

《盐溶液颗粒物发生装置校准规范》编制说明

一、任务来源

根据国家市场监督管理总局办公厅“市监计量发〔2024〕40号文件《市场监管总局办公厅关于印发2024年国家计量技术规范项目制定、修改及宣贯计划的通知》”要求,《盐溶液颗粒物发生装置校准规范》制定的项目列入2024年计划,归口单位为全国生态环境监管专用计量测试技术委员会。起草单位为中国环境监测总站、中国计量科学研究院、北京市生态环境监测中心、上海市计量测试技术研究院有限公司等相关单位。

二、编制规范的目的和意义

PM_{2.5}是影响环境空气质量的重要大气污染物,其监测及有效治理是我国环境保护部门和国家政府的目标,目前,我国颗粒物自动监测站点已超过六千余个(国控网1734个),并仍在快速增长,其出具的数据直接支撑考核、排名、评价等大气污染防治重点工作。2023年,中国中央国务院发布关于全面推进美丽中国建设的意见中明确提出“到2027年,全国细颗粒物平均浓度下降到28微克/立方米以下,到各地级及以上城市力争达标;到2035年,全国细颗粒物浓度下降到25微克/立方米以下,实现空气常新、蓝天常在”。在如此低浓度环境空气颗粒物的条件下,如何保证颗粒物监测数据准确性是目前我们面临的主要问题。

环境空气颗粒物监测设备的影响因素较多,包括切割效率、采样流量、动态加热系统、质量浓度传感器等。目前针对此类设备的校准,主要依据JJF 1659-2017《PM_{2.5}质量浓度测量仪校准规范》进行实验校准,使用标准ISO A2粉尘为发生源发生一定浓度的多分散颗粒物气体,通过比对参考标准仪和被校设备的示值,确定监测设备质量浓度传感器的准确性,该类发生装置生产的颗粒物为多分散颗粒物,不同时间段内粒径不同,导致发生装置无法得到准确量值的颗粒物浓度,需要配套标准测量仪器得到标准值;且标准ISO A2粉尘适用于发生毫克级浓度高的颗粒物气体,在粉尘设备的校准中有较多应用,在低浓度微克级颗粒物的发生准确性和重复性存在一定缺陷。

针对目前尘源发生装置存在的一系列问题,目前市场上出现了盐溶液颗粒物发生装置,发生装置通过雾化原理,使用氯化钠、氯化钾等盐溶液作为发生源,将准确量的液体全部推进雾化器形成小液滴后,与准确量的稀释空气在混匀管中干燥、稀释混匀后形成稳定粒径、稳定质量浓度的单分散颗粒物气体。发生装置的颗粒物质量浓度具有理论量值,通过准确液体推进量和稀释气体量计算得到。目前该发生装置已经应用在环境空

气颗粒物连续监测系统和颗粒物中水溶性离子连续监测系统的校准中，并且已立项《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）连续自动监测系统现场校准规范》和《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）中水溶性离子连续自动监测系统校准规范》两项国家计量技术规范，分别处于报批状态和审定状态。规范附录中主要通过重量法评价盐溶液颗粒物发生装置的计量性能，缺乏气体流量、液体流量等相关核心部件的计量特性、校准条件和校准方法等，因此有必要制定本技术规范，确保盐溶液颗粒物发生装置的准确性和溯源性，保障环境空气颗粒物（PM_{2.5}）相关监测设备测量结果的准确、统一。

三、编制原则和依据

1 本规范在制定中遵循的基本原则

a) 本规范编写格式应符合 JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059-2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》等规范的规定。

b) 本规范与国家的节能政策、环境保护政策等相一致；

c) 本规范与已颁布实施的相关标准规范进行衔接；

d) 本规范规定的技术内容及要求科学、合理，具有适用性和可操作性。

2 本规范编写的依据

本规范制定主要依据及参考了以下文件：

JJG 1132-2017《热式气体质量流量计》

JJG 667-2010《液体容积式流量计》

JJF 1659-2017《PM_{2.5}质量浓度测量仪校准规范》

HJ 653-2021《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》

HJ 618-2011《环境空气 PM₁₀和 PM_{2.5}的测定 重量法》等技术法规。

经查询国外主要标准组织及国家的相关标准，在颗粒物发生装置的类型方面，参考了《Determination of particle size distribution - Single particle light interaction methods -Part 1 Light scattering aerosol spectrometer》(ISO/DIS 21501-1) 附录 B《Particle size standards》中颗粒物发生方法的描述。

