几个数量级的离子,在高压电场的定向作用下形成离子流。微弱的离子流经过高阻放大,得到与进入火焰的非甲烷烃含量成正比的电信号,根据信号的大小对非甲烷烃进行定量分析<sup>[29-31]</sup>,结构原理如图4所示。总碳氢化合物(THC)的检测方法大多以FID或者NDIR为主。

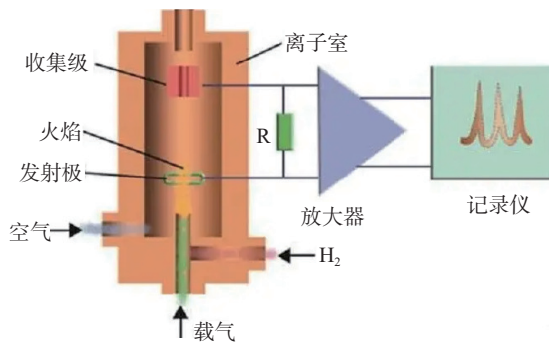


图4 FID结构示意图<sup>[32]</sup>  
Fig.4 FID structure diagram

依据上述各组分汽车尾气检测原理,许多公司研发了相应的监测设备,其中日本HORIBA和德国AVL公司研发的汽车尾气排放检测设备以其高精度、高稳定性在世界范围内应用较多。汽车尾气排放各组分成熟的检测方法,为检测仪器设备的有效溯源提供可能性。

### 1.5 粒子数 (PN)

PN(Praticle number)是指汽车尾气中直径小于2.5微米的颗粒物数量,这些颗粒物主要来源于燃油燃烧产生的烟尘和道路扬尘,其中含有大量的有害物质,如重金属、多环芳烃等,可进入人体呼吸系统引发呼吸疾病;降低大气能见度,加剧雾霾现象;通过沉降作用对影响土质和植被生长<sup>[33]</sup>。

颗粒粒子数的主要测量方法是利用凝结核粒子计数器(CPC)进行检测,如图5所示。当气溶胶通过饱和腔和冷凝腔体时,由于工作液过饱和蒸汽在颗粒表面的凝结,颗粒粒径会相应增大,当其以一定的流速流经激光检测区域时,通过测量单位时间内颗粒散射光信号,计算得到气溶胶中的颗粒数量

浓度<sup>[34]</sup>。

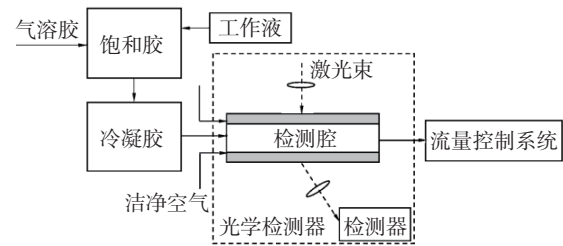


图5 CPC结构示意图<sup>[34]</sup>  
Fig.5 CPC structure diagram

### 1.6 颗粒物 (PM)

颗粒物(PM)指空气中悬浮的微小颗粒通常包括细颗粒物PM<sub>2.5</sub>(空气动力学直径≤2.5 μm)和可吸入颗粒物PM<sub>10</sub>(空气动力学直径≤10 μm)两个尺寸范围。颗粒物对人体健康的影响包括导致呼吸不适及呼吸系统症状,例如气促、咳嗽等,加重已有的呼吸系统疾病损害肺部组织。颗粒物的直径越小进入呼吸道的部位越深。主要检测方法有重量法<sup>[35]</sup>、振荡天平法、β射线法<sup>[36]</sup>和光散射法。重量法是分别通过具有一定切割特性的采样器,以恒速抽取定量体积气体使环境中PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>被截留在已知质量的滤膜上,根据采样前后滤膜的重量差和采样体积,计算出PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>浓度<sup>[35]</sup>;β射线法原理是:样品空气通过切割器以恒定的流量经过进样管,颗粒物截留在滤带上。β射线通过滤带时,能量发生衰减,通过对衰减量的测定计算出颗粒物的质量<sup>[36]</sup>。

