

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX—202X

移动源排放颗粒物数量检测仪
Calibration Specification for Particle Number
Monitors for Mobile Source Emission

(征求意见稿)

202X-XX-XX发布

202X-XX-XX实施

国家市场监督管理总局 发布

移动源排放颗粒物数量检测仪
Calibration Specification
for Particle Number Monitors
for Mobile Source Emission

JJFXXXX-202X

归口单位：全国法制计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院
中国环境科学研究院

参加起草单位：北京市计量检测技术研究院
中国科学院合肥物质科学研究院
厦门环境保护机动车污染控制技术中心

本规范委托全国法制计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

刘俊杰（中国计量科学研究院）

吉 喆（中国环境科学研究院）

XXX（XXXXXXXXXXXX）

参加起草人：

XXX（XXXXXXXXXXXX）

XXX（XXXXXXXXXXXX）

XXX（XXXXXXXXXXXX）

XXX（XXXXXXXXXXXX）

目 录

引 言	II
1 范围	1
2 引用文件	1
3 术语	1
3.1 移动源	1
3.2 颗粒计数效率	1
3.3 峰值粒径	1
3.4 颗粒物数量浓度	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	4
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	5
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	8
7.7 挥发性颗粒物的去除效率	8
7.8 颗粒物浓度衰减系数	9
8 校准结果表达	10
9 复校时间间隔	11
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	12
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（参考）	20
附录 D 校准证书（内页）格式	23

引 言

本规范以 JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF1001-2011《通用计量术语及定义》为基础性规范进行制订。

在本规范的术语、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》、JJF 1659-2017《PM2.5 质量浓度测量仪校准规范》、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）》、HJ 1014-2020《非道路柴油移动机械污染物排放控制技术要求》和 GB/T 29024.4-2017《粒度分析 单颗粒光学测量法 第4部分：洁净度间光散射尘埃粒子计数器》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

1 范围

本规范适用于凝结核粒子计数或扩散荷电法原理、用于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浓度校准范围为（50~20000）个/cm³；

对便携式颗粒物数量检测仪的颗粒浓度校准范围为（5×10³~1×10⁷）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 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）

HJ 1014-2020 非道路柴油移动机械污染物排放控制技术要求

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

3.1 移动源 mobile source

移动式空气污染源的简称，泛指位置可以移动的污染源。

3.2 颗粒计数效率 particle counting efficiency

测量同一样品时被校准仪器结果与标准仪器结果的比值。

3.3 峰值粒径 mode diameter

在频率分布图中最高点对应的粒径。

3.4 颗粒物数量浓度 particle number concentration

单位气体体积中颗粒物的数量。

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。PN 检测仪按测量方式可分为台架式和便携式 (**Portable Emission Measurement System, PEMS**) 两类。

PN 检测仪主要包括采样处理系统和测量系统两部分。其中,

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**) 切割, 之后切割后样品依次进入稀释器 (**PND1**)、挥发性粒子去除器 (**VPR**) 和稀释器 (**PND2**), 得到固体颗粒物样品。

测量系统按照原理可分为凝结核粒子计数器法和扩散荷电法。凝结核粒子计数法主要由饱和腔、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激光分析区时, 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。扩散荷电法主要由荷电腔、离子阱、电流测量系统等组成, 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。

5 计量特性

仪器的计量特性见表 1, 性能指标供校准时参考。

表1 仪器的计量特性¹

序号	计量性能	性能指标		备注
		指标要求		
1	零点	≤ 0.2 个/cm ³		台架式
		≤ 5000 个/cm ³		便携式
2	流量示值误差	$\pm 5\%$		台架式和便携式
3	颗粒计数效率	(23±2) nm	(50±12) %	台架式
		(41±2) nm	>90%	
		(70±5) nm	(100±10) %	
		便携式	(23±2) nm	(40±20) %
			(30±2) nm	(75±45) %
			(50±5) nm	(95±35) %
			(70±5) nm	(100±30) %
			(100±10) nm	(100±30) %
			(200±10) nm	(50~200) %
4	颗粒计数线性	≥ 0.97		台架式
		≥ 0.95		便携式
5	计数重复性	$\leq 3\%$		台架式和便携式
6	挥发性颗粒物的去除效率	$\geq 99\%$		台架式和便携式
7	颗粒浓度衰减系数	30nm	0.95~1.3	台架式
		50nm	0.95~1.2	

