

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 2215—2025

移动源排放颗粒物数量检测仪 校准规范

Calibration Specification for Particle Number Monitors
of Mobile Source Emission

2025-03-27 发布

2025-09-27 实施

国家市场监督管理总局 发布

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语和计量单位	(1)
4 概述	(2)
5 计量特性	(2)
6 校准条件	(3)
6.1 环境条件	(3)
6.2 测量标准及其他设备	(3)
7 校准项目和校准方法	(4)
7.1 校准前的准备	(4)
7.2 零点	(4)
7.3 流量示值误差	(4)
7.4 颗粒计数效率	(5)
7.5 颗粒计数线性	(6)
7.6 颗粒计数重复性	(7)
7.7 挥发性颗粒物去除效率	(8)
7.8 颗粒物浓度衰减系数	(9)
7.9 响应时间	(10)
8 校准结果表达	(11)
9 复校时间间隔	(12)
附录 A 单分散气溶胶中携带多个电荷的颗粒分数的测量方法	(13)
附录 B 颗粒计数效率校准的不确定度评定示例	(17)
附录 C 校准记录格式	(20)
附录 D 校准证书 (内页) 格式	(23)

引 言

本规范以 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》为基础性系列规范进行制定。

本规范的术语、技术指标和校准方法参照了 JJF 1562—2016《凝结核粒子计数器校准规范》、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）》、GB 17691—2018《重型柴油车污染物排放限值及测量方法（中国第六阶段）》、GB/T 16418—2008《颗粒系统术语》、HJ 1228—2021《国家移动源大气污染物排放标准制订技术导则》和 GB/T 44552—2024《粒度分布的测定、气溶胶颗粒差分电迁移率分析法》中的内容。

本规范为首次发布。

移动源排放颗粒物数量检测仪 校准规范

1 范围

本规范适用于采用凝结核粒子计数法或扩散荷电法原理，测量移动源排放气体中颗粒物浓度的台架式和便携式颗粒物数量检测仪的校准。

对台架式颗粒物数量检测仪的颗粒物浓度校准范围为 $(50 \sim 20\,000)$ 个/cm³。

对便携式颗粒物数量检测仪的颗粒物浓度校准范围为 $(5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7)$ 个/cm³。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1562—2016 凝结核粒子计数器校准规范

GB/T 16418—2008 颗粒系统术语

GB 17691—2018 重型柴油车污染物排放限值及测量方法（中国第六阶段）

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）

GB/T 44552—2024 粒度分布的测定 气溶胶颗粒差分电迁移率分析法

HJ 1228—2021 国家移动源大气污染物排放标准制订技术导则

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 术语和计量单位

3.1 移动源 mobile source

汽车、摩托车、三轮汽车及非道路移动机械、船舶、铁路内燃机车和飞机等以燃料为动力的可移动污染源。

[来源：HJ 1228—2021，3.2，有修改]

3.2 颗粒物数量浓度 particle number concentration

气体单位体积中颗粒物的数量。计量单位为个/cm³ 或个/m³。

[来源：JJF 1562—2016，3.4，有修改]

3.3 颗粒计数效率 particle counting efficiency

测量同一样品时被校准仪器颗粒物数量浓度测量结果与标准仪器结果的比值。

3.4 峰值粒径 mode diameter

在频率分布图中最高点对应的粒径。

[来源：GB/T 16418—2008，2.2.1.10]

计量单位为 nm 或 μm。

4 概述

移动源排放颗粒物数量检测仪（particle number monitors for mobile source emission），以下简称 PN 检测仪，主要用于测量移动源排放气中固态颗粒的数量浓度，分为台架式和便携式两类。PN 检测仪主要包括采样处理系统和测量系统两部分。

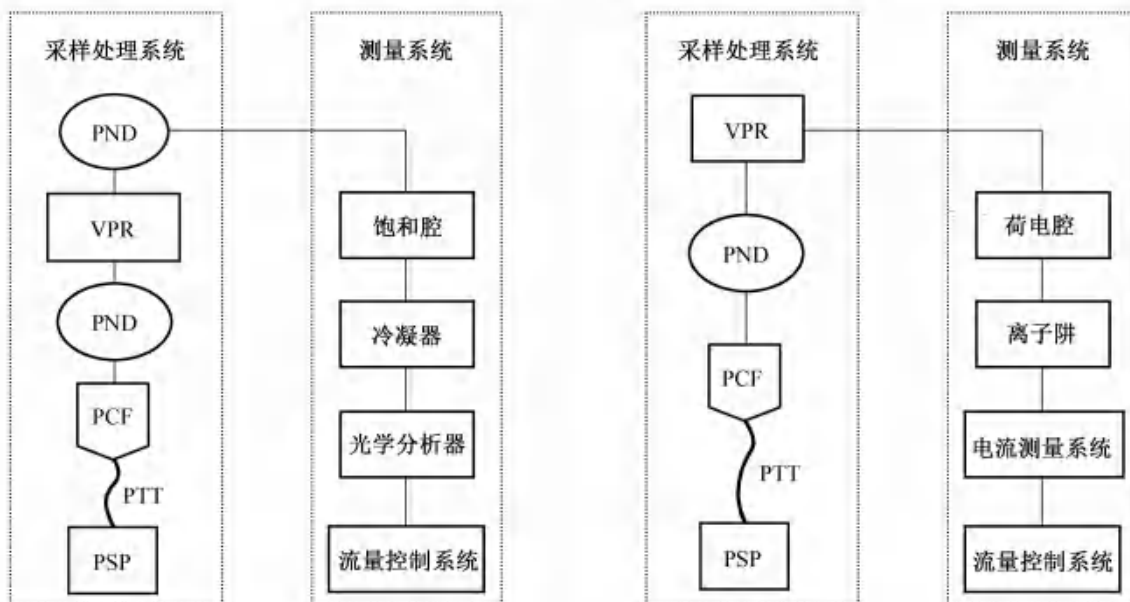
采样处理系统的工作原理为：当被测样品经由 PN 检测仪的取样探头（PSP）和颗粒传输管（PTT）后，大粒径的颗粒物被取样预分级器（PCF）筛除后样品进入稀释器（PND）、挥发性粒子去除器（VPR），得到固体颗粒物样品。

测量系统的原理可分为凝结核粒子计数器法和扩散荷电法。

凝结核粒子计数器法 PN 检测仪主要由饱和腔、冷凝腔、光学分析器及流量控制系统四部分组成。其工作原理为：当固体颗粒物样品通过饱和腔和冷凝腔时，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，当其以一定流速流经光学分析仪器时，通过测量单位时间内颗粒光散射信号，计算得到样品中的颗粒物数量浓度。

扩散荷电法 PN 检测仪主要由荷电腔、离子阱、电流测量系统、流量控制系统等组成，其工作原理为：当固体颗粒物样品进入荷电腔后完成颗粒物的荷电，多余的离子通过离子阱后被去除，带电颗粒物进入电流测量系统，电流测量系统可实现其带电量的测量，通过电流值、设备校准参数及采样流量等参数可反演得到颗粒物的数量浓度。