四、工作过程

2024 年，国家市场监督管理总局办公厅下发《2024 年国家计量技术规范制订、修

订及宣贯计划》（市监计量发（2024）40 号），根据文件要求，成立编制组，开展规范编制工作。

根据全国生态环境监管专用计量测试技术委员会秘书处开题论证会通知，编制组于 2024 年 9 月 3 日召开了项目开题论证会，项目负责人汇报了项目校准规范的计量溯源性、计量性能、技术路线、适用范围、后续工作安排等内容，后经专家组质询讨论，认为技术规范框架内容合理，计量溯源性清晰，技术路线可行，一致同意通过开题论证，并提出如下建议：通过实验进一步验证、完善质量浓度示值误差计量特性；增加发生装置规范性附录，细化发生装置关键部件的技术要求；优化质量浓度示值误差校准点。根据委员会秘书处项目调度会通知，编制组在现场试验基础上，于 2025 年 8 月形成征求意见稿。本规范的主要内容均经委员会相关专家研讨确定。起草单位本规范按计量技术规范制订的一般工作程序制订。具体流程见下图。

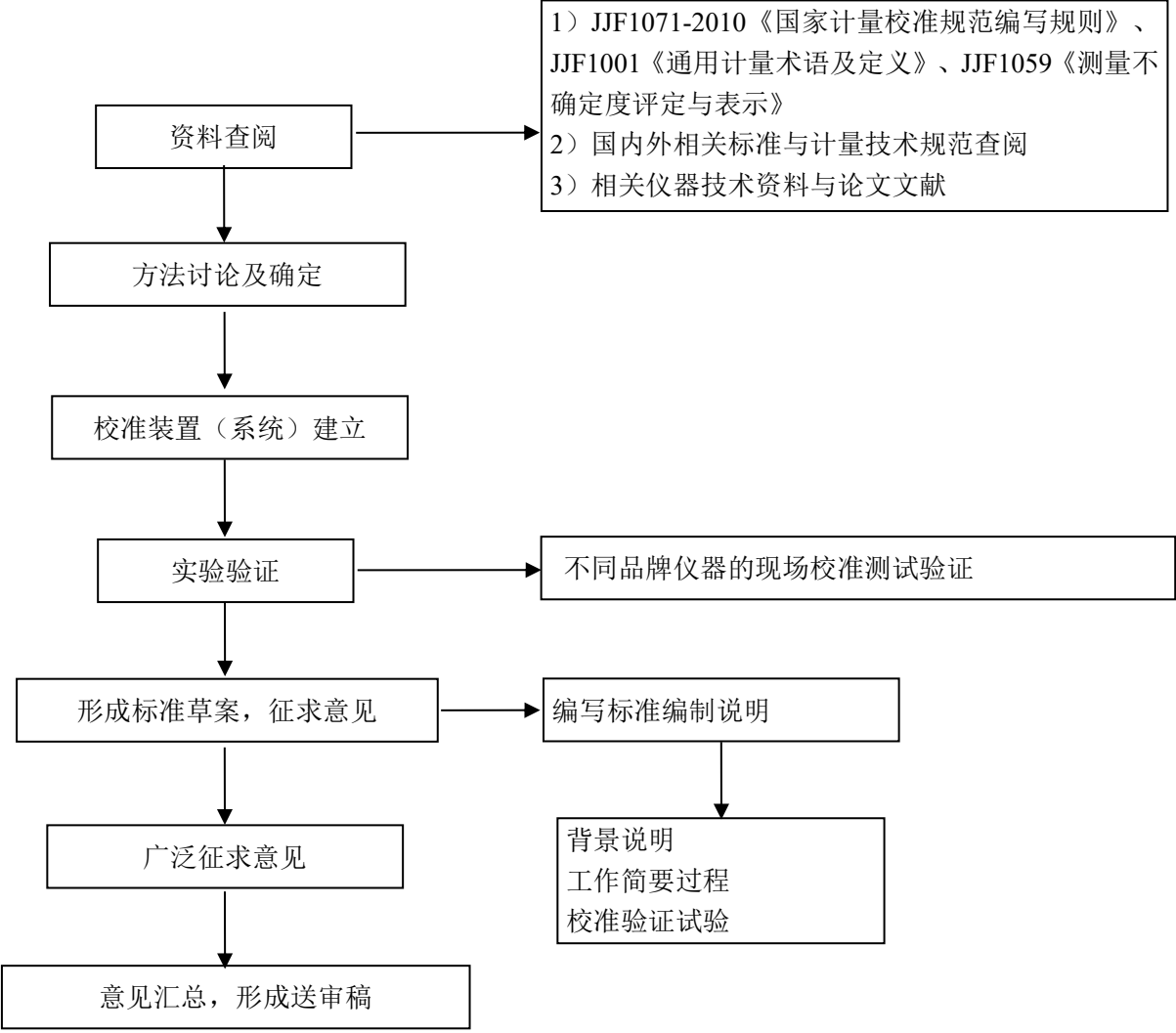


图 1 盐溶液颗粒物发生装置规范起草流程

五、规范制定的主要内容和说明

规范起草小组充分考虑盐溶液颗粒物发生装置自身的产品特点及使用要求、目前国内的制造技术水平以及国际该类产品的水平等因素，确定了科学合理的技术指标和校准方法。同时考虑了在计量特性和校准方法上与现行有效的行业标准和国家标准的协调性与一致性。