¹注：以上指标不是用于合格性判别，仅供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：(20~30)℃；

6.1.2 相对湿度：15%~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）。其中，

FCAE：在（5000~20000）个/cm³ 颗粒数量浓度范围内对（23~200）nm 颗粒的计数效率应为（100±10）%，计数效率校准不确定度优于 2.5%（ $k=2$ ）。

CPC：在（50~20000）个/cm³ 颗粒数量浓度范围内对（23~200）nm 颗粒的计数效率应为（100±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、差分电迁移分离器和干燥器等组成，可产生峰值粒径在（23~200）nm 的非挥发性气溶胶样品和峰值粒径为 30nm 的挥发性气溶胶样品（如四十烷、金刚砂油）。差分电迁移分离器在（23~200）nm 范围内的粒径示值误差不大于±10%。该装置所产生的单分散气溶胶样品中携带 P 个电荷（ $p=1, 2, \dots, n$ ）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（2~500）倍范围内可调，稀释比的示值误差不超过±10%。

6.2.4 流量计：测量范围（50~5000）mL/min，准确度等级不低于 1.5 级。

6.2.5 高效过滤器：性能满足 H13 要求，即对 100nm 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

按照仪器使用说明书，待仪器预热和稳定后开展校准。

7.2 零点

若被检 PN 检测仪为台架式仪器，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）；若被检 PN 检测仪为便携式仪器，将高效过滤器连接到采样系统的入口处。

待 PN 检测仪读数稳定后，记录被校 PN 检测仪在 1min 的颗粒数量浓度平均值 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。

7.3 流量示值误差

若被检 PN 检测仪为台架式仪器，将流量计连接到 PN 检测仪的测量系统入口处；若被检 PN 检测仪为便携式仪器，将流量计连接到 PN 检测仪的入口处。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；

\bar{Q}_m —流量计的 3 次测量平均值，L/min。

7.4 颗粒计数效率

7.4.1 按照图 1 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 PN 检测仪的入口相连接，若被校 PN 检测仪为台架式，则需将分流器出口与其测量系统的入口直接相连接。

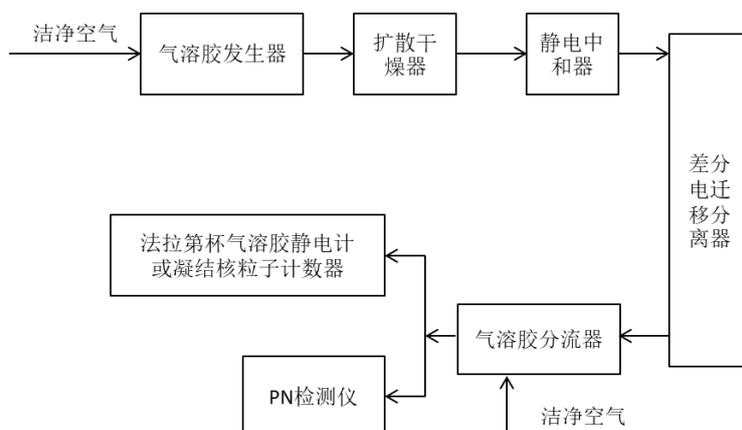


图 1 PN 检测仪的颗粒计数效率校准装置示意图

7.4.2 开启气溶胶发生器，通过差分电迁移分离器的粒径设定、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 $(6000 \sim 20000)$ /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 ($P=1,2,3$) 个电荷颗粒的分数 ϕ_p 。

