**差分电迁移分析仪计量校准规范**

**(征求意见稿)**

**编制说明**

**编制组**

**2022.08**

**差分电迁移分析仪计量校准规范（征求意见稿）**

**编制说明**

**一、任务来源及编制过程**

气溶胶中颗粒粒径及数量浓度（颗粒物数谱）的测量已广泛应用于各个领域及产品检测中。特别是随着新冠疫情在全球的爆发，口罩需求量暴增的同时对其过滤性能的评价也显得尤为重要。目前我国已颁布实施了呼吸防护自吸过滤式防颗粒物呼吸器（GB2626-2019）、日常防护性口罩技术规范（GB/T32610-2016）、医用外科口罩（YY0469-2011）等系列标准，在这些标准中均需使用粒径和粒径分布满足要求的盐性或油性气溶胶作为被测样品。与此同时，在已经颁布的相关计量标准（如生物安全柜等）对于所用气溶胶的粒径和粒径分布进行了明确规定，而差分电迁移分析仪是评价纳米/亚微米气溶胶粒径和粒径分布的唯一方法。在气象领域，近年来全球范围内开展了大量有关颗粒物数谱分布的观测和技术研究，在我国为保证颗粒物数谱测量数据的可靠性，气象标准QX/T72-2007（大气亚微米颗粒物粒度谱分布 电迁移分析法）中就规定了气溶胶中亚微米粒度颗粒的测量技术。

差分电迁移分析仪是测量空气中纳米及亚微米级颗粒粒径及浓度的主要仪器，典型测量范围为10nm~1μm，颗粒浓度为106/cm3。由于仪器制造技术的差异、使用中仪器光学系统及检测系统的变化，仪器的测量结果不尽相同，甚至存在较大的偏差。因此，为实现上述领域内颗粒计数测量的准确、可靠、一致，气溶胶粒径谱仪量值溯源体系的建立和校准体系的研究则显得尤为重要。目前，ISO已颁布实施了ISO15900-2020 粒度分析 气溶胶颗粒的差分电迁移分析法（Determination of particle size distribution — Differential electrical mobility analysis for aerosol particles）技术标准。上述标准对差分电迁移分析仪的主要技术性能和校准方法做出了规定。差分电迁移分析仪可实现对粒径和颗粒数量浓度的测量。

中国计量科学研究院于2020年提出制定扫描电迁移气溶胶粒径谱仪计量校准规范的建议，经全国新材料与纳米计量技术委员会审议上报市场监督管理总局，2021年得到批复并下达了制订任务，要求于2020年四季度完成报批。

中国计量科学研究院于2021年5月成立规程编制组，2021年10月形成草案稿。之后，编制组分别与国内外厂家、计量机构人员沟通对规范草稿进行了完善，并与2022年8月形成征求意见稿。

**在校准规范制定中，将校准规范的名称由申报时的“扫描电迁移粒径谱仪”更改为“差分电迁移分析”校准规范，从而更符合国际上对该仪器的命名习惯。**

**二、编制单位的已有工作基础**

中国计量科学研究院/环境计量中心/颗粒计量实验室长期开展气体及水中颗粒物计量技术研究。近年来研究建立了PM2.5/PM10质量浓度标准装置、移动源排放颗粒数量监测校准装置、液体颗粒计数器校准装置、粒度分析仪计量标准装置等；研制得到空气动力学直径、粒度、血细胞计数、颗粒数量浓度等一系列国家标准物质；开展基于光学原理的PM2.5/PM10监测仪、凝结核粒子计数器等高端测量设备的研发；开展大气颗粒物化学组分计量技术研究等。多次参与国际比对，并在细颗粒物质量浓度、数量浓度、粒径等领域获得等效一致的结果。与本项目相关的工作基础和内容如下：

在**粒度计量领域**，中国计量科学研究院研制得到30余种微粒粒度标准物质，量值范围从15nm至100μm。可满足差分电迁移分析仪等粒度测量仪的校准和量值溯源。建立了基于扫描电子显微镜、光学显微镜、动态光散射的高准确度粒度测量技术，量值可溯源至国家计量标准。多次参与国际比对、欧盟粒度标准物质的联合定值，且获得等效度。

在**气溶胶中颗粒数量浓度**计量领域，开展了高精度气溶胶静电计的校准研究，使得气溶胶中颗粒数量浓度的量值可溯源至SI单位。参加了CCQMK150溶胶中颗粒数量浓度和电荷密度国际比对、与英国国家物理实验室NPL开展了凝结核粒子计数器和气溶胶静电计的双边比对，获得了很好的等效度，从而验证了中国计量科学研究院的量值溯源技术和水平。在此基础上，中国计量科学研究院建了诸多气溶胶中颗粒数量浓度测量仪的量值溯传递技术，分别完成了JJF1562-2016凝结核粒子计数器、JJF1864-2020气溶胶粒径谱仪、法拉第杯气溶胶静电计（已报批）等国家计量校准规范的制订，通过凝结核粒计数器等国家计量标准的建立，在宽粒径和宽浓度范围内建立我国颗粒数量浓度的量值溯源体系。