## 2 我国的汽车尾气检测质量控制和溯源

### 2.1 国五与国六标准的排放区别

2013年9月17日,环保部发布《轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第五阶段)》。2018年1月1日起,全国机动车将全面实施国五排放标准。2016年12月颁布了中国第六阶段标准《轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段)》(GB 18352.6-2016),据《重型柴油车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段)》(GB17691-2018)显示,国六标准分阶段、分车型进行全面实施。国六标准分为A、B两个阶段,其中国六A在2019年7月1日首先对燃气车辆实施,直至2021年7月1日逐步对所有车型实施。国六B标准在2021年1月1日至2023年7月1日对所有车型实施。国6A被称为国5和国6B的过渡阶段,国6B的排放标准更加严格,对排放数值有着更高的要求。

I 型试验中国五和国六 A、B 标准限值具体要求如表 1 所示。

表 1 国五和国六 A、B 的具体要求<sup>[37-38]</sup>  
Tab.1 Requirements of China V and China VI A/B standards

污染物	国五	国六A	国六B
CO	1000 mg/km	700 mg/km	500 mg/km
THC	100 mg/km	100 mg/km	50 mg/km
NMHC	68 mg/km	68 mg/km	35 mg/km
NOx	60 mg/km	60 mg/km	35 mg/km
N <sub>2</sub> O	/	20 mg/km	20 mg/km
PM	4.5 mg/km	4.5 mg/km	3.0 mg/km
PN	/	6.0×10 <sup>11</sup> /km	6.0×10 <sup>11</sup> /km

国六 A 与国五相比,最大的区别就一氧化碳 1000 mg/km 下降为 700 mg/km。国六 b 的 CO、NMHC、THC 限值比国五严格了 50%; NOx 限值严格了 41.7%; PM 限值严格了 33.3%; 其中国五仅对 GDI(缸内直喷式发动机)进行了限值,国六该值对所有 PI(点燃式发动机)都进行了限值,并新增了 N<sub>2</sub>O 和 PN 的检测项目<sup>[38]</sup>。而其他排放限值则和国五标准相同。

## 2.2 我国应对国六标准溯源的现有技术和能力水平

### 2.2.1 汽车尾气排放气体标准物质研制

在汽车尾气排放监测和溯源方面,中国计量科

学研究院已经研发和正在研发系列标准物质和标准设备,对测量数据进行质量控制。如针对气态污染物一氧化碳、氧化物、氧化亚氮、总碳氢、非甲烷总烃已经研发了国家一级标准物质,并多次参加国际比对,在历次比对中均取得良好的等效度,可保证气态污染物测量结果的溯源性和可靠性。研究完成的 N<sub>2</sub>O 和 NOx 系列气体标准物质,已经成功获批国家一级标准物质(其中 N<sub>2</sub>O 气体 GBW08150 ~ GBW080157 八种、NO+N<sub>2</sub>O 气体 GBW09404 一种、NO 气体 GBW08805, GBW08200 等多种)。如表 2 所示,共有 11 个国家计量单位参与 NO 气体参加国际比对,在国际等效度和国际校准和测量能力(CMC) 0~200×10<sup>-6</sup> mol/mol 范围内可对国六标准的尾气检测仪的测量性能进行评价。校准点为 70 μmol/mol 时,中国计量科学研究院(NIM)的比对偏差  $D_i$  值 -0.005 μmol/mol,其不确定度为 0.372 μmol/mol。是所有参比实验室中,比对偏差最小的,充分体现了我国 NO 气体标准物质制备能力已经达到国际领先水平。