图 1 给出凝结核粒子计数器法 PN 检测仪和扩散荷电法 PN 检测仪的组成示意图。



(a) 凝结核粒子计数器法 PN 检测仪组成示意图

(b) 扩散荷电原理的 PN 检测仪组成示意图

图 1 PN 检测仪组成示意图

5 计量特性

PN 检测仪的计量特性见表 1。

表 1 PN 检测仪的计量特性

序号	计量性能	性能指标	
		台架式 PN 检测仪	便携式 PN 检测仪
1	零点	≤ 0.2 个/cm ³	$\leq 5\ 000$ 个/cm ³
2	流量示值误差	不超过 $\pm 5\%$	不超过 $\pm 5\%$
3	颗粒计数效率	(23 ± 1) nm; $(50\pm 12)\%$	(23 ± 1) nm; $(40\pm 20)\%$
			(30 ± 1) nm; $(75\pm 45)\%$
		(41 ± 1) nm; $>90\%$	(50 ± 3) nm; $(95\pm 35)\%$
			(70 ± 5) nm; $(100\pm 30)\%$
		(70 ± 5) nm; $(100\pm 10)\%$	(100 ± 5) nm; $(100\pm 30)\%$
(200 ± 10) nm; $(50\sim 200)\%$			
4	颗粒计数线性	≥ 0.97	≥ 0.95
5	计数重复性	$\leq 3\%$	$\leq 3\%$
6	挥发性颗粒物去除效率	$\geq 99\%$	$\geq 99\%$
7	颗粒物浓度衰减系数	30 nm; 0.95~1.3	—
		50 nm; 0.95~1.2	
8	响应时间	≤ 20 s	≤ 12 s

注：以上指标不用于合格性判别，仅供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度： $(20\sim 30)$ °C。

6.1.2 相对湿度： $15\%\sim 80\%$

6.1.3 其他：远离振动、电磁干扰、避免阳光直射。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 标准仪器：法拉第杯气溶胶静电计（FCAE）或凝结核粒子计数器（CPC）。FCAE 在 $(5\ 000\sim 20\ 000)$ 个/cm³ 颗粒物数量浓度范围内对 $(23\sim 200)$ nm 颗粒的计数效率应为 $(100\pm 10)\%$ ，计数效率校准不确定度优于 2.5% ($k=2$)。

CPC 在 $(50\sim 20\ 000)$ 个/cm³ 颗粒物数量浓度范围内对 $(23\sim 200)$ nm 颗粒的计数效率应为 $(100\pm 10)\%$ ，计数效率校准不确定度优于 3% ($k=2$)。

6.2.2 气溶胶发生装置：主要由气溶胶发生器、静电中和器、差分电迁移分级器和干燥器等组成，可产生峰值粒径在 $(23\sim 200)$ nm 的非挥发性气溶胶样品和峰值粒径为 30 nm 的挥发性气溶胶样品（如四十烷等）。差分电迁移分级器在 $(23\sim 200)$ nm 范围内的粒径示值误差不大于 $\pm 10\%$ 。该装置所产生的单分散气溶胶样品中携带 p 个电荷

颗粒百分比经计量校准，不确定度优于 2% ($k=2$)。校准方法参见附录 A。

6.2.3 气溶胶稀释器：稀释比在 (20~500) 倍范围内可调，稀释比的示值误差不超过 $\pm 10\%$ 。

6.2.4 流量计：测量范围 (50~5 000) mL/min，准确度等级不低于 1.5 级。

6.2.5 高效过滤器：对 100 nm 颗粒的过滤效率优于 99.95%。

7 校准项目和校准方法

校准项目可根据被校仪器的预期用途选择使用。对校准规范的偏离，应在校准证书中注明。

7.1 校准前的准备

按照 PN 检测仪使用说明书，待 PN 检测仪预热和稳定后开展校准。

7.2 零点

对于台架式 PN 检测仪，将高效过滤器直接连接到 PN 检测仪的测量系统入口处 (即不与采样处理系统连接)；对于便携式 PN 检测仪，将高效过滤器连接到采样处理系统的入口处，如图 2 所示。

待 PN 检测仪读数稳定后，使用其软件自动记录被校 PN 检测仪在 1 min 内的颗粒物数量浓度测量值，并计算平均值 C_{0i} ，共计 10 次。根据公式 (1) 计算平均值 \bar{C}_0 作为被校 PN 检测仪的零点。

$$\bar{C}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{10} C_{0i}}{10} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

\bar{C}_0 ——被校 PN 检测仪的零点值，个/cm³；

C_{0i} ——被校 PN 检测仪零点的第 i 次测量值，个/cm³，其中， $i=0, 1, \dots, 10$ 。



图 2 零点校准示意图

7.3 流量示值误差

对于台架式 PN 检测仪，将流量计连接到 PN 检测仪的测量系统入口处；对于便携式 PN 检测仪，将流量计连接到 PN 检测仪的入口处，如图 3 所示。读取流量计的 3 次工况流量测量值，并计算其平均值 \bar{Q}_m 。根据公式 (2) 计算被校 PN 检测仪的采样流量误差。

$$\Delta_Q = \frac{Q_s - \bar{Q}_m}{\bar{Q}_m} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

Δ_Q ——被校 PN 检测仪的流量示值误差；

Q_s ——被校 PN 检测仪的流量设定值，L/min；

\overline{Q}_m ——流量计的 3 次测量平均值，L/min。

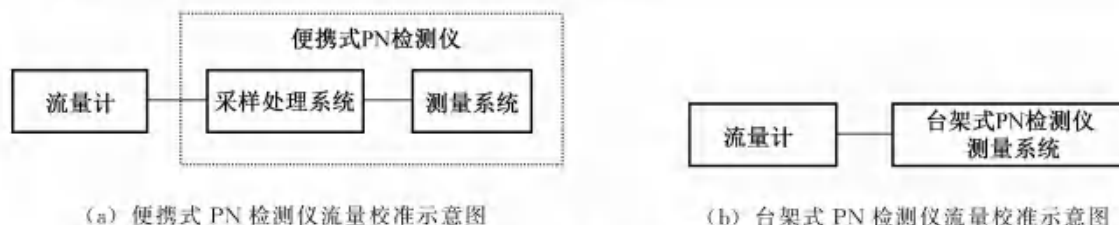


图 3 流量校准示意图

7.4 颗粒计数效率

7.4.1 按照图 4 连接气溶胶发生装置及仪器。将气溶胶分流器的一个出口与标准仪器（FCAE 或 CPC）相连接，而气溶胶分流器的另外一个出口则与被校便携式 PN 检测仪的入口相连接或与被校台架式 PN 检测仪的测量系统入口连接。