在本规范中，以粒度标准物质、校准后的凝结核粒子计数器、气溶胶静电计作为被校仪器的上一级计量标准，可对差分电迁移分析仪的粒径示值误差、粒计数效率等计量性能进行校准。所采用的校准技术可靠、量值溯源技术可靠。校准装置中包括凝结核粒子计数器、粒度标准物质、气溶胶发生器、扩散干燥管、差分电迁移分离器等，且均为小型商用仪器和商品。各省市计量机构通过仪器购置、标准物质购置、送检的方法建立气溶胶粒径谱仪的计量技术标准。

**三、国内外差分电迁分析仪的技术现状**

差分电迁移气溶胶分析仪（以下简称DMAS）主要用于测量环境空气中纳米及亚微米级颗粒的粒径分布。主要包括气溶胶中和器（电荷调节器）、差分电迁移分离器（DEMC）、颗粒检测器、控制系统等部分。其工作原理为：当颗粒样品进入DMAS后，在荷电器（气溶胶中和器）作用下，颗粒样品首先达到与其粒径相关的电荷平衡。之后样品进入DEMC，在均匀电场的作用下，带电颗粒会在电场方向以一定的速度移动，若样品流量、鞘流流量等参数已知，DEMC电压与颗粒粒径、电迁移具有定量的函数关系。因此，通过连续改变DEMC中的电压，颗粒检测器可实时测得DMEC出口处颗粒形成的光脉冲数或电流值，从而计算得到各个粒径通道的颗粒数量浓度，最终计算得到颗粒样品的粒径分布。通常，荷电器可分为双极荷电器和单级荷电器；DEMC可分为同轴圆柱型、径向型、平行板型；颗粒检测器可分为凝结核粒子计数器（CPC）、法拉第杯气溶胶静电计（FCAE）。DMAS通常具有两种工作模式，即连续扫描和单通道模式。

如上所述，差分电迁移分析仪主要组成部件是差分电迁移分离器（DEMC）、颗粒检测器。其中颗粒检测器主要包括凝结核粒子计数器（CPC）或法拉第杯气溶胶静电计（FCAE）。目前，尽管我国已经制订了CPC和FCAE的国家计量校准规范，但并没有对差分电迁移分析仪的整机性能做出具体的性能评价方案和技术法规。

目前，市场在售的差分电迁移分析仪的主要供应商为国外厂商，主要有美国TSI公司、德国GRIMM公司、德国PALAS公司、韩国HCT等。主要仪器型号及技术参数参见表1。

表1 气溶胶粒径谱仪的型号及其主要技术指标统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 型号 | 厂家 | 流量及流量控制 | 粒径范围及粒径通道数量 | 浓度上限 | 采样频率、采样时间 |
| 5416/5420 | 德国GRIMM公司 | 样品：0.3L/min，鞘流：3L/min | M:（5~350）nmL: （10~1094）nm扫描模式：每10倍64个通道；静态模式：45~255通道 | 单颗粒计数模式：150000个/cm3；数量浓度107个/cm3 | 1Hz |
| 5705/5706 | 德国GRIMM公司 | 样品：(1-5)L/min，鞘流：(3-20)L/min | S: (0.8~53）nmM:（5~350）nmL: （10~1094）nm扫描模式：每10倍64个通道；静态模式：45~255通道 | 数量浓度107个/cm3 | 最高16Hz |
| 3938W89 | 美国TSI | 样品：(0.6-1.5)L/min，鞘流：(2-15)L/min | （10~800）nm每10倍128个通道； | 数量浓度107个/cm3 | 测量时间1-10min |
| 3938W50 | 美国TSI | 样品：1L/min，鞘流：(2-15)L/min | （10~800）nm每10倍128个通道； | 数量浓度107个/cm3 | 测量时间1-10min |
| 3938 | 美国TSI | 样品：(0.2-5)L/min，鞘流：(2-30)L/min | （10~1000）nm每10倍128个通道； | 数量浓度107个/cm3 | 测量时间10-600 s |
| 3938E57 | 美国TSI | 样品：(0.3-2.5)L/min，鞘流：(2-25)L/min | （1~50）nm每10倍64个通道； | 数量浓度3×105个/cm3 |  |
| 3910 | 美国TSI | 样品：0.75L/min | （10~420）nm13个通道； | 数量浓度106个/cm3 | 60s |
| U-SMPS2050/2100/2200 | 德国PALAS公司 | 样品：(0.5-3)L/min，鞘流：(2.5-14)L/min | （8~1200）nm128个通道； | 数量浓度108个/cm3 | / |
| U-SMPS2700 | 德国PALAS公司 | 样品：(0.5-3)L/min，鞘流：(2.5-14)L/min | （6~1200）nm每10倍128个通道； | 数量浓度108个/cm3 | / |
| U-SMPS1700/1700X | 德国PALAS公司 | 样品：(0.5-3)L/min，鞘流：(2.5-14)L/min | （2~400）nm每10倍128个通道； | 数量浓度108个/cm3 | / |
| U-SMPS1000 | 德国PALAS公司 | 样品：(0.5-3)L/min，鞘流：(2.5-14)L/min | （2~607）nm每10倍128个通道； | 数量浓度108个/cm3 | / |
| SNPS-20/20nw | 韩国HCT | 样品：(0.3-1.5)L/min，鞘流：(3-15)L/min | （7~820）nm64个通道 | 数量浓度107个/cm3 | 75s |
| SNPS-05N | 韩国HCT | 样品：(0.3-1.5)L/min，鞘流：(3-15)L/min | （2~125）nm64个通道 | 数量浓度107个/cm3 | 75s |