如表 3 所示,共有 14 个国家计量单位参与 NO<sub>2</sub> 国际比对,每个国家均提供两个样品,中国计量科学研究院(NIM)提供的两个样品比对偏差  $D_i$  分别是 0.023 μmol/mol、0.050 μmol/mol,是所有参与比对的 国家中偏差最小的,取得了最优等效度。

表 2 NO 气体国际比对结果(单位: μmol/mol)

Tab.2 International comparison results for NO gas (unit: μmol/mol)

NMI	Submitted or interpolated value		Reference value		Degree of equivalence	
	$x_i$	$u(x_i)$	$x_{R,i}$	$u(x_{R,i})$	$D_i$	$u(D_i)$
BFKH	70.050	0.240	70.620	0.123	-0.570	0.539
CERI	68.760	0.110	68.771	0.144	-0.011	0.362
GUM	71.100	0.550	69.758	0.089	1.315	1.114
KRISS	70.085	0.161	69.864	0.069	0.221	0.350
LNE	69.990	0.080	70.020	0.070	-0.030	0.213
NIM	69.900	0.175	69.905	0.064	-0.005	0.372
NMIA	69.980	0.155	69.953	0.052	0.027	0.327
NMISA	70.090	0.105	69.930	0.066	0.160	0.249
NPL	69.863*	0.087	70.007	0.062	-0.144	0.214
VSL	70.050	0.105	70.094	0.087	-0.044	0.272
NNIST	70.401*	0.176	70.354	0.076	0.047	0.383

自 1994 年以来,我国共参与气体国际比对有 50 项,如表 4 所示,分别在 1994 年、1998 年、2008 年、2012 年多次参加一氧化碳(CO)的国际比对;在 1995 年、2006 年、2017 年参加 NO 的国际比对;在 2009 年和 2017 年参加 NO<sub>2</sub> 国际比对;在 2008 年、

2009 年、2017 年等,参加氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)的国际比对,其中 N<sub>2</sub>O 是国六中新增明确提出限值要求的组分。国际气体比对充分展现了我国先进的气体计制备能力,为汽车尾气计量溯源提供可靠稳定的标准。目前,我国获得国际公认的气体测量和校准能

力(CMC)有 222 项。

表 3 NO<sub>2</sub> 国际比对结果

Tab.3 International comparison results for NO<sub>2</sub>

NMI	Cylinder	$D_{fi}$ (μmol/mol)	$u(D_{fi})$ (μmol/mol)
CERI	CPB25961	0.091	0.214
CERI	CP18969	0.058	0.221
GUM	No D298386_1	0.169	0.404
GUM	No D298387_1	0.141	0.503
INRIM	P27787/D247449	0.631	0.185
INRIM	D247448	0.643	0.151
KRISS	D596920	0.689	0.309
KRISS	D596882	0.780	0.309
LNE	1 191	0.202	0.333
LNE	11 183	0.199	0.284
METAS	10918	-0.120	0.346
METAS	10919	-0.145	0.357
NIM	L62804125	0.023	0.133
NIM	L62804135	0.050	0.116
NMIA	MK0806	0.396	0.233
NMIA	MK0807	0.541	0.372
NMISA	D626618	0.422	0.151
NMISA	D626554	0.402	0.147
NPL	2 448	-	-
NPL	S357	-	-
SMU	MY9742	0.388	0.233
SMU	MY9728	0.748	0.347
UME	PSM499791	0.752	0.161
UME	PSM499783	0.843	0.175
VNIIM	614 632	0.500	0.248
VNIIM	5 603 778	0.255	0.262
VSL	VSL105804	0.125	0.199
VSL	VSL105806	0.103	0.208

