



北京市地方计量技术规范

JJF (京) XXXX-XXXX

黑碳监测仪校准规范

Calibration Specification for Black Carbon Monitor

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

北京市市场监督管理局 发布

黑碳监测仪校准规范

Calibration Specification for
Black Carbon Monitor

JJF(京) XXXX-XXXX

归口单位：北京市市场监督管理局

主要起草单位：北京市计量检测科学研究院

本规范委托 XXXX 负责解释

目 录

引言.....	(III)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 术语和计量单位.....	(1)
3.1 黑碳 black carbon (BC)	(1)
3.2 透射比标准滤光片 transmittance reference filter.....	(1)
4 概述.....	(1)
5 计量特性.....	(1)
5.1 流量示值误差.....	(2)
5.2 流量稳定性.....	(2)
5.3 检出限.....	(2)
5.4 稳定性.....	(2)
5.5 线性相关性.....	(2)
5.6 示值误差.....	(2)
5.7 示值重复性.....	(2)
6 校准条件.....	(2)
6.1 环境条件.....	(2)
6.2 测量标准及其它设备.....	(2)
7 校准项目和校准方法.....	(3)
7.1 流量示值误差.....	(3)
7.2 流量稳定性.....	(4)
7.3 检出限.....	(4)
7.4 光学稳定性.....	(5)
7.5 线性相关性.....	(5)
7.6 示值误差.....	(5)
7.7 示值重复性.....	(6)
8 校准结果表达.....	(6)
9 复校时间间隔.....	(6)
附录 A 碳黑颗粒物标准装置.....	(8)

附录 B 参考黑碳监测仪校准	(9)
附录 C 黑碳监测仪校准原始记录表格 (推荐)	(10)
附录 D 碳黑颗粒物标准装置	(13)
附录 E 参考黑碳监测仪校准	(14)

引 言

本规范依据 JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF1059《测量不确定度评定与表示》编写。

本规范的术语、主要技术指标参考了 QX/T 68-2007《大气黑碳气溶胶观测—光学衰减方法》、GB/T 31159-2014《大气气溶胶观测术语》、JJG 1034-2008《光谱光度计标准滤光器检定规程》、GB/T 39193-2020《环境空气 颗粒物质量浓度测定 重量法》的有关规定。

本规范为首次发布。

黑碳监测仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于光学衰减法的黑碳监测仪的校准，量程（0~200） $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，其他量程可参考此规范开展校准。

2 引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

QX/T 68-2007 《大气黑碳气溶胶观测—光学衰减方法》

JJG 1034-2008 《光谱光度计标准滤光器检定规程》

GB/T 39193-2020 《环境空气 颗粒物质量浓度测定 重量法》

3 术语和计量单位

3.1 黑碳 black carbon (BC)

由化石燃料和生物质不完全燃烧生成的，具有光学吸收特性和热稳定的一类含碳物质。

3.2 透射比标准滤光片 transmittance reference filter

透射比标准滤光片是用于传递光谱透射比的标准样品，其主要计量技术指标为光谱透射比，计量单位是 1。

4 概述

光学衰减法黑碳监测仪工作原理：环境空气通过样品采集单元，黑碳气溶胶被滤带（或滤膜）截留，黑碳监测仪通过测量滤带（或滤膜）上采集到的黑碳样品在 880nm 处的透射光衰减率来计算黑碳气溶胶浓度。

光学衰减法黑碳监测仪目前有单点位和双点位两类。其中双点位是指仪器工作时同时收集样品至两个相邻、大小相同的采样点，两个采样点的采样流量不同。通过双点位同时采样的方法可用于对滤带上过度累积而产生的颗粒间互相遮挡的影响（负载效应）进行算法补偿。

5 计量特性

5.1 流量示值误差

流量示值误差不超过±5%。

5.2 流量稳定性

1h内，每一次测试时间点流量变化±10%设定流量，1h平均流量变化±5%设定流量。

5.3 检出限

$\leq 5\text{ng/m}^3$ (1h)。

5.4 稳定性

$\pm 100\text{ng/m}^3$ (10min)

5.5 线性相关性

$k: 1 \pm 0.1$

5.6 示值误差

±20%

5.7 示值重复性

采用透射比标准滤光片测试，示值重复性不大于2%。

注:以上指标不适用于合格判定，仅供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：(10~35) °C；