**四、制定规范主要的参考资料和依据**

制定本规范的主要参考资料主要有：

JJF1562-2016 凝结核粒子计数器校准规范

ISO15900-2020 粒度分析 气溶胶颗粒的差分电迁移分析法（Determination of particle size distribution — Differential electrical mobility analysis for aerosol particles）

ISO27891-2015气溶胶颗粒数量浓度-凝结核粒子计数器的校准（Aerosol particle number concentration -Calibration of condensation particle counters）

进行不确定度评定的主要技术依据有：

JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

本规范中，“迁移速度”和“电迁移”引自ISO15900-2020 粒度分析 气溶胶颗粒的差分电迁移分析法（Determination of particle size distribution — Differential electrical mobility analysis for aerosol particles）3.18和3.13中的内容；“双极荷电器”、“单级荷电器”、“差分电迁移分级器”引自ISO27891-2015气溶胶颗粒数量浓度-凝结核粒子计数器的校准（Aerosol particle number concentration -Calibration of condensation particle counters）3.2、3.32、3.12中的内容。“粒径示值误差”、“颗粒计数效率和计数重复性”校准方法参照了ISO15900-2020 粒度分析 气溶胶颗粒的差分电迁移分析法（Determination of particle size distribution — Differential electrical mobility analysis for aerosol particles）和JJF1562-2016《凝结核粒子计数器》校准规范中的内容。

**五、规范的主要内容**

本规程为了使差分电迁移分析仪对社会出具准确、可靠、有效的数据，满足各行业领域的检测需求并对仪器的计量性能进行较为全面的评价，规范起草小组对仪器的主要性能的技术指标进行统一、合理、符合实际的规定。校准项目主要有以下几项：零点误差、流量示值误差、粒径测量示值误差、颗粒计数效率、颗粒计数重复性等主要性能的校准方法和各项指标的要求、校准结果的判定等做了统一的规定，同时对校准条件、校准仪器设备等也做了统一的要求。

**5.1 零点**

所谓仪器“零点”是指在测量洁净空气时仪器产生的计数响应。主要由仪器电器元件噪音、背景、仪器结构及参数控制等因素产生。在ISO15900-2020 粒度分析 气溶胶颗粒的差分电迁移分析法（Determination of particle size distribution — Differential electrical mobility analysis for aerosol particles）中分别对颗粒检测器的零点、差分电迁移分级器的零点、整机的零点进行了规定：

1）颗粒检测器的零点：在检测器的采样入口如连接高效过滤器，检验仪器的颗粒数量浓度值；

2）差分电迁移分级器DEMC的零点：在差分电迁移分级器的入口出连接高效过滤器，进行粒径分布的测量，应该检测不到颗粒。

3）整机的零点：将鞘流比设定在较大值，且差分电迁移分级器的电压设为0V，测量实验室气溶胶，应该检测不到颗粒。

从上述介绍可以看到，在颗粒检测器和差分电迁移分级器的校准中，需使用高效过滤器对环境空气样品进行测量，从而在理论上获得无颗粒物的洁净样品后实现对仪器部件零点分别的验证。但是，由于差分电迁移分级器的粒径测量下限可达到10nm以下，因此在该方法中需对高效过滤器的过滤效率进行验证。目前，尚缺乏相应的技术手段对其过滤效率进行有效判定。与之相比，整机零点的校准方法更具有可操作性。在差分电迁移分析仪中，当气溶胶样品进入DEMC后，若不施加电场，由于鞘流气体的保护，气溶胶样品将以层流方式流过DEMC，理论上应无颗粒能被检测到。按此方法若检测到颗粒，说明在差分电迁移分析系统中存在鞘流不洁净、仪器结构设计不合理、存在噪声等干扰，使得仪器的零点误差较大。