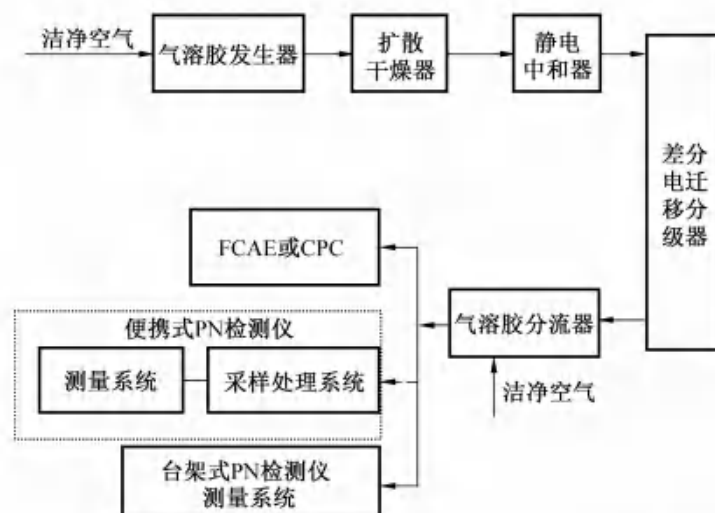


图 4 PN 检测仪的颗粒计数效率校准示意图

7.4.2 开启气溶胶发生器，通过差分电迁移分级器的粒径设定、气溶胶发生流量调节等方式，得到峰值粒径 d 为 (70 ± 5) nm、浓度为 $(6\,000 \sim 20\,000)$ 个/cm³ 的单分散气溶胶颗粒样品。若选用的标准仪器为 FCAE，需按照附录 A 的方法，确认单分散样品中携带 p 个电荷颗粒的分数 φ_p 。

7.4.3 待颗粒物数量浓度稳定后，记录被校 PN 检测仪和标准仪器（FCAE 或 CPC）的 1 min 测量结果，记为 C_P 和 C_F （或 C_C ）。重复上述步骤 5 次，得到 5 次测量结果。将与被校 PN 检测仪和标准仪器相连的气溶胶分流器的出口位置对调，按照上述方法，记录被校 PN 检测仪和标准仪器的 1 min 测量结果，重复测量 5 次，得到 5 次测量结果。计算被校 PN 检测仪和标准仪器的 10 次测量结果平均值，记为 \overline{C}_P 和 \overline{C}_F （或 \overline{C}_C ）。按照公式（3）或公式（4）计算得到被校 PN 检测仪的颗粒计数效率。

$$\eta_{\text{PN}} = \frac{\overline{C}_{\text{PN}}}{\overline{C}_{\text{F}}} \times \eta_{\text{F}} \times \sum_{p=1}^n (\varphi_p \times p) \times 100\% \quad (3)$$

式中：

η_{PN} ——被校 PN 检测仪的颗粒计数效率；

\overline{C}_{PN} ——被校 PN 检测仪的 10 次测量结果平均值，个/cm³；

\overline{C}_{F} ——FCAE 的 10 次测量结果平均值，个/cm³；

η_{F} ——FCAE 的颗粒计数效率，无量纲量，由校准证书给出；

φ_p ——气溶胶颗粒中携带 p 个电荷颗粒的分数，无量纲量；

p ——颗粒所带的正负电荷数，无量纲量，（气溶胶样品峰值粒径 d 分别介于 $d < 70 \text{ nm}$ 、 $70 \text{ nm} \leq d < 100 \text{ nm}$ 、 $100 \text{ nm} \leq d \leq 200 \text{ nm}$ 时， p 分别取 ≤ 2 、 ≤ 3 、 ≤ 5 的正整数）。

$$\eta_{\text{PN}} = \frac{\overline{C}_{\text{PN}} \times \eta_{\text{C}}}{\overline{C}_{\text{C}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

\overline{C}_{C} ——CPC 的 10 次测量结果平均值，个/cm³；

η_{C} ——CPC 的颗粒计数效率，无量纲量，由校准证书给出；

7.4.4 按 7.4.2 的方法，分别发生颗粒物数量浓度为 (5 000~20 000) 个/cm³、峰值粒径 d 为 (23±1) nm、(30±1) nm、(41±1) nm、(50±3) nm、(100±5) nm 和 (200±10) nm 的单分散气溶胶颗粒样品，并重复 7.4.3 中方法，得到不同粒径下的计数效率。

7.5 颗粒计数线性

7.5.1 按照图 5 或图 6 的方式连接气溶胶发生装置及仪器，通过参数调节，可产生峰值粒径为 (50~70) nm 的单分散气溶胶样品，或峰值粒径为 (50~70) nm、粒径分布几何标准偏差 ≤ 1.8 的宽分布气溶胶样品。若选用的标准仪器为 FCAE，需按照附录 A 的方法，确认单分散样品中携带 p 个电荷颗粒的分数 φ_p 。

7.5.2 将气溶胶分流器的一个出口与标准仪器（FCAE 或 CPC）入口直接或通过气溶胶稀释器相连接，而气溶胶分流器的另外一个出口则与被校便携式 PN 检测仪的入口相连接或与被校台架式 PN 检测仪的测量系统入口连接。

7.5.3 对于台架式 PN 检测仪，在其测量系统的单颗粒计数模式范围内或至少在 (50~10 000) 个/cm³ 范围内选取 6 个浓度点，其中在 $\leq 1 000$ 个/cm³ 和 $> 1 000$ 个/cm³ 范围内分别应有 3 个浓度点。对于便携式 PN 检测仪，在其测量范围内或至少在 $(5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7)$ 个/cm³ 范围内均匀选取 6 个浓度点。在每种浓度下，记录被校 PN 检测仪和标准仪器的 1 min 测量结果，共计 10 次，计算 10 次测量结果的平均值。

7.5.4 通过公式 (5) 计算线性。

$$r^2 = \frac{\left[\sum_{i=1}^n (C_{\text{PN}i} - \overline{C}_{\text{PN}})(C_{\text{Si}} - \overline{C}_{\text{S}}) \right]^2}{\sum_{i=1}^n (C_{\text{PN}i} - \overline{C}_{\text{PN}})^2 \times \sum_{i=1}^n (C_{\text{Si}} - \overline{C}_{\text{S}})^2} \quad (5)$$