6.1.2 湿度：≤85%RH；

6.1.3 大气压力：(86~106) kPa；

6.1.4 供电电源：AC (220±22) V，频率 (50±1) Hz。

6.2 测量标准及其它设备

6.2.1 流量校准装置

流量范围 (0.5~10) L/min，示值误差不超过±1.5%。

6.2.2 天平

十万分之一，I级。

6.2.3 透射比标准滤光片

透射比标准滤光片：二级以上，特定波长点的光谱透射比重复性<1%。

6.2.4 滤带（或滤膜）

采样滤带（或滤膜）应厚薄均匀，无针孔、无毛刺。滤带（或滤膜）对 40nm 碳黑颗粒的截留效率应 $\geq 99.7\%$ 。

6.2.5 碳黑颗粒物标准装置

碳黑颗粒物标准装置包括碳黑颗粒物发生器和检测舱，其中碳黑颗粒物发生器可采用超声雾化碳黑颗粒（或其他）或乙烯等有机物不完全燃烧的方法。碳黑颗粒物发生器能产生粒径小于 200nm 的单分散或多分散碳黑颗粒，黑碳浓度范围（1~200） $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，检测舱中碳黑颗粒物浓度在一个检测周期内的均匀性和稳定性均不超过 5%。标准装置组成及技术要求参见附录 A。

6.2.6 参考黑碳监测仪

参考黑碳监测仪测量范围（0.01~500） $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，最大允许误差不超过 $\pm 5\%$ ，示值重复性不大于 2%（采用透射比标准滤光片测试）。

6.2.7 滤膜采样装置

采样装置应连接紧密，避免漏气，采样流量偏差不超过 2%。采样管路应选用与采集物质不发生化学反应的材质，一般以不锈钢、铜或带有静电耗散功能的塑料等。

7 校准项目和校准方法

7.1 流量示值误差

将流量校准装置与被校仪器采样口连接，测量被校仪器的采样流量。每间隔 1 分钟，读取 1 次流量校准装置的测量值和被校仪器流量示值，=连续记录 3 组。如果被校仪器没有流量显示，以说明书等相关技术文件的标称值为准。分别计算标准值和被校仪器示值的算数平均值 $\overline{F_0}$ 和 $\overline{F_1}$ ，根据公式（1）计算采样流量示值误差。

$$\delta = \frac{\overline{F_1} - \overline{F_0}}{\overline{F_0}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： δ —流量示值误差，%；

$\overline{F_1}$ —被校仪器流量平均值，L/min；

$\overline{F_0}$ —被校仪器的标称值或平均标准值，L/min。

7.2 流量稳定性

被校采样器运行稳定后，用流量校准装置测量被校采样器流量 Q_0 并开始计时，每隔 15min 记录一次流量数值，共记录 1h。将记录的 4 个采样流量值的算术平均值 \bar{F} 作为被校仪器 1h 采样流量的平均值。按照公式 (2) 计算 1h 采样流量偏差 ΔF ，按照公式 (3) 计算被校仪器测试时间点的采样流量偏差。

$$\Delta F = \frac{\bar{F} - F_0}{F_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： ΔF_1 —采样流量偏差，%；

\bar{F} —被校仪器 1h 采样流量平均值，L/min；

F_0 —被校仪器采样流量标称值或当天设定值，L/min；

$$\Delta F_t = \frac{F_t - F_0}{F_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中： ΔF_t —测试时间点的采样流量偏差，%；

F_t —被校仪器测试时间点采样流量平均值，L/min；

t —每天测试的时间点，（ t 为 15min、30min、45min、1h）。

7.3 检出限

在仪器进气口接上高效过滤器，连续运行最少 7 小时，记录仪器分钟数据并计算成小时均值。根据公式 (4) 计算小时值标准方差 S ，根据公式 (5) 计算检出限 DEL 。

$$S = \frac{1}{C_n} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^n (C_n - \bar{C}_n)^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

$$DEL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (5)$$

式中： S — n 次测定的标准偏差， ng/m^3 ；

DEL —检出限， ng/m^3 ；

n —样品的平行测定次数， $n \geq 7$ ；

t —自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布，当自由度为 6 时， t 值为 3.143。

7.4 稳定性

仪器正常开机,不启动采样,开启光源和检测器,连续测试 10min,记录 880nm 处黑碳测量分钟值,首次测量黑碳浓度分钟值记为 C_0 ,随后每分钟的测量值记为 C_i ,根据公式(6)计算每分钟测量值 C_i 与初始测量值 C_0 的差,取最大差值作为光学稳定性。

$$\Delta C_i = C_i - C_0 \quad (6)$$

式中: ΔC_i —第 i 分钟测量值与初始测量值的差值, ng/m^3 ;

C_i —被校仪器第 i 分钟测量值, ng/m^3 ;

C_0 —初始测量分钟值, ng/m^3 ;