在本校准规范中，采用了ISO15900中整机零点校准的思路，并对校准过程进行了细化。

**5.2 流量示值误差**

仪器用一个临界监控阀和真空泵提供流量控制，内置的流量监控可以确保传感器的精确度和可靠性。

在仪器测量中，流量示值误差是保证测量结果准确可靠的主要计量性能。在本规范中选用流量校准装置校准仪器的流量示值误差，具体过程为：

开启仪器并达到稳定工作状态，将流量校准装置连接到仪器的入口处，读取3次流量测量值$Q\_{m}$，并计算其平均值$\overline{Q}\_{m}$。根据公式（1）计算仪器的采样流量示值误差$ΔQ$。

$$ΔQ=\frac{Q\_{VS}-\overline{Q}\_{m}}{\overline{Q}\_{m}}×100\% （1）$$

式中：$Q\_{VS}$—仪器的流量值，L/min；

$\overline{Q}\_{m}$—流量校准装置的3次测量平均值，L/min。

而对仪器测流量示值误差不超过±5%的规定，主要参考国内外标准ISO 21501-1:2009和相关实验数据。

**5.3 粒径示值误差**

粒径示值误差是差分电迁移分析仪的主要计量技术指标。由表1可以看到，该类仪器的粒径测量范围可达（1~1000）nm，其中典型的测量范围是（10~1000）nm。目前，在ISO15900-2020（粒度分析 气溶胶颗粒的差分电迁移分析法）标准中规定了动态（连续扫描模式下）和静态（逐步电压设定模式下）的校准方法。

**动态（连续扫描模式下）校准方法**适用于差分电迁移分析仪的整机的校准，在该方法中通过雾化粒度标准物质并产生相应的气溶胶样品后，将仪器测量值与标准物质标准值的比较实现对仪器粒径示值误差的校准。在ISO15900-2020中要求，需考虑扫描电压变化方式（从高到低、从低到高）对校准结果的影响。但本项目组通过系统研究发现，扫描电压变化方式对校准结果并无显著影响。

**静态（逐步电压设定模式下）校准方法**适用于差分电迁移分级器（DEMC）的校准。在该方法中需使用一台凝结核粒子计数器作为颗粒数量浓度的测量仪器。具体过程如下：首先需将粒度标准物质雾化并产生相应的气溶胶样品，之后将CPC与DEMC相连，不断改变被校DEMC的电压，记录不同电压（或粒径）下CPC的颗粒数量浓度值。通过积分计算得到被测样品的电迁移量值（平均粒径）并与标准物质的标准值进行比较。由于需不断对改变电压测量各粒径通道的颗粒数量浓度值，因此该过程较为繁琐。

目前我国现有粒度标准物质的最小粒径为15nm，因此，利用ISO15900中的技术方案，可实现对（15~1000）nm范围内颗粒示值误差的校准。结合差分电迁移分析的应用场景，尤其是在移动源排放颗粒物数量分析仪、凝结核粒子计数器、光散射粒径谱仪的校准中、环境空气中颗粒物粒径谱测量的需求，本校准规范中规定需在（10~50）nm、（50~200）nm和（200~1000）nm范围内或在DMAS粒径测量范围内选择低、中、高3种粒度标准物质，对仪器的示值误差进行校准，且采用了动态的校准方案。

**5.4 颗粒计数效率**

如前所述，差分电迁移分析仪可对气溶胶样品的颗粒分布进行测量，即在连续扫描模式下，对各个粒径通道的颗粒数量浓度进行测量，之后通过积分得到样品的平均粒径及样品的颗粒数量总浓度。样品颗粒数量浓度测量结果的准确与否与仪器的扩散损失、荷电效率、颗粒数量浓度检测仪的计数效率等因素密切相关。

实现颗粒数量浓度测量的仪器为凝结核粒子计数器（CPC）和法拉第杯气溶胶静电计（FCAE），对其颗粒计数器效率的评价在已有的凝结核粒子计数器和法拉第杯气溶胶静电计校准规范中已有相应的校准方法。在本校准规范中，规定了对整机颗粒计数效率的校准方法。

**5.5 测量重复性**

仪器的测量参数主要包括粒径和颗粒数量浓度。其中，粒径测量重复性除与自省的稳定性相关外，还与仪器粒径通道的数量密切相关。本研究组在（15~1000）nm范围内对仪器的粒径测量重复性进行了考察发现。由于通道宽度的原因，仪器在对相同样品测试时，多次测量结果均一致。即通道分辨力对测量结果的主要作用显著。鉴于上述结果，本规范中没有对仪器的粒径重复性进行考察。取而代之的是颗粒的数量浓度。