表 4 参与气体国际比对项目

Tab.4 Participated gas international comparison projects

No.	Title	Analyte	Time
1	CCQM-k1a	CO in N <sub>2</sub>	1994
2	CCQM-k1b	CO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	1994
3	CCQM-k1c	NO in N <sub>2</sub>	1995
4	CCQM-k1d	SO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	1996
5	CCQM-k1e	Natural gas I	1997
6	CCQM-k1f	Natural gas II	1997
7	CCQM-k1g	Natural gas III	1997
8	CCQM-k3	CO、CO <sub>2</sub> 、C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> in N <sub>2</sub>	1998
9	CCQM-k4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH in Air	1999
10	CCQM-k16a	Natural gas IV	2001
11	CCQM-k16b	Natural gas V	2001
12	CCQM-P71	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> in N <sub>2</sub>	2003
13	CCQM-P51	SF <sub>6</sub> 、CF <sub>4</sub> in N <sub>2</sub>	2004
14	CCQM-k23a	Natural gas	2004
15	CCQM-k23c	Natural gas	2004

续表 4

No.	Title	Analyte	Time
16	CCQM-k23b	Natural gas	2005
17	CCQM-k41	H <sub>2</sub> S in N <sub>2</sub>	2005
18	APMP.QM-k1.d	SO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	2006
19	APMP.QM-k4.1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH in N <sub>2</sub>	2006
20	APMP.QM-k1.c	NO in N <sub>2</sub>	2006
21	CCQM-k52	CO <sub>2</sub> in Air	2007
22	BIPM.QM-k1	O <sub>3</sub>	2007
23	CCQM-k51	CO in N <sub>2</sub>	2008
24	CCQM-k68	N <sub>2</sub> O in Air	2008
25	CCQM-k71	Stack gas	2008
26	CCQM-k66	Purity of CH <sub>4</sub>	2009
27	CCQM-K74	NO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	2009
28	CCQM-K77	Refinery gas	2010
29	CCQM-K76	SO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	2010
30	APMP.QM-k41	H <sub>2</sub> S in N <sub>2</sub>	2010
31	APMP.QM-K53	O <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	2011
32	CCQM-K93	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH in N <sub>2</sub>	2011
33	CCQM-K94	DMS in N <sub>2</sub>	2012
34	CCQM-K84	CO in Air	2012
35	CCQM-K101*	Trace O <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	2013
36	CCQM-K82	CH <sub>4</sub> in Air	2013
37	CCQM-K113	Nobel gas	2014
38	BIPM.QM-K1	O <sub>3</sub>	2014
39	APMP.QM-K111	Propane in N <sub>2</sub>	2015
40	APMP.QM-K46	NH <sub>4</sub> in N <sub>2</sub>	2015
41	CCQM-K116	H <sub>2</sub> O in N <sub>2</sub>	2016
42	CCQM-K90	CH <sub>2</sub> O in N <sub>2</sub>	2016
43	CCQM-K120	CO <sub>2</sub> in air	2016
44	CCQM-K137	NO in N <sub>2</sub>	2017
45	APMP.QM-S12	BTEX in N <sub>2</sub>	2017
46	APMP.QM-S13*	N <sub>2</sub> O in N <sub>2</sub>	2017
47	CCQM K-74	NO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	2017
48	CCQM-K117	NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	2018
49	CCQM-K118	Natural gas	2018
50	APMP.QM-S14	HAPs in N <sub>2</sub>	2018

其他国家有关计量单位,如美国 NIST、英国 NPL、德国 PTB、日本 NIMJ、荷兰 VSL 等,都研发了汽车尾气检测的气体标准物质,并参加了国际比对。国家间的气体标准物质的比对,保障了气体量值的可靠性,为尾气检测仪的检测提供溯源标准。