通过对以章嘉企业有限公司、北京雪迪龙科技股份有限公司、河北先河环保科技股份有限公司、青岛众瑞智能仪器股份有限公司为代表的国内外生产企业生产的盐溶液颗粒物发生装置试验和论证，确定该规范计量特性。

5.1 技术路线

本规范基于盐溶液颗粒物发生装置常见的校准需求，制定的校准项目包括气体流量示值误差和重复性、液体流量示值误差和重复性、质量浓度损失率和重复性。

盐溶液颗粒物发生装置，其原理是液体注射泵驱动氯化钠等盐溶液标准溶液以恒定的流速流入到雾化系统，溶液在雾化系统中，从雾化喷头喷出，形成单分散的均匀的小液滴，在供气系统产生的准确量值干燥零空气的驱动下，小液滴进入混匀干燥系统，并促使液滴表面的水份完全挥发，形成稳定且准确质量浓度的颗粒物，其原理图参见图 2，其理论质量浓度值可通过公式（1）计算。

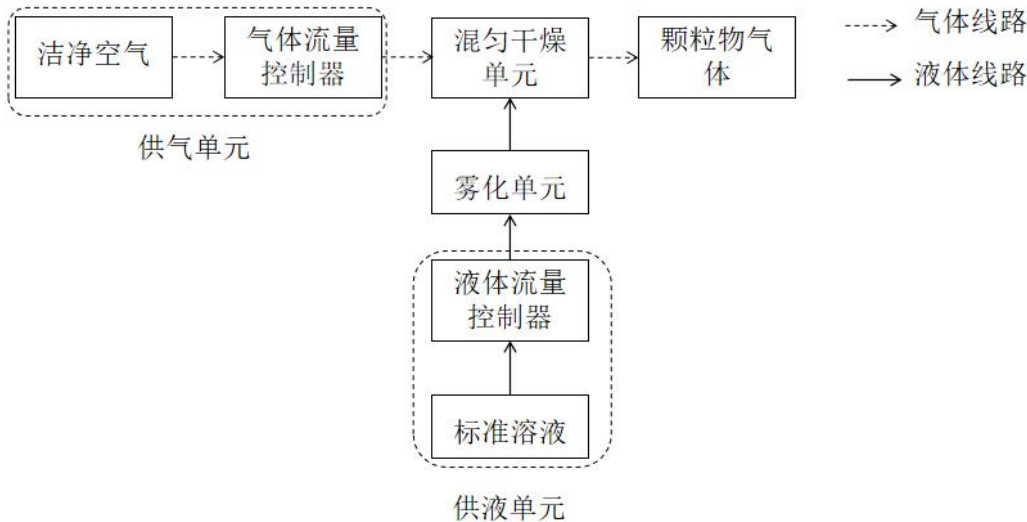


图 1 盐溶液颗粒物发生装置原理图

$$\rho = \frac{c \cdot V}{Q} \quad (1)$$

式中：

ρ ——颗粒物的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

c ——标准溶液浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

V ——标准溶液的进液流量, mL/min ;