7.4.3 待颗粒数量浓度稳定后，记录被校 PN 检测仪和标准仪器 (FCAE 或 CPC) 的 1min 测量结果，记为 C_P 和 C_F (或 C_C)。重复上述步骤，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 1min 测量结果，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。

$$\eta_P = \frac{\overline{C_P}}{\overline{C_F}} \times \eta_F \times \sum_{p=1}^3 \phi_p P \times 100\% \quad (3)$$

$$\eta_{CPC} = \frac{\overline{C_P} \times \eta_C}{\overline{C_C}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： η_P —被校 PN 检测仪的颗粒计数效率；

$\overline{C_P}$ —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；

$\overline{C_C}$ —CPC 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；

η_C —CPC 的颗粒计数效率，无量纲量；

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。

7.4.4 依据 7.4.2 中的相应方法，分别发生峰值粒径为 (23 ± 2) nm、 (30 ± 2) nm、 (41 ± 2) nm、 (50 ± 5) nm、 (100 ± 10) nm 和 (200 ± 10) nm、且颗粒数量浓度为 $(5000 \sim 20000)$ 个/cm³ 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 2 或图 3 的方式气溶胶发生装置及仪器，通过参数调节，可产生峰值粒径为 $(50 \sim 70)$ nm 的单分散气溶胶样品，或峰值粒径为 $(50 \sim 70)$ nm、粒径分布几何标准偏差为 1.6 ± 0.2 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 ($P=1,2,\dots,n$) 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 PN 检测仪的入口相连接，若被校 PN 检测仪为台架式，则需将分流器出口与其测量系统的入口直接相连接。

7.5.3 若被校 PN 检测仪为台架式仪器，在其测量系统的单颗粒计数模式范围内或至少在 $(50\sim 10000)$ 个/cm³ 范围内选取 6 个浓度点，其中在 ≤ 1000 个/cm³ 和 > 1000 个/cm³ 范围内分别应有 3 个浓度点。若被校仪器为便携式 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 1min 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。

$$r^2 = \frac{(\sum_{i=1}^n (C_{Pi} - \bar{C}_P)(C_{Si} - \bar{C}_S))^2}{\sum_{i=1}^n (C_{Pi} - \bar{C}_P)^2 \times \sum_{i=1}^n (C_{Si} - \bar{C}_S)^2} \quad (5)$$