### 2.2.2 汽车尾气排放计量标准的建立

在汽车尾气排放监测和溯源领域,许多国家都制订了相关的标准和政策,研发相关的监测技术和质量控制技术。

针对国六实施的排放污染物气体成分的检测,依据 JJG 688-2017《汽车排放气体测试仪检定规

程》，全国各省计量技术部门建立了相应的汽车排放气体测试的计量标准装置，在全国范围内开展汽车尾气排放污染物量值的传递。

针对 PN 分析中核心测量部件凝结核粒子计数器(CPC)的校准需求，中国计量科学研究院于 2017 年建立“凝结核粒子计数器的国家计量标准(2017 国量标计证字第 321 号)”。通过起草 JJF 1562-2016《凝结核粒子计数器校准规范》、JJF 1864-2020《气溶胶粒径谱仪校准规范》等校准规范，建立了我国气溶胶中颗粒数量浓度的量值溯源链<sup>[39]</sup>，使得其测量结果可溯源至 SI 单位，为凝结核粒子计数器、尘埃粒子计数器等仪器提供可靠的量值溯源保证。

目前这些计量标准已应用于汽车尾气排放检测中，并取得良好的监测效果。为了加强计量管理工作，提高行政许可效能，围绕专项计量管理监督的需求，根据各项监管活动的技术和特点，制定了有关计量管理技术规范。计量标准考核是国家主管部门对计量标准测量能力的评定和开展量值传递资格的确认。为了加强计量标准的管理，规范计量标准的考核工作制定了 JJF 1033-2023《计量标准考核规范》，国家对计量标准实行考核制度，纳入行政许可的管理范围，有利于保障国家单位制的统一和量值的准确可靠，为计量行政部门依法实施计量监督提供技术保证。

### 2.2.3 汽车检测中心的成立

气体标准物质制备和计量标准的建立为汽车尾气检测仪提供溯源标准，而计量体系的完善离不开汽车检测实验室的量值传递，汽车尾气检测装置对各种汽车尾气排放污染物进行检测。为了提高我国汽车尾气排放监管能力，以及为尾气检测提供有效的技术手段，我国已建立多个汽车检测中心，但能满足国六检测性能指标的实验室不多，全国不超过 10 家，主要有北京汽车检测中心、长春汽车检测中心、广东汽车检测中心、天津汽车检测中心、重庆汽车检测中心、襄樊汽车检测中心、上海汽车检测中心、南京汽车检测中心，以国家级研究机构和国企为主。还有一些大型汽车生产企业，他们自己内部也做相应的质量检测和控制而搭建的相关实验室。各地计量院所为实验室的建设提供了有效的计量技术支持，为尾气监测提供有力的技术保障。

目前各大检测实验室，尤其是满足国六汽车尾气排放检测实验室的仪器设备以精密仪器为主，集成化为大型系统设备，其中包括采样的前处理系

统、标气校验系统、汽车尾气分析系统、数据采集储存和上传云处理系统等。其中的精密检测仪器基本采用的是进口设备，如日本 HORIBA，德国 AVL 等国际品牌<sup>[12]</sup>。这些精密进口设备在投入实验室使用前，仪器设备的测量准确度和性能都经过当地的计量部门或者第三方机构定期检定或者校准，满足性能指标要求方可投入使用，保证了仪器设备示值的准确可靠。针对整车的排放情况，各大检测中心，每 1~2 年都会进行一次循环比对。通过比对，能够考察各检测实验室测量量值的一致程度，考察实验室计量标准的可靠程度以及各检定准确程度能否保持在规定的范围内。

## 3 结论与展望

针对汽车尾气排放监管的需求，中国计量科学研究院已建立相关计量标准，研制了多种气体标准物质，并开展了尾气检测工作，为尾气检测仪校准测试提供了良好的技术服务平台。但仍有技术指标无法满足国六排放标准中部分项目的要求，主要表现在：

1) 2023 年之前，计量标准的颗粒物发生源与国标要求不匹配。国六标准中要求使用炭黑气溶胶作为被测对象，用于模拟发动机排放的颗粒物样品，从而对测量系统的颗粒计数效率、线性等性能进行评价。

2) 计量标准中气溶胶源的粒径单一，无法满足国六标准要求。现有计量标准中通过喷雾发生技术可产生 50 ~ 150 nm 范围的准单分散气溶胶样品，且样品中颗粒的多电荷比例高达 3% ~ 5%。而在国六标准中规定，需在 20 ~ 200 nm 范围内产生多种单分散且带单一电荷的炭黑气溶胶样品以验证其不同粒径段内的颗粒计数效率，如标称粒径分别为 23 nm、30 nm、50 nm、70 nm、100 nm、200 nm 的样品。