式中：

r^2 ——被校 PN 检测仪的颗粒计数线性，无量纲量；

$C_{\text{PN}i}$ ——被校 PN 检测仪的颗粒物数量浓度的第 i 次测量数据，个/cm³；

$C_{\text{S}i}$ ——标准仪器的颗粒物数量浓度的第 i 次测量数据，个/cm³；

\overline{C}_{PN} ——被校 PN 检测仪颗粒物数量浓度的 10 次测量的平均值，个/cm³；

\overline{C}_{S} ——标准仪器颗粒物数量浓度的 10 次测量的平均值，个/cm³。

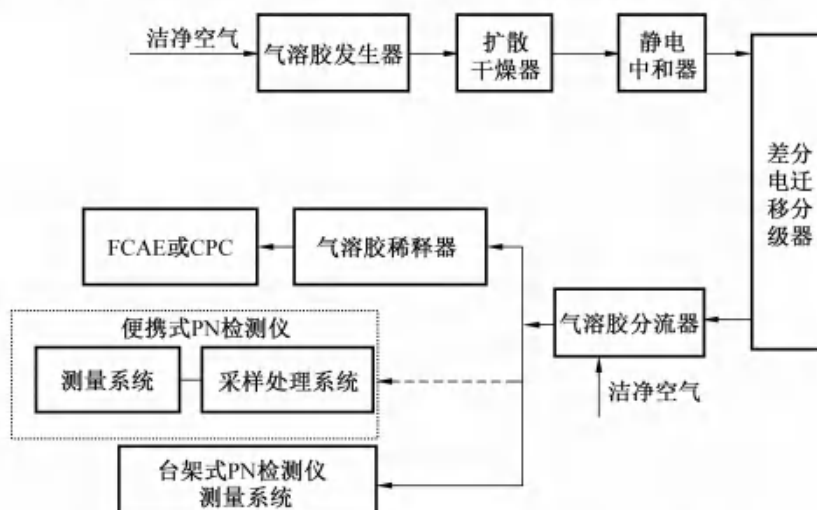


图5 发生单分散气溶胶样品的颗粒计数线性校准示意图

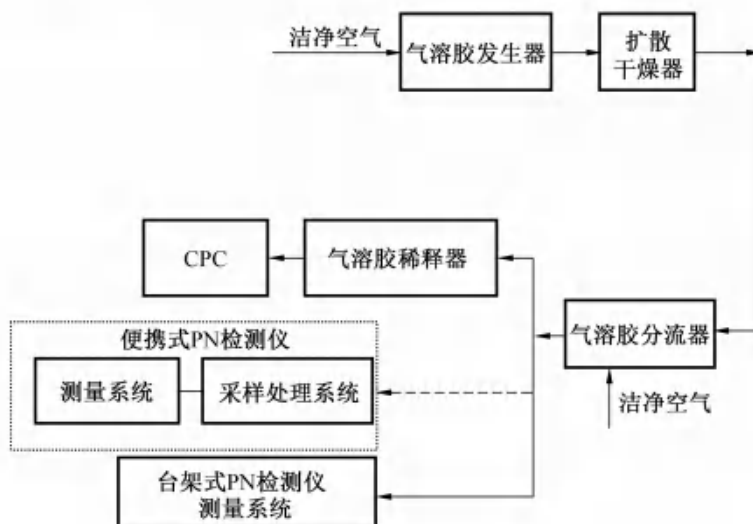


图6 发生多分散气溶胶样品的颗粒计数线性校准示意图

7.6 颗粒计数重复性

7.6.1 按照图5或图6连接校准系统，并按照7.5.1中的方法发生峰值粒径为(50~70) nm的单分散或多分散气溶胶样品。

7.6.2 将气溶胶分流器出口浓度控制在(5 000~20 000)个/cm³范围内，待颗粒物数量浓度稳定后，记录被校PN检测仪1 min的测量值，并计算其测量平均值，记作 C_i 。

重复上述测量 10 次，按公式 (6) 计算得到颗粒计数重复性。

$$\delta_c = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}}{\bar{C}} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

δ_c ——颗粒计数重复性；

\bar{C} ——颗粒物数量浓度 10 次测量平均值，个/cm³；

n ——测量次数， $n=10$ 。

7.7 挥发性颗粒物去除效率

7.7.1 按照图 7 连接气溶胶发生装置及仪器，并将差分电迁移分级器的粒径设定为 30 nm。开启气溶胶发生器，产生挥发性气溶胶样品（如四十烷等），通过调节洁净压缩空气和气溶胶发生器流量，使得差分电迁移分级器出口处的颗粒物数量浓度 $\geq 10\,000$ 个/cm³。

7.7.2 关闭被校 PN 检测仪的稀释功能或将稀释比 f 设定为最小。将被校 PN 检测仪 VPR 温度设定为正常工作状态。

7.7.3 待颗粒物数量浓度稳定后，同时记录标准仪器（FCAE 或 CPC）和被校 PN 检测仪 1 min 的测量平均值，分别记作 C_{1i} 和 C_{2i} 。重复上述测量 3 次，并计算平均值 \bar{C}_1 和 \bar{C}_2 。

7.7.4 按照公式 (7) 计算挥发性颗粒物的去除效率 θ 。

$$\theta = \frac{\bar{C}_1 - \bar{C}_2}{\bar{C}_1} \times 100\% \quad (7)$$

式中：

\bar{C}_1 ——标准仪器对挥发性颗粒物数量浓度的 3 次测量平均值，个/cm³；

\bar{C}_2 ——被校 PN 检测仪对挥发性颗粒物数量浓度的 3 次测量的平均值，个/cm³。

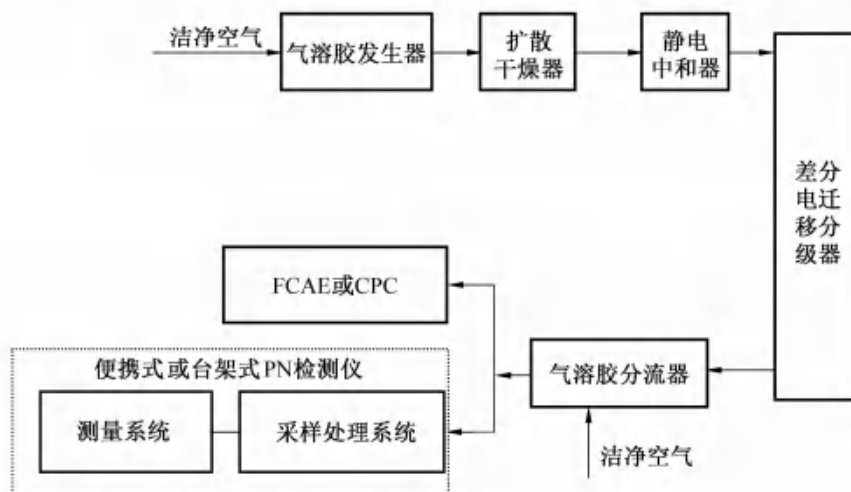


图 7 挥发性颗粒物去除效率校准示意图

7.8 颗粒物浓度衰减系数

7.8.1 按照图 8 连接气溶胶发生装置及仪器，将气溶胶分流器的一个出口与标准仪器（FCAE 或 CPC）入口直接连接。而气溶胶分流器的另外一个出口则与被校 PN 检测仪的采样入口相连接，将 PN 检测仪的 VPR 温度设定为正常工作温度。

7.8.2 将差分电迁移分级器的粒径设定为 30 nm。开启气溶胶发生器，通过调节洁净压缩空气和气溶胶发生器流量等方式，使得差分电迁移分级器出口处的颗粒浓度 $\geq 5\ 000$ 个/cm³。

7.8.3 待颗粒物数量浓度稳定后，记录被校 PN 检测仪和标准仪器 1 min 的颗粒物数量浓度测量值，分别记为 C_{en} 和 C_{sn} 。重复上述测量 3 次，并计算其平均值 $\overline{C_{en}}$ 和 $\overline{C_{sn}}$ 。

7.8.4 将气溶胶分流器的出口直接与被校 PN 检测仪的测量系统入口相连接。重复 7.8.2~7.8.3 的步骤，计算得到被校 PN 检测仪和标准仪器 3 次测量的平均值， $\overline{C_{ex}}$ 和 $\overline{C_{sx}}$ 。按照公式（8）计算颗粒物浓度衰减率。

7.8.5 分别发生粒径为 50 nm 和 100 nm 的颗粒物。重复 7.8.2~7.8.4 步骤。按照公式（8）计算不同粒径的颗粒物浓度衰减率。

$$f(d_i) = \frac{\overline{C_{en}} \times \overline{C_{sx}}}{\overline{C_{ex}} \times \overline{C_{sn}}} \times 100\% \quad (8)$$