Q ——稀释气的气体流量, m^3/min 。

从颗粒物质量浓度理论量值公式可看出,溶液推进泵量值控制和气体流量量值控制是影响颗粒物质量浓度理论量值的重要因素。参考 JJG 1132-2017《热式气体质量流量计》确定气体流量相关计量参数,参考 JJG 667-2010《液体容积式流量计》确定液体流量相关计量参数。准确测量气体流量和液体流量两个参数后,溶液雾化效率及颗粒物气体混匀效果是评价不同厂家设备发生颗粒物气体质量浓度准确性的重要因素,参考 JJF 1659-2017《PM_{2.5}质量浓度测量仪校准规范》和 HJ 618-2011《环境空气 PM₁₀和 PM_{2.5}的测定 重量法》等技术法规,使用重量法评价发生装置示值误差和稳定性。本规范的技术路线是通过气体流量、液体流量、重量法等相关标准装置在实验室开展盐溶液颗粒物发生装置的校准工作。

5.2 适用范围与概述

盐溶液颗粒物发生装置的适用范围:本规范适用基于雾化原理,使用盐溶液发生测量范围在(0~500) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 颗粒物气体的颗粒物发生装置的校准,其他测量原理的颗粒物发生装置可参照本规范进行校准。

本规范的适用范围主要从测量原理和测量范围两方面进行阐述。在《ISO/DIS 21501-1》附录 B《Particle size standards》中比较全面介绍了单分散试验气溶胶发生方法,主要有雾化、均相凝结和喷墨分发三种方式(见表1),本规范发生装置属于“雾化和空气动力学分级”,基于雾化原理,目前,我国主流厂家生产的盐溶液颗粒物发生装置,在雾化方式上有所区别,有超声雾化方式、克里森喷嘴雾化(Collison),振动喷嘴聚流孔口法。颗粒物测量范围有所区别,所有厂家设备都能满足颗粒物质量浓度(0~500) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的测量范围,部分厂家设备能发生低浓度(0~20) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 低浓度范围的颗粒物气体,适用于环境空气颗粒物(PM_{2.5})水溶性粒子、环境空气颗粒物中有机碳的测试。

表1 单分散试验颗粒物发生方法

		颗粒悬浮液雾化和干燥	通过振动孔雾化	非均相凝结	雾化和静电分级	雾化和空气动力学分级	通过喷墨分发液滴
附录条款	-	B. 2	B. 2, B. 3	B. 3	B. 2, B. 3	B. 2, B. 3	B. 3
源物质	-	悬浮液（聚合物颗粒、玻璃微珠）	溶液、悬浮液、溶解的液体	液体（油）、液化固体（硬脂酸）	纯液体、溶液、悬浮液	纯液体、溶液、悬浮液	水溶液
颗粒	-	固体	液体或固体	液体或固体	液体或固体	液体或固体	液体或固体
等效直径	-	几何直径	几何直径	几何直径	电迁移率直径	空气动力学直径	体积等效直径
粒径范围	μm	0.1 – 1.0	0.7 – 15	0.1 – 10.0	0.01 – 0.2	0.05 – 5.0	0.5 – 30
浓度范围	$1/\text{cm}^3$	$< 10^2$	$< 10^3$	$< 10^7$	$< 10^5$	$< 10^6$	0.1 – 10
电荷状态	-	单极	中性或单极	中性	单极	中性或单极	中性
优势	-	粒径有证	粒径可调，浓度适中	粒径可调，浓度高	粒径可调，物质种类多	粒径可调，物质种类多，超微米粒子	颗粒生成速率已知并可调
劣势	-	粒径不连续，存在干燥残留，浓度低	需要参考	需要参考	多重电荷现象，电离辐射		低浓度，仅限于全流型LSAS†
†采样流量与图A.5中标引序号1所示的样气流量相等的LSAS							