3) PN 测量仪为较为复杂的测量系统，其中颗粒浓度衰减系数、挥发性颗粒物去除效率、稀释比等技术性能均会影响仪器最终的测量结果。鉴于上述原因，在国六标准中均明确提出对上述指标的校准要求。

面对上述问题，中国计量科学研究院开展了气溶胶发生器、差分电迁移分离器等技术改造和升级，制订了“移动源排放颗粒物数量分析仪”中国计量科学研究院自编校准方法。目前，基本可满足对 PN 分析仪主要计量参数的校准。为满足气溶胶稀释比的质量控制要求，于 2024 年最新发布了 JJF



## 2066-2023《气溶胶稀释器校准规范》

在欧 6 排放标准中除上述废气及颗粒物 (PM) 等有害元素的浓度上限值规定外,还规定了其他有害元素浓度上限,如一氯二甲酸酯、苯并 [a] 芘等,而国六标准中,并未对这两种排放做出限值要求。目前国内还没有一氯二甲酸酯、苯并 [a] 芘计量溯源能力,需加快研究相关标准物质,搭建计量标准,做好技术储备,以应对国际国内日益更新的测量需求。

2022 年欧盟发布欧洲第七阶段排放标准(欧 7) 的提案,污染物的排放限值将更加严苛,首次提出了电动汽车的排放标准,以及刹车和轮胎颗粒物的排放限值。除了目前管制的污染物外,该提案还将氮限制从卡车和公共汽车扩展到汽车和货车。该提案还对用于卡车和公共汽车的甲醛和一氧化二氮进行了管制。我国国六标准中已经对一氧化二氮的限值做出要求,但尚未提出甲醛排放限值要求。因此,今后我国国家排放标准制定中,欧洲标准中甲醛限值要求值得借鉴。中国计量科学研究院已研制一氧化二氮气体的标准物质,但建立的“汽车排放气体测试仪检定装置”中未涉及一氧化二氮组分,后期可考虑建立相关计量标准,制定相应的检测仪校准规范,完善一氧化二氮的溯源链。同时,我国应积极做好应对欧 7 标准的准备,跟踪国际标准要求,提前布局相关排放限值的计量标准建立,完善的汽车排放尾气溯源体系。为汽车尾气排放监测监管提供更加精准的技术支撑,推动我国的环境友好型经济的高质量发展。