式中：

$f(d_i)$ —— 被校 PN 检测仪对粒径为 d_i 的气溶胶样品的颗粒物浓度衰减率， $d_i = 30\text{ nm}, 50\text{ nm}, 100\text{ nm}$ ；

$\overline{C_{en}}$ —— 连接 VPR 采样管时被校 PN 检测仪的颗粒物数量浓度 3 次测量平均值，个/cm³；

$\overline{C_{ex}}$ —— 未连接 VPR 采样管时被校 PN 检测仪的颗粒物数量浓度 3 次测量平均值，个/cm³；

$\overline{C_{sn}}$ —— 连接 VPR 采样管时，标准仪器的颗粒物数量浓度的 3 次测量平均值，个/cm³；

$\overline{C_{sx}}$ —— 未连接 VPR 采样管时，标准仪器的颗粒物数量浓度的 3 次测量平均值，个/cm³。

7.8.6 按照公式（9）计算粒径为 30 nm 和 50 nm 的颗粒物浓度衰减系数

$$k(d_i) = \frac{f(d_i)}{f(d_{100})} \quad (9)$$

式中：

$k(d_i)$ —— 发生粒径为 d_i 颗粒物时的浓度衰减系数；

$f(d_{100})$ —— 发生粒径为 100 nm 颗粒物时的浓度衰减率。

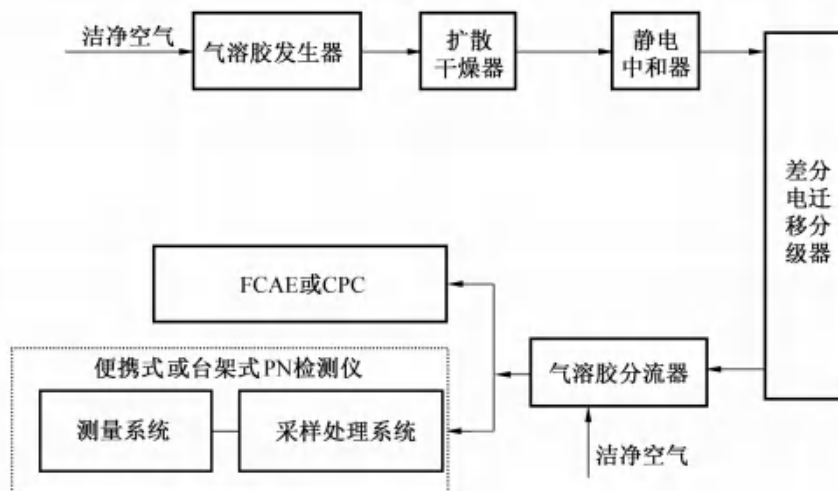


图8 颗粒物浓度衰减系数校准示意图

7.9 响应时间

7.9.1 按照图9连接气溶胶发生装置及仪器。将气溶胶分流器的一个出口与标准仪器(FCAE或CPC)入口直接连接,另外一个出口则通过T形阀与被校PN检测仪的入口相连接。

7.9.2 调节T形阀使得被校仪器气路与高效过滤器连通。开启气溶胶发生器,通过差分电迁移分级器的粒径设定、气溶胶发生流量调节等方式,得到峰值粒径为 (70 ± 5) nm、浓度为 $(10\,000 \sim 20\,000)$ 个/ cm^3 的单分散气溶胶颗粒样品。

7.9.3 待标准仪器的颗粒物数量浓度读数稳定后,调节T形阀使得被校仪器气路与气溶胶分流器连通,并记录起始时间 t_0 。使用PN检测仪软件自动记录被校PN检测仪的颗粒物数量浓度测量结果,直至结果稳定并呈现平台区。

7.9.4 计算颗粒物数量浓度平台区内的平均值,记为 C_t ,从自动记录的数据中找到颗粒物数量浓度为 $0.9C_t$ 时对应的时间 t_1 。

7.9.5 根据公式(10)计算被校PN检测仪的响应时间 Δt 。

$$\Delta t = t_1 - t_0 \quad (10)$$

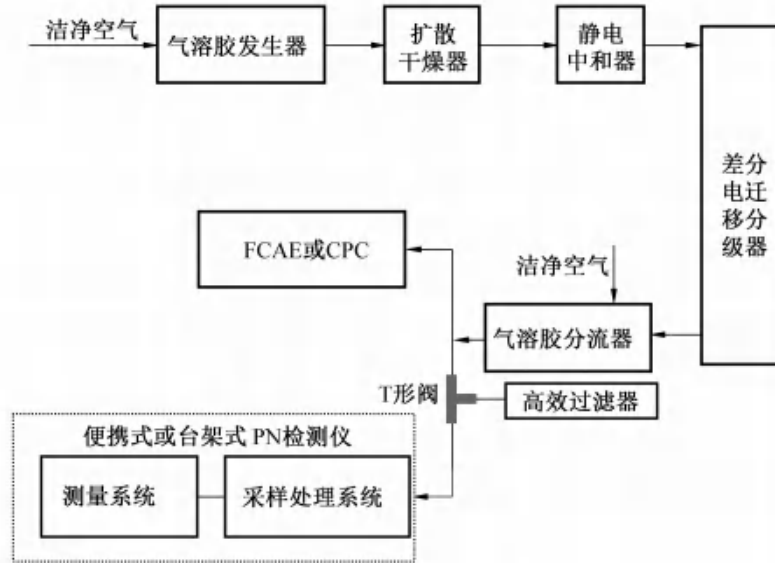


图9 响应时间校准示意图

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点；
- d) 校准证书编号、页码及总页数的标识；
- e) 客户名称和地址；
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；
- g) 校准单位校准专用章；
- h) 校准日期；
- i) 校准所依据的技术规范名称及代号；
- j) 本次校准所用有证标准物质和主要测量设备名称、型号、准确度等级或不确定度或最大允许误差、仪器编号、证书编号及有效期；
- k) 校准时的环境温度、相对湿度；
- l) 校准结果及其测量不确定度；
- m) 对校准规范偏离的说明（若有）；
- n) 复校时间间隔的建议；
- o) 校准证书的校准人、核验人、批准人签名及签发日期；
- p) 校准结果仅对被校仪器本次测量有效的声明；
- q) 未经实验室书面批准，部分复制证书或报告无效的声明。

9 复校时间间隔

仪器的复校时间间隔一般建议为 1 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

单分散气溶胶中携带多个电荷的颗粒分数的测量方法

气溶胶样品进入差分电迁移分级器 (DEMC) 后, 会垂直进入其中的均匀电场 (电场强度为 E_x), 带电颗粒会在电场中以一定的速度移动, 其在电场方向的电迁移率与粒径大小密切相关。因此理论上通过 DEMC 内部电压的设定, 可对气溶胶样品进行筛分进而得到颗粒表面携带单一电荷 ($p=1$) 的单分散的气溶胶样品 (假设峰值直径为 d)。但是, 若原始气溶胶样品的粒径分布较宽, 大粒径 (直径大于 d) 且携带多个电荷 ($p \geq 2$) 的颗粒电迁移率会与直径为 d 且携带单一电荷颗粒的电迁移率一致, 进而从 DEMC 的出口一起流出。携带多个电荷颗粒物的存在会影响法拉第杯气溶胶静电计颗粒物数量浓度的测量结果, 需对携带多个电荷的颗粒分数 φ_p 进行测量和修正。