式中： r^2 —被校 PN 检测仪的颗粒计数线性，无量纲量；

C_{Pi} —被校 PN 检测仪的颗粒数量浓度的第 i 次测量数据，个/cm³；

C_{Si} —标准仪器的颗粒数量浓度的第 i 次测量数据，个/cm³；

\bar{C}_P —被校 PN 检测仪颗粒数量浓度的 10 次测量的平均值，个/cm³；

\bar{C}_S —标准仪器颗粒数量浓度的 10 次测量的平均值，个/cm³。

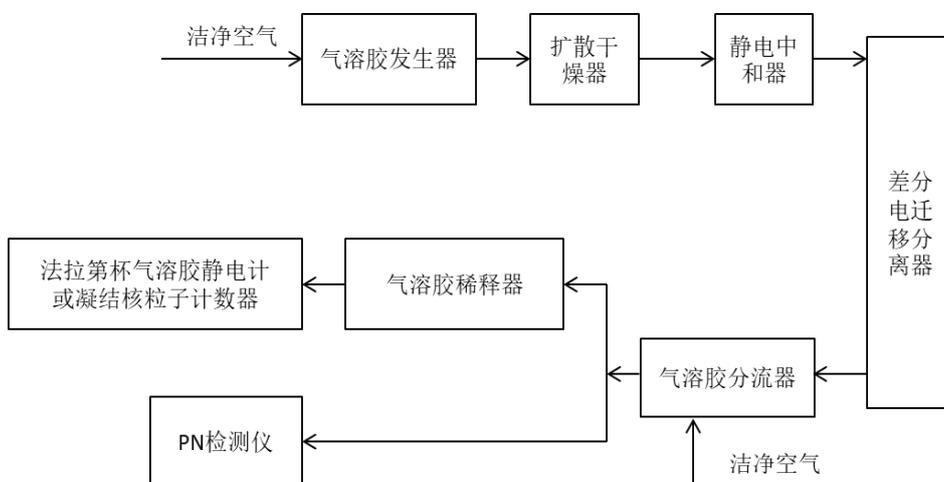


图 2 发生单分散气溶胶样品的颗粒计数线性校准示意图

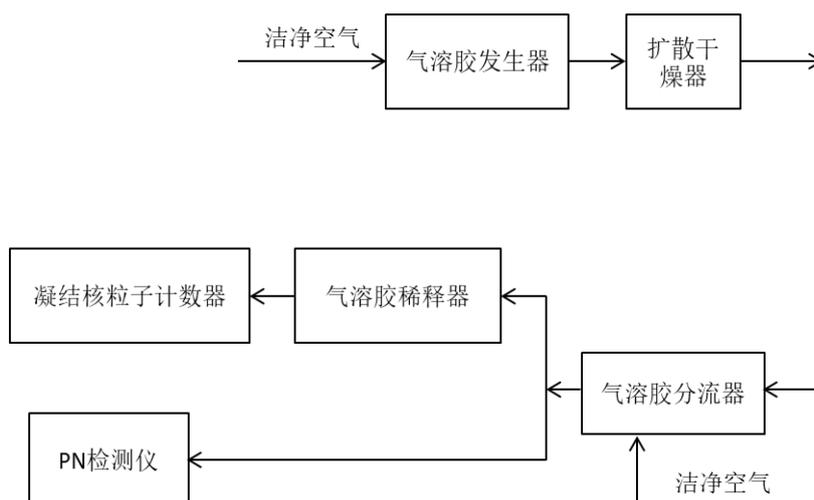


图3 发生宽分布气溶胶样品的颗粒计数线性校准示意图

7.6 颗粒计数重复性

7.6.1 按照 7.4.1 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。气溶胶分流器的一个出口与被校 PN 检测仪的入口相连接，若被校 PN 检测仪为台架式，则需将分流器出口与其测量系统的入口直接相连接。

7.6.2 将气溶胶分流器出口浓度控制在(5000~20000)个/cm³ 范围内，待颗粒数量浓度稳定后，计算仪器 1min 的测量平均值，记作 c_i 。重复上述测量 10 次，按公式 (6) 计算得到颗粒数量浓度测量重复性。

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

式中： \bar{C} —颗粒数量浓度 10 次测量平均值，/cm³；

n —测量次数， $n=10$ 。

7.7 挥发性颗粒物的去除效率

7.7.1 按照图 1 连接气溶胶发生装置及仪器，并将差分电迁移分离器的粒径设定为 30nm。开启气溶胶发生器，产生挥发性气溶胶样品（如四十烷、金刚砂油等），通过调节洁净压缩空气和气溶胶发生器流量，将差分电迁移分离器出口处的颗粒浓度控制在 10000 个 /cm³ 以上。

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 1min 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 ϕ 。

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

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数量浓度的 3 次测量的平均值，个/cm³。

7.8 颗粒物浓度衰减系数

7.8.1 按照图 1 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 将差分电迁移分离器的粒径设定为 30nm。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，将气溶胶分流器出口处的颗粒浓度控制在 5000 个/cm³ 以上。

7.8.3 待颗粒数量浓度稳定后，记录被校 PN 检测仪和标准仪器 1min 的颗粒数量浓度测量值，分别记为 C_{en} 和 C_{sn} 。重复上述测量 3 次，并计算其平均值 \bar{C}_{en} 和 \bar{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 中的步骤，计算得到被校 PN 检测仪和标准仪器 3 次测量的平均值， \bar{C}_{ex} 和 \bar{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 50nm 和 100nm 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。

$$f(d) = \frac{\bar{C}_{en} \times \bar{C}_{sx}}{\bar{C}_{ex} \times \bar{C}_{sn}} \quad (8)$$