5.3 计量特性

盐溶液颗粒物发生装置校准工作主要为气体流量准确性、液体流量准确性和质量浓度准确性三个主要参数。通过厂家提供的资料可知，各个厂家气体流量控制均使用 1 级质量流量控制器，《热式气体质量流量计》（JJG 1132-2017）可知，1 级质量流量控制器最大允许误差为 $\pm 1\%$ 。根据《液体容积式流量计》检定规程（JJG 667-2010）可知，液体流量准确度级别在 0.15 级到 1.5 级之间，在本规范中，发生不同质量浓度颗粒物对应的液体流量较小，其流量在（0.1~5.0）mL/h 范围内，但其准确性是影响质量浓度的重要因素，要求其最大允许误差为 $\pm 1\%$ 。《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2021）要求质量浓度示值误差在 $\pm 10\%$ 以内，且《环境空气颗粒物（PM_{2.5}）连续自动监测系统现场校准规范》报批稿中质量浓度示值误差为 $\pm 15\%$ 。综合考虑不同规范要求，按照最低 1/2 量值传递关系，质量浓度示值误差要求 $\pm 7\%$ 。

本规范要求的计量性能要求见表 2。

表 2 颗粒物发生装置校准规范技术要求

项目	技术要求
气体流量示值误差	$\pm 1\%$
气体流量重复性	$\leq 0.5\%$
液体流量示值误差	$\pm 1\%$
液体流量重复性	$\leq 0.5\%$
质量浓度示值误差	$\pm 7\%$
质量浓度稳定性	$\leq 5\%$

5.3.1 气体流量示值误差与流量重复性：

盐溶液颗粒物发生装置主要应用于环境空气颗粒物监测设备的计量校准，环境空气颗粒物监测设备的采样流量为16.7L/min，颗粒物发生装置一般采用单台校准或双台校准颗粒物监测设备的方法，所以发生装置的采样流量一般为20L/min（单台）或40L/min（双台）。

实际工作中，采用单点校准的方式，将气体流量标准装置与被校发生装置的出口相连，设置气体流量值后开启被校发生装置设置气体流量值，读取气体流量标准装置工况流量示值，每隔2min记录一组数据，共记录6组，分别计算气体流量示值误差和气体流量重复性。目前实验室校准过的颗粒物发生装置气体流量数据显示（表3），流量示值误差均小于0.5%和流量重复性小于0.1%。根据实验结果，气体流量示值误差定为： $\pm 1\%$ ，气体流量重复性定为： $\leq 0.5\%$ 。

表 3 颗粒物发生装置气体流量数据

设备厂商/出厂编号	型号	流量示值误差	流量重复性
雪迪龙 1006A-N2-0002	SDL 1006	-0.37%	0.01%
雪迪龙 1006A-N2-0005	SDL 1006	-0.24%	0.03%
先河 0724P02	PAMAS-40	-0.24%	0.01%
章嘉 077211102	F-30M	-0.15%	0.02%
章嘉 077211102	F-30M	-0.08%	0.02%
章嘉 0924PA04	Action	0.05%	0.02%

众瑞	ZR-1570	-0.13%	0.05%
----	---------	--------	-------

5.3.2 液体流量示值误差和液体流量重复性

液体流量测量准确性是颗粒物发生装置发生准确性的重要因素，在实际使用中，通常确定氯化钠等盐溶液的浓度和稀释气体的体积后，通过改变推进泵的推进速率来发生不同浓度的颗粒物气体。环境空气颗粒物质量浓度通常为（0~200） $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内，换算成液体推进泵的推进流量为（0.1~5） mL/h 。使用液体流量标准装置测试发生装置液体流量示值误差和重复性。

以水为标准溶液，分别发生理论质量浓度约为 $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ 颗粒物气体，或按照客户测试需求发生颗粒物气体，平稳发生后保持 10min，在液体流量测量设备的的出口处连接液体流量标准装置，读取液体流量标准装置示值，每隔 20min 记录一组数据，共记录 3 组，计算液体流量示值误差和液体流量重复性。

液体流量示值误差和重复性实验数据如表 4、表 5 所示：

表 4 不同流量设定值测量结果

名义流量（ mL/h ）	平均流量（ mL/h ）	平均示值误差（%）	重复性（%）
0.12	0.12073	0.61%	0.29%
0.15	0.14948	-0.35%	0.59%
0.3	0.30102	0.34%	0.60%
0.42	0.41903	-0.23%	0.44%
0.6	0.60235	0.39%	0.14%
1.2	1.20418	0.35%	0.10%
2.4	2.40997	0.42%	0.18%
4.8	4.82646	0.55%	0.19%