A.1 颗粒物的荷电概率分布

气溶胶发生器产生的原始气溶胶样品通常带有电荷, 经过基于双极荷电原理的静电中和器后可达到电荷平衡。采用公式 (A.1) 和公式 (A.2) 可计算得到标准状况下 (293.15 K, 101.3 kPa)、粒径 d 在 (20~1 000) nm 范围的颗粒物荷电概率 $f_p(d)$ 。其中, 公式 (A.1) 可计算得到携带 0、1、2 个正负电荷的颗粒物荷电概率, 公式 (A.2) 可计算得携带 ≥ 3 个正负电荷的颗粒物荷电概率。

$$\log[f_p(d)] = \sum_{i=0}^5 a_i(p) \times (\log d)^i \quad (\text{A.1})$$

式中:

$f_p(d)$ —— 颗粒物荷电概率, 无量纲量, $p=0, \pm 1, \pm 2$;

d —— 颗粒直径, nm;

$a_i(p)$ —— 计算系数 (量值见表 A.1), 无量纲量, $i=0, 1, 2, 3, 4, 5$ 。

$$f_p(d) = \frac{e}{\sqrt{4 \pi^2 \epsilon_0 dkT}} \exp \frac{- \left[p - \frac{2\pi \epsilon_0 dkT}{e^2} \cdot \ln \left(\frac{N_1^+}{N_1^-} \cdot \frac{Z_1^+}{Z_1^-} \right) \right]^2}{2 \frac{2\pi \epsilon_0 dkT}{e^2}} \quad (\text{A.2})$$

式中:

$f_p(d)$ —— 颗粒物荷电概率, 无量纲量, $p \geq 3$ 或 $p \leq -3$;

d —— 颗粒直径, m;

$\frac{Z_1^+}{Z_1^-}$ —— 正负离子电迁移率的比值, 0.875;

$\frac{N_1^+}{N_1^-}$ —— 正负离子数量的比值, 1;

e —— 电子电荷, 1.602×10^{-19} C;

- ϵ_0 ——介电常数, 8.854×10^{-12} F/m;
 k ——玻尔兹曼常量, 1.381×10^{-23} J/K;
 T ——热力学温度, K。

表 A.1 计算系数

i	p				
	-2	-1	0	1	2
0	-26.332 8	-2.319 7	-0.000 3	-2.348 4	-44.475 6
1	35.904 4	0.617 5	-0.101 4	0.604 4	79.377 2
2	-21.460 8	0.620 1	0.307 3	0.480 0	-62.890 0
3	7.086 7	-0.110 5	-0.337 2	0.001 3	26.449 2
4	-1.308 8	-0.126	0.102 3	-0.155 3	-5.748 0
5	0.105 1	0.029 7	-0.010 5	0.032 0	0.504 9

表 A.2 给出了几种不同粒径颗粒经双极荷电静电中和器后的荷电概率计算结果。

表 A.2 经双极荷电静电中和器后几种不同粒径颗粒的 $f_p(d)$ 计算值

d	$f_p(d)$										
	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
23	0	0	0	0.000 4	0.125 3	0.763 1	0.096 3	0.000 2	0	0	0
30	0	0	0	0.001 7	0.157 9	0.702 8	0.120 7	0.001 0	0	0	0
41	0	0	0	0.005 9	0.198 2	0.628 8	0.150 9	0.003 4	0	0	0
50	0	0	0	0.011 4	0.222 9	0.581 4	0.169 6	0.006 6	0	0	0
70	0	0	0.000 5	0.028 0	0.257 9	0.503 2	0.196 5	0.015 8	0.000 2	0	0
100	0	0.000 1	0.003 7	0.056 1	0.279 3	0.425 9	0.213 8	0.031 7	0.001 7	0	0
200	0.000 5	0.005 3	0.034 1	0.121 1	0.264 1	0.299 1	0.204 3	0.071 9	0.015 3	0.001 8	0.000 1

A.2 单分散气溶胶样品中携带多个电荷的颗粒分数 φ_p 的测量

以使用某型号 DEMC (配有 X 射线中和器) 分级得到标称值为 100 nm 的单分散气溶胶样品为例, 说明多电荷颗粒分数的测量方法。

A.2.1 开启气溶胶发生器, 并将 DEMC 的电压设定为 U_1 (743.4 V, 对应粒径 $d_1 = 99.8$ nm)。待系统稳定后, 使用 CPC 测量 DEMC 出口的浓度, 记为 $C_N(d_1)$ 。由表 A.2 可得, 100 nm 的单分散气溶胶样品经双极荷电静电中和器和 DEMC 分级后, 存在表面携带 1、2、3 个正电荷的颗粒物, 因此:

$$C_N(d_1) = \eta_C \times [C_1(U_1) + C_2(U_1) + C_3(U_1)] \quad (\text{A.3})$$

式中：

$C_N(d_1)$ ——DEMC 电压设定为 U_1 后，CPC 测得的颗粒物数量浓度，个/cm³；

η_c ——CPC 的颗粒计数效率，无量纲量，由校准证书给出；

$C_1(U_1)$ 、 $C_2(U_1)$ 、 $C_3(U_1)$ ——DEMC 电压设定为 U_1 后，分别携带 1、2、3 个正电荷的颗粒物数量浓度值，个/cm³。

A.2.2 将 DEMC 的电压设为 $2U_1$ （对应粒径 $d_2 = 146$ nm）。待系统稳定后，用 CPC 测量其出口处的颗粒物数量浓度，记为 $C_N(d_2)$ 。依据 GB/T 44552—2024，此时只存在表面带有单一电荷的颗粒，因此：

$$C_1(d_2) = \frac{C_N(d_2)}{\eta_c} \quad (\text{A.4})$$

将公式 (A.4) 带入公式 (A.5) 后可计算得到 $C_2(U_1)$ 。

$$C_2(U_1) = C_2(d_2) = C_1(d_2) \times \frac{f_2(d_2)}{f_1(d_2)} \quad (\text{A.5})$$

公式 (A.4) 和公式 (A.5) 中：

$C_N(d_2)$ ——DEMC 电压设定为 $2U_1$ 后，CPC 测得的颗粒物数量浓度，个/cm³；

η_c ——CPC 的颗粒计数效率，无量纲量；

$C_1(d_2)$ 、 $C_2(d_2)$ ——粒径为 146 nm、表面分别携带 1，2 个正电荷的单分散气溶胶样品的颗粒物数量浓度值，个/cm³；

$f_1(d_2)$ 、 $f_2(d_2)$ ——粒径为 146 nm、表面带有 1 个，2 个正电荷颗粒的荷电概率，可由公式 (A.1) 计算得到，无量纲量。