式中：

$f(d)$ —被校 PN 检测仪对粒径为 d nm 气溶胶样品的颗粒物浓度衰减率；

\bar{C}_{en} —连接 VPR 采样管时被校 PN 检测仪的颗粒数量浓度 3 次测量平均值；

\bar{C}_{ex} —未连接 VPR 采样管时被校 PN 检测仪的颗粒数量浓度 3 次测量平均值；

\bar{C}_{sn} —连接 VPR 采样管时，标准仪器的颗粒数量浓度的 3 次测量平均值；

\bar{C}_{sx} —未连接 VPR 采样管时，标准仪器的颗粒数量浓度的 3 次测量平均值。

7.8.6 按照公式（9）计算 30nm 和 50nm 颗粒物的浓度衰减系数

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

式中：

$k(d_i)$ ：发生粒径为 d_i nm 颗粒物时的浓度衰系数；

$f(d_{100})$ ：发生粒径为100nm 颗粒物时的浓度衰减率。

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 单分散气溶胶中个携带多个电荷的颗粒分数 ϕ_p 的测量方法

气溶胶样品进入差分电迁移分离器 (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。在标准状况下 (293.15K, 101.3kPa), 不同粒径 (d) 颗粒物的荷电概率分布可用公式 (A.1) 和 (A.2) 计算得到。其中, 采用公式 (A.1) 可计算得到粒径为 (20~1000)nm、携带 0, ± 1 , ± 2 个电荷的颗粒的概率。采用公式 (A.2) 可计算得携带 ± 3 个及以上电荷的颗粒的概率。

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

式中: $f_p(d_p)$ 一经双极荷静电中和器后, 粒径为 d 、表面携带 P (0, ± 1 , ± 2) 个电荷颗粒的荷电概率, 无量纲量;

d —颗粒直径, nm;

$a_i(p)$ —计算系数 (量值见表 A.1), 无量纲量。

$$f_p(d_p) = \frac{e}{\sqrt{4\pi^2 \epsilon_0 d_p kT}} \cdot \exp \left[- \frac{p - \frac{2\pi\epsilon_0 d_p kT}{e^2} \cdot \ln \left(\frac{N_I^+ \cdot Z_i^+}{N_I^- \cdot Z_i^-} \right)}{2 \frac{2\pi\epsilon_0 d_p kT}{e^2}} \right]^2 \quad (\text{A.2})$$

式中: $f_p(d_p)$ 一经双极荷静电中和器后, 粒径为 d 、表面携带 P (≥ 3 和 ≤ -3) 个电荷颗粒的荷电概率, 无量纲量;

d —颗粒直径, m;

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

$\frac{N^+}{N^-}$ —正负离子数量的比值, 1;

p —颗粒表面携带的电荷数, ≥ 3 和 ≤ -3 ;

e —电子电荷, $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$;

ϵ_0 —介电常数, $8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$;

k —玻尔兹曼常数, $1.381 \times 10^{-23} \text{J/K}$;

T —绝对温度, K。

表 A.1 计算系数

i	p				
	-2	-1	0	1	2
0	-26.3328	-2.3197	-0.0003	-2.3484	-44.4756
1	35.9044	0.6175	-0.1014	0.6044	79.3772
2	-21.4608	0.6201	0.3073	0.4800	-62.8900
3	7.0867	-0.1105	-0.3372	0.0013	26.4492
4	-1.3088	-0.126	0.1023	-0.1553	-5.7480
5	0.1051	0.0297	-0.0105	0.0320	0.5049

表 A.2 经双极荷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	0.0004	0.1253	0.7631	0.0963	0.0002	0	0	0
30	0	0	0	0.0017	0.1579	0.7028	0.1207	0.0010	0	0	0
41	0	0	0	0.0059	0.1982	0.6288	0.1509	0.0034	0	0	0
50	0	0	0	0.0114	0.2229	0.5814	0.1696	0.0066	0	0	0
70	0	0	0.0005	0.0280	0.2579	0.5032	0.1965	0.0158	0.0002	0	0
100	0	0.0001	0.0037	0.0561	0.2793	0.4259	0.2138	0.0317	0.0017	0	0
200	0.0005	0.0053	0.0341	0.1211	0.2641	0.2991	0.2043	0.0719	0.0153	0.0018	0.0001