7.5 线性相关性

仪器正常运行时,进入滤光片测试模式,依次测定 4 个梯度的透射比标准滤光片,记录光衰减值。随后将标准滤光片透射比与被检仪器光衰减值进行线性回归,以标准滤光片透射比作为横轴,被校设备的光衰减值作为纵轴,采用最小二乘法进行拟合,按照公式(7)计算斜率。

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r}) \times (c_i - \bar{c})}{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})} \quad (7)$$

式中: k —回归曲线斜率;

C_i —被检设备第 i 透射比光衰减值;

r_i —标准滤光片第 i 透射比值;

7.6 示值误差

利用碳黑颗粒物标准装置依次发生 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$, $60\mu\text{g}/\text{m}^3$, $90\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右的碳黑浓度,待碳黑浓度稳定后,参考设备和被检仪器分别在每个浓度至少连续测量 6 个值,计算参考仪器的测量平均值 C_{0i} 和被检仪器的测量平均值 C_{1i} ,每个浓度重复测量 3 次,分别计算 3 次 C_{0i} 和 C_{1i} 的平均值,再按式(8)计算该点的示值误差。

$$\delta = \frac{\bar{C}_{0i} - \bar{C}_{1i}}{\bar{C}_{0i}} \times 100\% \quad (8)$$

式中: δ —示值误差, %;

C_{0i} —参考仪器测量值, ng/m^3 ;

C_{1i} —被检仪器测量值, ng/m^3 。

7.7 示值重复性

选取第 2 梯度透射比标准滤光片, 被检设备处于滤光片测量模式下, 对该滤光片连续测量 6 次, 记录光衰减值 ATN , 用公式 (9) 计算其示值重复性。

$$S = \frac{1}{ATN_n} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^n (ATN_n - \overline{ATN_n})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (9)$$

式中: S ——示值重复性;

ATN ——光衰减值;

n ——滤光片平行测定次数, $n=6$ 。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映, 校准证书或报告至少包括以下信息:

- a) 标题, 如“校准证书”或“校准报告”;
- b) 实验室名称和地址;
- c) 进行校准的地点 (如果不在实验室内进行校准);
- d) 证书或报告的惟一性标识 (如编号), 每页及总页数的标识;
- e) 送校单位的名称和地址;
- f) 被校对象的描述和明确标识;
- g) 进行校准的日期, 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应说明被校对象的接受日期;
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应对抽样程序进行说明。校准环境的描述;
- i) 对校准所依据的技术规范的标识, 包括名称及代码;
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- k) 校准环境的描述;
- l) 校准结果及测量不确定度的说明
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识、以及签发日期;
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- o) 未经实验室书面批准, 不得部分复制证书或报告的声明。

9 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素所决定，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，建议不超过 1 年。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后，应对仪器重新校准。

附录 A

碳黑颗粒物标准装置

图 A.1 为碳黑颗粒物标准装置结构示意图, 主要包括碳黑颗粒物发生器和检测舱两部分。

当碳黑颗粒物发生器采用雾化碳黑颗粒(或其他与黑碳具有相同吸光特性的物质)时, 碳黑颗粒溶液的配制为碳黑颗粒(粒径 $\leq 200\text{nm}$)和表面活性剂按一定比例配制, 超声一定时间使碳黑颗粒均匀分散在溶剂中, 通过碳黑颗粒物发生器将碳黑颗粒雾化至混匀舱中, 调节洁净稀释空气使混匀舱中碳黑颗粒浓度稳定在检测范围。

当碳黑颗粒物发生器采用有机物不完全燃烧法时, 调节燃烧气、助燃气体积比, 使有机物不完全燃烧产生的碳黑颗粒粒径小于 200nm , 燃烧产生气体经冷却后进入混匀舱, 随后调节洁净稀释空气使混匀舱中碳黑颗粒浓度稳定在检测范围。