A.2.3 将 DEMC 的电压设为 $3U_1$ （对应粒径 $d_3 = 195$ nm）。待系统稳定后，用 CPC 测量其出口处的颗粒物数量浓度，记为 $C_N(d_3)$ 。依据 GB/T 44552—2024，此时只存在表面带有单一电荷的颗粒，因此：

$$C_1(d_3) = \frac{C_N(d_3)}{\eta_c} \quad (\text{A.6})$$

将公式 (A.6) 带入公式 (A.7) 后可计算得到 $C_3(U_1)$ 。

$$C_3(U_1) = C_3(d_3) = C_1(d_3) \times \frac{f_3(d_3)}{f_1(d_3)} \quad (\text{A.7})$$

公式 (A.6) 和公式 (A.7) 中：

$C_N(d_3)$ ——DEMC 电压设定为 $3U_1$ 后，CPC 测得的颗粒物数量浓度值，个/cm³；

η_c ——CPC 的颗粒计数效率，无量纲量，由校准证书给出；

$C_1(d_3)$ 、 $C_3(d_3)$ ——粒径为 195 nm、表面分别携带 1 个和 3 个正电荷的单分散气

溶胶样品的颗粒物数量浓度值，个/cm³；

$f_1(d_3)$ 、 $f_3(d_3)$ ——粒径为 146 nm、表面带有 1 个，3 个正电荷的颗粒分数，可由公式 (A.1) 和公式 (A.3) 计算得到，无量纲量。

A.2.4 将计算得到的 $C_2(U_1)$ 、 $C_3(U_1)$ 代入公式 (A.3) 中，计算得到 $C_1(U_1)$ ，依据公式 (A.8) 可计算得到携带 p 个正电荷的颗粒分数：

$$\varphi_p = \frac{C_p(U_1)}{C_N(d_1)/\eta_c} \times 100\% \quad (\text{A.8})$$

式中：

φ_p ——携带 p 个正电荷的颗粒分数，无量纲量（在此示例中 $p=1, 2, 3$ ）；

$C_N(d_1)$ ——DEMC 电压设定为 U_1 后，CPC 测得的颗粒物数量浓度值，个/cm³；

$C_p(U_1)$ ——DEMC 电压设定为 U_1 后，分别携带 p 个正电荷的颗粒物数量浓度值，个/cm³；

η_c ——CPC 的颗粒计数效率，无量纲量，由校准证书给出。

A.3 φ_p 的校准不确定度分析

A.3.1 校准方法简述及测量模型

由公式 (A.4)、公式 (A.5) 和公式 (A.8) 可以得到公式 (A.9)：

$$\varphi_p = \frac{C_N(d_p)}{C_N(d_1)} \times \frac{f_p(d_p)}{f_1(d_p)} \times 100\% = m \times \frac{C_N(d_p)}{C_N(d_1)} \times 100\% \quad (\text{A.9})$$

式中：

φ_p ——携带 p 个电荷的颗粒分数，无量纲量；

$C_N(d_1)$ ——DEMC 电压设定为 U_1 后，CPC 测得的颗粒物数量浓度，个/cm³；

$C_N(d_p)$ ——DEMC 电压设定为 $p \times U_1$ 后，CPC 测得的颗粒物数量浓度，个/cm³；

m —— $f_p(d_p)/f_1(d_p)$ 比值，无量纲量。

A.3.2 不确定度来源及分析

从公式 (A.9) 和校准过程可以看出，携带 p 个电荷的颗粒分数校准的不确定度来源主要包括：两次 CPC 测量结果的不确定度，因此合成标准不确定度见公式 (A.10)：

$$u_{\text{rel}}(\varphi_p) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2[C_N(d_p)] + u_{\text{rel}}^2[C_N(d_1)]} \quad (\text{A.10})$$

所用 CPC 的重复性校准中，10 次测量的相对标准偏差为 s_r ，因此 $u_{\text{rel}}(\varphi_p)$ 可由公式 (A.11) 计算得到。

$$u_{\text{rel}}(\varphi_p) = \sqrt{\left(\frac{s_r}{\sqrt{10}}\right)^2 + \left(\frac{s_r}{\sqrt{10}}\right)^2} \quad (\text{A.11})$$

附录 B

颗粒计数效率校准的不确定度评定示例

B.1 校准方法简述及测量模型

使用经校准的 FCAE 对某一台架式 PN 检测仪 70 nm 的颗粒计数效率进行校准。按 7.3 进行颗粒计数效率的校准，按公式 (B.1) 计算 PN 检测仪的颗粒计数效率。

$$\eta_{\text{PN}} = \frac{\bar{C}_{\text{PN}}}{\bar{C}_{\text{F}}} \times \eta_{\text{F}} \times \sum_{p=1}^n (\varphi_p \times p) \times 100\% \quad (\text{B.1})$$

式中：

- η_{PN} —— 被校 PN 检测仪的颗粒计数效率；
- \bar{C}_{PN} —— 被校 PN 检测仪的 10 次测量结果平均值，个/cm³；
- \bar{C}_{F} —— FCAE 的 10 次测量结果平均值，个/cm³；
- η_{F} —— FCAE 的颗粒计数效率，无量纲量，由校准证书给出；
- φ_p —— 气溶胶颗粒中携带 p 个电荷颗粒的分数，无量纲量；
- p —— 颗粒所带的电荷数，无量纲量（在此示例中， $p=1, 2, 3$ ）。

B.2 不确定度来源及分析

从公式 (B.1) 可以看出，影响测量结果不确定度的因素主要有：PN 检测仪测量结果、FCAE 测量结果、FCAE 的计数效率、电荷颗粒分数测量。不确定度计算公式可由公式 (B.1) 导出。

$$\begin{aligned} u^2(\eta_{\text{PN}}) = & \left(\frac{\eta_{\text{F}}}{\bar{C}_{\text{F}}} \times \sum_{p=1}^3 \varphi_p p \right)^2 u^2(\bar{C}_{\text{PN}}) + \left(\frac{\bar{C}_{\text{PN}} \times \eta_{\text{F}}}{\bar{C}_{\text{F}}^2} \times \sum_{p=1}^3 \varphi_p p \right)^2 u^2 \\ & (\bar{C}_{\text{F}}) + \left(\frac{\bar{C}_{\text{PN}}}{\bar{C}_{\text{F}}} \times \sum_{p=1}^3 \varphi_p p \right)^2 u^2(\eta_{\text{F}}) + \\ & \left(\frac{\bar{C}_{\text{PN}}}{\bar{C}_{\text{F}}} \eta_{\text{F}} \right)^2 \sum_{p=1}^3 [p^2 \times u^2(\varphi_p)] \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

- 式中： $u(\eta_{\text{PN}})$ —— 计数效率的合成标准不确定度；
- $u(\bar{C}_{\text{PN}})$ —— 被校 PN 检测仪测量结果 \bar{C}_{PN} 引入的不确定度，个/cm³；
- $u(\bar{C}_{\text{F}})$ —— FCAE 测量结果 \bar{C}_{F} 引入的不确定度，个/cm³；
- $u(\eta_{\text{F}})$ —— FCAE 计数效率 η_{F} 引入的不确定度，无量纲量；
- $u(\varphi_p)$ —— 携带 p ($=1, 2, 3$) 个电荷颗粒分数的测量不确定度，无量纲量。