A.2 单分散气溶胶样品中携带多个电荷的颗粒分数 ϕ_p 的校准

以使用 TSI3086DEMC (配有 X 射线中和器) 分离得到的 100nm 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 ($=743.4\text{V}$, 对应粒径为 $d_1=100\text{nm}$)。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, 100nm 的单分散气溶胶样品经双极荷电静电中和器和 TSI3086DEMC 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 测得的颗粒数量浓度值，个/cm³；

η_C —CPC 的颗粒计数效率，无量纲量；

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

A.2.2 将 DEMC 的电压设为 $2U_1$ （对应粒径为 $d_2=146\text{nm}$ ）。待系统稳定后，用 CPC 测量其出口处的颗粒数量浓度，记为 $C_N(d_2)$ 。依据 ISO15900 标准，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 $C_2(U_0)$ 。

$$C_2(U_0) = C_2(d_2) = C_1(d_2) \times \frac{f_2(d_2)}{f_1(d_2)} \quad (\text{A.5})$$

式（A.4）和（A.5）中：

$C_N(d_2)$ —DEMC 电压设定为 $2U_0$ 后，CPC 测得的颗粒数量浓度值，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 146nm、表面分别携带 1，2 个正电荷的单分散气溶胶样品的颗粒数量浓度值，个/cm³；

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

A.2.3 将 DEMC 的电压设为 $3U_0$ （对应粒径为 $d_3=195\text{nm}$ ）。待系统稳定后，用 CPC 测量其出口处的颗粒数量浓度，记为 $C_N(d_3)$ 。依据 ISO15900 标准，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 $C_3(U_0)$ 。

$$C_3(U_0) = C_3(d_3) = C_1(d_3) \times \frac{f_3(d_3)}{f_1(d_3)} \quad (\text{A.7})$$

式（A.6）和（A.7）中：

$C_N(d_3)$ —DEMC 电压设定为 $3U_0$ 后, CPC 测得的颗粒数量浓度值, 个/cm³;

η_C —CPC 的颗粒计数效率, 无量纲量;

$C_1(d_3), C_3(d_3)$ —粒径为 195nm、表面分别携带 1, 3 个正电荷、的单分散气溶胶样品的颗粒数量浓度值, 个/cm³;

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

A.2.4 将计算得到的 $C_2(U_0)$ 、 $C_3(U_0)$ 代如公式 A.3 中, 计算得到 $C_1(U_0)$, 依据公式(A.8) 可计算得到携带 p ($=1,2,3$) 个正电荷的颗粒分数

$$\varphi_P = \frac{C_p(U_0)}{C_N(d_0)/\eta_C} \times 100\% \quad (\text{A.8})$$

式中:

φ_P —携带 p ($=1,2,3$) 个正电荷的颗粒分数, 无量纲量;

$C_N(d_0)$ —DEMC 电压设定为 U_0 后, CPC 测得的颗粒数量浓度值, 个/cm³;

$C_p(U_0)$ —DEMC 电压设定为 U_0 后, 分别携带 p ($=1,2,\dots,n$) 个正电荷的颗粒数量浓度值, 个/cm³;

η_C —CPC 的颗粒计数效率, 无量纲量。

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)、(A.5) 和 (A.8) 可以得到公式 (A.9)

$$\varphi_P = \frac{C_N(d_P)}{C_N(d_1)} \times \frac{f_P(d_P)}{f_1(d_P)} \times 100\% = k \times \frac{C_N(d_P)}{C_N(d_1)} \times 100\% \quad (\text{A.9})$$

式中:

φ_P —携带 p ($=1,2,\dots,n$) 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 测得的颗粒数量浓度值, 个/cm³;