## 参考文献

- [1] 戴忠喜. 论汽车尾气排放的环保 [J]. 科学咨询, 2020(6): 128.
- [2] 公安部. 2023 年上半年全国机动车达 4.26 亿辆 驾驶人达 5.13 亿人 新能源汽车保有量达 1620 万辆 [EB/OL]. <https://www.mps.gov.cn/n2254314/n6409334/c9106375/content.html>.
- [3] 徐睿. 汽车尾气排放污染及控制处理措施探究 [J]. 时代汽车, 2023(19): 16-18.
- [4] 刘沂玲,张新,谌永华. 化学发光法测定混合气体中氮氧化物的影响因素 [J]. 计量技术, 2014(1): 25-27.
- [5] 王泽民. 汽车尾气排放检测技术与治理措施分析 [J]. 时代汽车, 2023(11): 7-9.
- [6] 马虎强. 简述生态环境建设中汽车尾气的治理 [J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(9): 183-185.
- [7] 黄鹏超,熊凤辉. 轻型汽车国五与国六阶段 I 型试验排放标准对比分析 [J]. 装备制造技术, 2020(3): 50-53.
- [8] 生态环境部. 非道路柴油移动机械污染物排放控制技术要求(发布稿): HJ 1014-2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [9] 梁启发. 探讨汽车尾气排放检测 [J]. 中国新技术新产品, 2012(3): 209.
- [10] 余红燕,刘国平. 汽车尾气排放的控制及治理 [J]. 汽车实用技术, 2020, 45(22): 211-213.
- [11] 李英民. 汽车尾气排放检测技术和治理措施探析 [J]. 专用汽车, 2022(8): 83-85.
- [12] 刘顺,张慧丽. 一氧化碳非分散红外法性能指标确定方法的探讨 [J]. 环境保护与循环经济, 2019, 39(2): 74-76.
- [13] 郭安波. 非色散红外气体传感器 - 郭安波的文章 - 知乎 [EB/OL]. <https://zhuanlan.zhihu.com/p/270147333>.
- [14] 苏志庆. 城市汽车尾气排放污染及防治 [J]. 山西化工, 2020, 40(3): 204-205,208.
- [15] 徐慧梁. 化学发光法氮氧化物分析仪关键技术研究 [D]. 广州: 华南师范大学, 2005.
- [16] 吴晨帆. 化学发光法氮氧化物分析仪示值误差测量不确定度评定 [J]. 计量与测试技术, 2016, 43(7): 88-89.
- [17] 张猛,彭志敏,杨乾锁,等. 基于化学发光法的高纯气体中 ppb 量级 NO<sub>x</sub> 浓度测量 [J]. 物理学报, 2022, 71(13): 368-376.
- [18] 杨杨,李明爽,李博. 氧化亚氮的概述及其分析方法研究进展 [J]. 山东化工, 2022, 51(21): 107-109,112.
- [19] 郑欣昱,尚曼霞,苗苗,等. 燃煤锅炉氧化亚氮排放现状与研究分析 [J]. 热力发电, 2023, 52(9): 21-28.
- [20] 孔凡耿. 气相色谱电子捕获技术分析检测葡萄酒及软木塞中 TCA 的研究进展 [J]. 现代食品, 2017(2): 29-30.
- [21] 张奎,林敏. 天然气气相色谱仪检定装置的建立 [J]. 化学分析计量, 2022, 31(4): 83-87.
- [22] 张洲. 中国大气非甲烷碳氢化合物时空分布特征初步研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [23] 王斌. 非甲烷碳氢化合物光化学初始浓度的计算与应用 [D]. 北京: 北京大学, 2010.
- [24] 童梦雪,李勤勤,李源遂,等. 深圳市商业厨房排放非甲烷碳氢化合物污染特征研究 [J]. 环境科学学报, 2021, 41(11): 4406-4414.
- [25] 张俊刚. 北京及其周边地区大气中非甲烷碳氢化合物 (NMHC) 的来源和反应活性研究 [D]. 北京: 中国科学院大气物理研究所, 2009.
- [26] 李倩倩. 潮州市大气中挥发性非甲烷碳氢化合物的特征及来源分析 [D]. 广州: 中山大学, 2010.
- [27] 陶双成,邓顺熙,郝艳召,等. 关中城市群道路移动源气态污染物排放特征 [J]. 中国环境科学, 2019, 39(2): 542-553.
- [28] 修光利,吴应,王芳芳,等. 我国固定源挥发性有机物污染管控的现状与挑战 [J]. 环境科学研究, 2020, 33(9): 2048-2060.
- [29] 王慧杰. 基于 GC-MS/FID 的环境空气挥发性有机物连续监测系统的比对与应用研究 [D]. 保定: 河北大学, 2021.
- [30] 魏安然. 基于 STM32 的氢火焰离子化检测器研究与设计 [D]. 青岛: 山东科技大学, 2018.
- [31] 吴雨翠. 氢火焰离子化检测器电子线路设计 [D]. 西安: 西安电子科技大学, 2015.
- [32] 高少华,邹兵,崔积山,等. 基于氢火焰离子化检测仪响应因子的设备泄漏排放核算 [J]. 化工环保, 2017, 37(6): 707-712.
- [33] 林健. 汽车尾气污染物检测方法的应用研究 [J]. 建材与装饰, 2019(21): 56-57.
- [34] 国家质量监督检验检疫总局. 凝结核粒子计数器校准规范: JJF 1562-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [35] 环境保护部. 环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定 重量法: HJ 618-2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.