表 5 不同厂家设备液体流量测量结果

设备厂商/出厂编号	型号	测量范围 mL/min	流量示值误差	流量重复性
雪迪龙 1006A-N2-0002	SDL 1006	0.01~0.08	$\pm 0.8\%$	0.17%~0.42%
先河 0724P04	PAMAS-40	0.02~0.08	$\pm 0.7\%$	0.1%~0.7%
章嘉 077211102	PAMAS	0.005~0.08	$\pm 0.96\%$	0.10%~0.60%
章嘉 0924PA04	Action	0.005~0.08	$\pm 3.08\%$	0.1%~2.43%

根据实验结果，部分设备不满足最大允许误差 $\pm 1\%$ 的要求，考虑到液体流量的准确控制是影响颗粒物发生装置发生颗粒物气体质量浓度准确性的重要因素，还是收严该指标，要求液体流量示值误差定为： $\pm 1\%$ ，液体流量重复性定为： $\leq 0.5\%$ 。

5.3.3 质量浓度示值误差

理论上，颗粒物发生装置将推进泵中的盐溶液全部雾化形成小液滴后，经过稀释气体稀释后形成已知浓度的颗粒物气体，在气体流量和液体流量都准确控制的基础上，雾化器雾化效率、稀释混匀腔中流体流速、管路等均是影响颗粒物质量浓度损失的因素。在本规范中通过重量法评价发生装置质量浓度示值误差。

以氯化钠为标准溶液，分别发生理论质量浓度为 $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的颗粒物气体，或按照客户测试需求发生颗粒物气体，平稳发生后保持 10min，连接到重量法标准装置，测量 3 次并记录重量法标准装置的测量值，计算发生装置质量浓度示值误差。测试结果参见表 6。表 6 数据中大部分设备质量浓度示值误差能达到 $\pm 7\%$ 的要求，并且测试了 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 等低质量浓度的数值，其示值误差也能满足 $\pm 7\%$ 的要求，说明颗粒物发生装置在低浓度时准确度也能达到要求，发生装置同样适用于校准环境空气水溶性离子等组分监测相关设备。

表 6 质量浓度损失率测量结果

设备厂商/出厂编号	理论发生浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测量平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	示值误差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	示值误差 (%)
雪迪龙 1006A-N2-0002	10	9.83	0.17	1.68
	30	29.50	0.50	1.69
	50	47.94	2.06	4.30
	100	98.63	1.37	1.39
	200	198.89	1.11	0.56
雪迪龙 1006A-N2-0005	10	9.61	0.39	4.09
	30	29.45	0.55	1.86
	50	48.13	1.87	3.89
	100	98.63	1.37	1.39
	200	193.60	6.40	3.31
先河 0724P02	10	9.61	0.39	4.03
	35	33.20	1.80	5.42
	100	94.75	5.25	5.55
	200	194.33	5.67	2.92
章嘉	25	26.83	-1.83	-6.83

077211102	50	52.25	-2.25	-4.30
	100	110.42	-10.42	-9.43
	200	209.17	-9.17	-4.38
章嘉 077211102	35	36.04	-1.04	-2.88
	100	98.62	1.38	1.40
	200	199.77	0.23	0.11
章嘉便携 0924PA04	35	35.69	-0.69	-1.94
	100	101.91	-1.91	-1.87
	200	202.10	-2.10	-1.04
众瑞	35	35.46	-0.46	-1.29
	50	51.59	-1.59	-3.08
	100	100.12	-0.12	-0.12
	200	200.07	-0.07	-0.04

5.3.3 质量浓度稳定性

发生装置发生颗粒物气体的稳定性是评价发生装置的重要因素。使用经过重量法溯源后的环境空气颗粒物自动监测设备测试颗粒物发生装置的稳定性。以氯化钠为标准溶液，发生浓度 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的颗粒物气体，颗粒物气体平稳后保持 10min，连接到经过重量法溯源的参比颗粒物监测仪，记录仪器示值。重复测量 6 次，分别计算仪器的重复性和稳定性。环境空气颗粒物自动监测设备每 1 小时显示一次，6 小时的测试数据能够满足校准规范中稳定性的要求。具体测试结果参见表 7。