$C_p(U_0)$ —DEMC 电压设定为 $p \times U_1$ 后, CPC 测得的颗粒数量浓度值, 个/cm³;

k —为 $f_P(d_P)/f_1(d_P)$ 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 ($=1,2,\dots,n$) 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（GRIMM5.705）对HORIBA台架式PN检测仪70nm的颗粒计数效率进行校准。按本规范7.3部分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。

$$\eta_P = \frac{\overline{C}_P}{\overline{C}_F} \times \eta_F \times \sum_{p=1}^n \varphi_P P \times 100\% \quad (\text{B.1})$$

式中： η_P —被校PN检测仪的颗粒计数效率；

\overline{C}_P —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；

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。

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。

$$u(\eta_P) = \sqrt{\left(\frac{\eta_F}{\overline{C}_F} \times \sum_{p=1}^n \varphi_P P\right)^2 u^2(\overline{C}_P) + \left(\frac{\overline{C}_P \times \eta_F}{-\overline{C}_F^2} \times \sum_{p=1}^n \varphi_P P\right)^2 u^2(\overline{C}_F) + \left(\frac{\overline{C}_P}{\overline{C}_F} \times \sum_{p=1}^n \varphi_P P\right)^2 u^2(\eta_F) + \left(\frac{\overline{C}_P}{\overline{C}_F} \eta_F\right)^2 \sum_{p=1}^n (P^2 \times u^2(\varphi_P))} \quad (\text{B.2})$$

式中： $u(\eta_P)$ —计数效率的合成标准不确定度，%；

$u(\overline{C}_P)$ —被校PN检测仪测量结果 \overline{C}_P 引入的不确定度，个/cm³；

$u(\overline{C}_F)$ —FCAE测量结果 \overline{C}_F 引入的不确定度，个/cm³；

$u(\eta_F)$ —FCAE计数效率 η_F 引入的不确定度，%；

$u(\varphi_p)$ —携带 $p(=1,2,\dots,n)$ 个电荷颗粒分数的测量不确定度,无量纲。

B.3 标准不确定度的评定与计算

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

由本规范 7.3 部分,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

		被校 PN 检测仪 个 /cm ³	FCAE 个 /cm ³
测量结果	1	9376	9438
	2	9432	9492
	3	9318	9378
	4	9358	9456
	5	9383	9431
	6	9401	9490
	7	9353	9473
	8	9319	9440
	9	9402	9391
	10	9374	9485
平均值		9371.6	9447.4
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 $u(\overline{C}_p) = \frac{42.79}{\sqrt{5}} = 19.1$ 个/cm³。

B.3.2 FCAE 测量结果 \overline{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 $u(\bar{C}_F) = \frac{45.82}{\sqrt{5}} = 20.5 \text{ 个/cm}^3$ 。

B.3.3 FCAE 的计数效率 η_s 引入的不确定度

所用 FCAE 在 (5000~60000) 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，70nm 的单分散气溶胶样品经双极荷电静电中和器和 TSI3086DEMC 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_{P3} 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。

$$u(\eta_p) = \sqrt{\left(\frac{0.985}{9447.4} \times 1.053\right)^2 \times 19.1^2 + \left(\frac{9371.6 \times 0.985}{-9447.4^2} \times 1.053\right)^2 \times 20.5^2 + \left(\frac{9371.6}{9447.4} \times 1.053\right)^2 \times 0.985\%^2 + \left(\frac{9371.6}{9447.4} \times 98.5\%\right)^2 \times (1^2 \times 0.55\%^2 + 2^2 \times 0.023\%^2 + 3^2 \times 0.004\%^2)}$$

= 1.2%

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	℃	湿度	%RH		
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
	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	$f(d_i)$	$k(d_i)$
30nm	C_{in}						
	C_{out}						
50nm	C_{in}						
	C_{out}						
100nm	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	不确定度
	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、挥发性颗粒去除效率

颗粒粒径	浓度测量值				平均值	\emptyset
30nm	C ₁					
	C ₂					

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：XXXX-XXXX				
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：				
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
第 X 页共 X 页				

D.2 校准证书第 3 页式样

证书编号: XXXX-XXXX

校准结果

校准项目		校准结果			
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 %	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					

以下空白

第 X 页共 X 页