B.3 标准不确定度的评定

B.3.1 被校 PN 检测仪 \bar{C}_{PN} 引入的标准不确定度

根据 7.3，被校 PN 检测仪的测量结果为 2 组 5 次测量的平均值。因此，首先采用

极差法 [见公式 (B.3)] 分别计算得到 2 组测量结果的标准偏差 s_i ，之后采用公式 (B.4) 合并样本标准偏差，计算结果见表 B.1。

$$s_i = \frac{R}{C} = \frac{R}{2.33} \quad (\text{B.3})$$

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1-1) \times s_1^2 + (n_2-1) \times s_2^2}{n_1 + n_2 - k}} = \sqrt{\frac{4 \times s_1^2 + 4 \times s_2^2}{8}} \quad (\text{B.4})$$

表 B.1 颗粒计数测量结果

测量结果		被校 PN 检测仪 个/cm ³	FCAE 个/cm ³
序号	1	9 376	9 438
	2	9 432	9 492
	3	9 318	9 378
	4	9 358	9 456
	5	9 383	9 431
	6	9 401	9 490
	7	9 353	9 473
	8	9 319	9 440
	9	9 402	9 391
	10	9 374	9 485
平均值		9 371.6	9 447.4
前 5 次结果标准偏差 s_1		48.93	48.93
后 5 次结果标准偏差 s_2		35.62	42.49
合并标准偏差 s_p		42.79	45.82

因此，被校 PN 检测仪测量结果引入的标准不确定度为 $u(\bar{C}_p) = \frac{42.79 \text{ 个/cm}^3}{\sqrt{10}} =$

13.6 个/cm³。

B.3.2 FCAE 测量结果 \bar{C}_F 引入的不确定度

FCAE 的测量结果为 2 组 5 次测量的平均值。因此，首先采用极差法 [见公式 (B.3)] 分别计算得到 2 组测量结果的标准偏差 s_i ，之后采用公式 (B.4) 合并样本标准偏差，计算结果见表 B.1。

因此，FCAE 测量结果引入的标准不确定度为 $u(\bar{C}_F) = \frac{45.82 \text{ 个/cm}^3}{\sqrt{10}} =$

14.5 个/cm³。

B.3.3 FCAE 的计数效率 η_s 引入的不确定度

所用 FCAE 在 (5 000~60 000) 个/cm³ 范围的颗粒计数效率 η_s 为 98.5%，相对不确定度为 2% ($k=2$)。因此，参考 FCAE 计数效率 η_s 引入的不确定度 $u(\eta_F) = 0.985\%$ 。

B.3.4 荷电颗粒分数测量引入的不确定度

由表 A.2 可得，70 nm 的单分散气溶胶样品经双极荷电静电中和器和某 DEMC 分级后，存在表面携带 1、2、3 个正电荷的颗粒物，因此按照附录 A 中的方法，计算得到 φ_1 、 φ_2 、 φ_3 分别为：95.3%、4.1%、0.6%。

所用 CPC 的重复性校准中，10 次测量的相对标准偏差为 1.3%，因此，依据公式 (A.11) 可计算得到 $u_{\text{rel}}(\varphi_p)$ 和 $u(\varphi_p)$ ，结果参见表 B.2。

表 B.2 荷电颗粒分数测量结果及不确定度

p	1	2	3
φ_p	95.3%	4.1%	0.6%
$u_{\text{rel}}(\varphi_p)$	0.58%	0.58%	0.58%
$u(\varphi_p)$	0.55%	0.023%	0.004%

B.4 合成标准不确定度

由上述结果可得：

$$\sum_{p=1}^n \varphi_p p = 0.953 \times 1 + 0.041 \times 2 + 0.006 \times 3 = 1.053$$

将结果带入公式 (B.2) 中，计算得到合成标准不确定度。

$$\begin{aligned}
 u(\eta_F) = & \left[\left(\frac{0.985}{9\,447.4} \times 1.053 \right)^2 \times 13.6^2 + \left(\frac{9\,371.6 \times 0.985}{-9\,447.4^2} \times 1.053 \right)^2 \times \right. \\
 & 14.5^2 + \left(\frac{9\,371.6}{9\,447.4} \times 1.053 \right)^2 \times 0.985\%^2 + \left(\frac{9\,371.6}{9\,447.4} \times 98.5\% \right)^2 \times \\
 & \left. (1^2 \times 0.55\%^2 + 2^2 \times 0.023\%^2 + 3^2 \times 0.004\%^2) \right]^{\frac{1}{2}} \\
 & \approx 1.2\%
 \end{aligned}$$

B.5 扩展不确定度

取 $k=2$ ，颗粒计数效率的扩展不确定度 $U=2.4\%$ 。

附录 C

校准记录格式

PN 检测仪校准原始记录

校准日期		原始记录编号		证书编号	
校准员		核验员			
仪器型号		制造厂			
仪器编号		委托单位			
委托单位地址					
温度	℃	相对湿度		%	
校准依据					
校准地点					
校准用主要标准及仪器设备	名称	型号	编号	证书编号	有效期至
	法拉第杯气溶胶静电计				
	凝结核粒子计数器				
	气溶胶发生装置				
	气溶胶稀释器				
	皂膜流量计				

校准结果

一、零点

测量值					平均值

二、流量示值误差

CPC 流量设定值	测量值			平均值	示值误差

三、颗粒浓度衰减系数

颗粒粒径	浓度测量值				平均值	$f(d_i)$	$k(d_i)$
30 nm	C_{in}						
	C_{out}						

表 (续)

颗粒粒径	浓度测量值				平均值	$f(d_i)$	$k(d_i)$
50 nm	C_{in}						
	C_{out}						
100 nm	C_{in}						
	C_{out}						

四、颗粒计数效率

颗粒	仪器	测量值					平均值	计数效率	扩展不确定度 ($k=2$)
	被校								
	标准								
	被校								
	标准								
	被校								
	标准								
	被校								
	标准								
	被校								
	标准								

FCAE 计数效率 $\eta_F =$ _____

五、颗粒计数线性

颗粒	仪器	测量值			平均值	线性
	被校					
	标准					
	被校					
	标准					
	被校					
	标准					
	被校					
	标准					
	被校					
	标准					
	被校					
	标准					

六、颗粒计数重复性

测量值					重复性

七、挥发性颗粒物去除效率

颗粒粒径	浓度测量值				平均值	θ
30 nm	C_1					
	C_2					

八、响应时间

t_0	C_1	$0.9C_1$	t_1	Δt

附录 D

校准证书（内页）格式

D.1 校准证书第 2 页式样

证书编号：××××-××××				
校准机构授权说明				
校准所依据的技术文件（代号、名称）				
校准环境条件及地点： 温度： ℃ 地点： 相对湿度： % 其他：振动、电磁干扰、阳光直射等				
校准使用的主要标准器/主要仪器				
名称	测量范围	不确定度/ 准确度等级/ 最大允许误差	证书编号	有效期至

D.2 校准证书第3页式样

证书编号：××××-××××

校准结果

校准项目		校准结果			
零点					
流量示值误差					
颗粒计数效率	粒径 nm	标准仪器 个/cm ³	被校仪器 个/cm ³	颗粒计数效率 %	扩展不确定度 $k=2$
颗粒计数线性					
颗粒计数重复性					
颗粒浓度衰减系数					
挥发性颗粒去除效率					
响应时间					