表 7 颗粒物发生装置重复性实验数据

设备厂商/出厂编号	质量浓度重复性	质量浓度稳定性
雪迪龙 1006A-N2-0002	0.98%	2.6%
雪迪龙 1006A-N2-0005	1.96%	1.8%
先河 0724P02	3.10%	5%
章嘉 077211102	1.30%	4.8%
章嘉 077211102	2.40%	4.2%
章嘉便携 0924PA04	0.50%	6%
众瑞	2.70%	2.3%

从表中的数据看出，全部设备的重复性均能满足重复性小于5%的要求，但是稳定性数据，部分设备不能满足小于5%的要求，侧面也能反应使用稳定性数据更能反应设备在长时间发生颗粒物的稳定装置，综合考虑，要求发生装置的稳定性小于5%。

5.4 测量标准及其他设备

5.4.1 有证标准物质的要求

颗粒物发生装置使用盐溶液标准物质发生颗粒物气体，若发生装置用于校准环境空气颗粒物质量浓度监测设备，可使用氯化钠、氯化钾等国家有证标准物质或标准溶液发生颗粒物气体；若发生装置用于校准环境空气水溶性离子等组分监测设备，可使用单组分溶液标准物质，目前查询到的相关标准物质，参见表 8。

表 8 标准物质要求

标准物质编号	浓度 (mg/L)	相对不确定度 ($k=2$)	研制单位
氯化钠纯度标准物质 GBW06103	--	0.005	中国计量科学研究院
氯化钠纯度标准 GBW(E)06314	--	0.04	国防科技工业应用化学一级 计量站
氯化钠溶液标准物质 GBW(E)081611	0.1 (mol/L)	0.2	北京海岸鸿蒙标准物质技术 有限责任公司
氯化钾纯度标准物质 GBW06109	--	0.04	中国计量科学研究院
氯化钾纯度标准物质 GBW (E) 060020		0.02	中国计量科学研究院
钠离子标准溶液 GBW(E)082044	100 mg/L	1	四川中测标物科技有限公司
钾离子标准溶液 GBW(E)082043	1000 mg/L	1	四川中测标物科技有限公司
铵根离子标准溶液 GBW(E)085148	1000 mg/L	1	四川中测标物科技有限公司
镁离子标准溶液 GBW(E)082046	1000 mg/L	1	四川中测标物科技有限公司
镁离子标准溶液 GBW(E)080126	1000 mg/L	0.5	国家标准物质研究中心
钙离子标准溶液 GBW(E)082045	1000 mg/L	1	四川中测标物科技有限公司
氯离子标准溶液 GBW(E)080268	1000 mg/L	0.7	国家标准物质研究中心
硝酸根离子标准溶液 GBW(E)082049	1000 mg/L	1	四川中测标物科技有限公司
硫酸根离子标准溶液 GBW(E)080266	1000 mg/L	0.7	国家标准物质研究中心

5.4.2 气体流量标准装置

用于校准发生装置气体流量稀释准确性。其中技术指标要求：测量范围(0~100) L/min，准确度级别不低于 0.5 级。

5.4.3 液体流量标准装置

用于校准发生装置液体推进泵液体流量控制准确性。其测量范围(0~1) ml/min，准确度级别不低于 0.5 级。

5.4.4 重量法标准装置

用于测试发生装置发生颗粒物质量浓度的损失率，重量法标准装置包括两部分，一是手工采样器，其技术指标主要是采样流量和时间测量准确；二是滤膜称量装置，其技术要求是百万分之一天平称量准确和恒温恒湿箱温度和湿度测量准确，整体技术指标要求：测量范围(0~500) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，最大允许误差不超过 $\pm 3\%$ ， $k=2$ 。

5.4.5 参比颗粒物监测仪

用于测试发生装置质量浓度重复性，其技术指标要求：经重量法标准装置有效溯源，浓度范围至少覆盖(0~500) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，最大允许误差不超过 $\pm 5\%$ 。

六、不确定度评价

按照JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》和JJF 1059《测量不确定度评定与表示》相关要求，编写了附录B发生装置理论质量浓度测量不确定度评定示例和附录C质量浓度示值误差测量不确定度评定示例（见校准规范）。