- [15] CHENG J H, SUN J, YAO K S, *et al.* A variable selection method based on mutual information and variance inflation factor[J]. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2022, 268: 12065.
- [16] 邵学广, 宁宇, 刘凤霞, 等. 近红外光谱在无机微量成分分析中的应用[J]. *化学学报*, 2012, 70(20): 2109-2114.
- [17] COZZOLINO D, MORÓN A. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy to analyse soil chemical and physical characteristics[J]. *The Journal of Agricultural Science*, 2003, 140(1): 65-71.
- [18] CHODAK M, NIKLIŃska M, BEESE F O. Near-infrared spectroscopy for analysis of chemical and microbiological properties of forest soil organic horizons in a heavy-metal-polluted area[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2007, 44: 171-180.
- [19] HAO Y, LU Y, LI X Y. Study on robust model construction method of multi-batch fruit online sorting by near-infrared spectroscopy[J]. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 280: 121478.
- [20] YI L, LI X L, LI W J, *et al.* Detection of chlorpyrifos and carbendazim residues in the cabbage using visible/near-infrared spectroscopy combined with chemometrics[J]. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 257: 119759.
- [21] VISNUPRIYAN R, FLANAGAN B M, HARPER K J, *et al.* Near infrared spectroscopy combined with chemometrics as tool to monitor starch hydrolysis[J]. *Carbohydrate polymers*, 2024, 324: 121469.
- [22] VEETIL T C P, WOOD B R. A Combined Near-Infrared and Mid-Infrared Spectroscopic Approach for the Detection and Quantification of Glycine in Human Serum[J]. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2022, 22(12): 4528.
- [23] JIANG Z Q, DU Y P, CHENG F, *et al.* A simple multiple linear regression model in near infrared spectroscopy for soluble solids content of pomegranate arils based on stability competitive adaptive re-weighted sampling[J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2021, 29: 140-147.
- [24] YUN Y H, LI H D, DENG B C, *et al.* An overview of variable selection methods in multivariate analysis of near-infrared spectra[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 103: 102-115.
- [25] HOSSEINI E, GHASEMI J B, DARAEI B, *et al.* Near-infrared spectroscopy and machine learning-based classification and calibration methods in detection and measurement of anionic surfactant in milk[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 104: 104170.
- [26] 李轲, 鲁冰, 杜彪, 等. 汽油中乙醇光谱特征谱段的有效选取及应用[J]. *计量科学与技术*, 2022, 66(5): 19-24.
- [27] NICOLAI B M, BEULLENS K, BOBELYN E, *et al.* Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2007, 46(2): 99-118.
- [28] KENNARD R W, STONE L A. Computer aided design of experiments[J]. *Technometrics*, 1969, 11: 137-148.
- [29] LU Z H, LU R T, YU C, *et al.* Nondestructive testing of pear based on fourier near-infrared spectroscopy[J]. *Foods*, 2022, 11(8): 1076.
- [30] CHAN J Y L, LEOW S M H, BEA K T, *et al.* Mitigating the multicollinearity problem and its machine learning approach: A Review[J]. *Mathematics*, 2022, 10(8): 1283.

本文编辑: 霍炜炜

(上接第 62 页)

- [36] 生态环境部. 环境空气中颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)β射线法自动监测技术指南: HJ 1100-2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [37] 环境保护部. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第五阶段): GB 18352.5-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [38] 环境保护部. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国第六阶段): GB 18352.6-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [39] 国家市场监督管理总局. 气溶胶粒径谱仪校准规范: JJF 1864-2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.

本文编辑: 霍炜炜