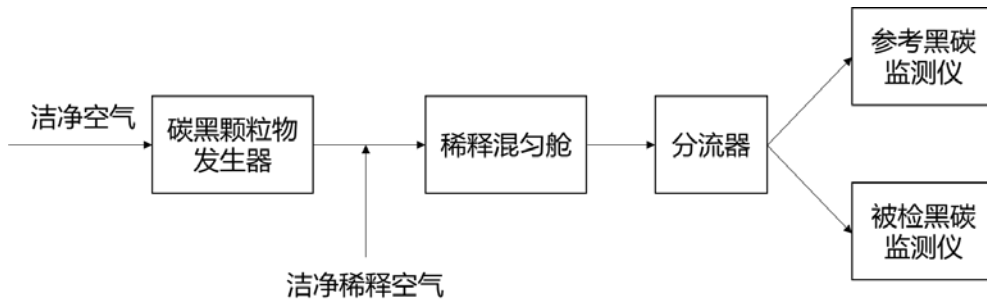


图 A.1 碳黑颗粒物标准装置结构示意图

附录 B

参考黑碳监测仪校准

图 B.1 为参考黑碳监测仪校准示意图，采用雾化碳黑颗粒法发生碳黑颗粒，调节洁净稀释空气比例，依次使混匀舱中碳黑颗粒物浓度稳定在 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $60\mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $90\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右。分流器的一端连接参考黑碳监测仪，另一端连接滤膜采样装置，两者采样流量保持一致。此外，滤膜在采样前和采样后均需经恒温恒湿处理，按照公式 (B.1) 计算得到滤膜称重浓度 C_0 。记录参考黑碳监测仪分钟测量值，计算采样时间段内平均值作为参考黑碳监测仪测量值 C_1 。随后按照公式 (8) 计算参考黑碳监测仪与滤膜称重浓度的示值误差，参考黑碳监测仪示值误差应不超过 $\pm 5\%$ 。

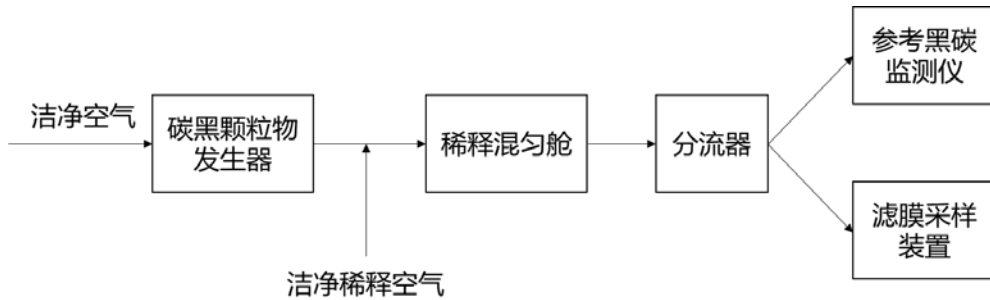


图 B.1 参考黑碳监测仪校准示意图

$$C_0 = \frac{M_2 - M_1}{q_v \times t} \times 1000 \quad (\text{B.1})$$

式中： C_0 ——标准黑碳浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

M_1 ——滤膜采集粉尘前的质量， μg ；

M_2 ——滤膜采集粉尘后的质量， μg ；

q_v ——采样流量，L/min；

t ——采样时间，min。

附录 C

黑碳监测仪校准原始记录表格（推荐）

委托单号_____证书编号_____

送检单位_____校准地点_____

仪器名称_____仪器型号_____

仪器编号_____制造厂商_____

环境条件：温度_____℃ 湿度_____ %RH

本次测量所使用的主要计量器具

标准器名称	编号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	证书编号/溯源单位	有效期至

1 流量示值误差

设定流量 L/min	流量测量值 (L/min)			平均值 L/min	示值误差 %
	1	2	3		

2 流量稳定性

时间 项目	0h	15min	30min	45min	1h	平均值
流量(mL/min)						
稳定性 (%)						

3 检出限

小时测量均值 (ng/m ³)							标准偏差 (ng/m ³)	检出限 (ng/m ³)
1	2	3	4	5	6	7		

4 稳定性

时间 (min)	880nm 处黑碳浓度测量值 (ng/m ³)	与初始值的差值 (ng/m ³)
0		
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

5 线性相关性

标准滤光片透射比	被检仪器光衰减值	线性拟合曲线

6 示值误差

测量	被检仪器测量值 (ng/m ³)	参考仪器测量值 (ng/m ³)	误差

浓度点	1	2	3	4	5	6	每组平均值	1	2	3	4	5	6	每组平均值	%
浓度点 1															
浓度点 2															
浓度点 3															

7 示值重复性

光学衰减值						重复性 (%)
1	2	3	4	5	6	

校准员_____

核验员_____

校准日期：_____年__月__日

附录 D

黑碳监测仪校准证书内页

证书编号: ×××××-×××××

校准结果

校准项目	技术要求	校准结果
流量示值误差	$\pm 5\%$	
流量稳定性	1h 内, 每一次测试时间点流量变化 $\pm 10\%$ 设定流量, 1h 平均流量变化 $\pm 5\%$ 设定流量。	
检出限	$\leq 5\text{ng/m}^3$ (1h)	
稳定性	$\leq 100\text{ng/m}^3$ (10min)	
线性相关性	$k: 1 \pm 0.1$	
示值误差	$\pm 20\%$	
示值重复性	$\leq 2\%$	

第×页 共×页

附录 E

黑碳监测仪示值误差测量结果的不确定度评定报告

1 概述

1.1 校准方法：按照本校准规范对分析仪进行校准。

1.2 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

1.4 被校仪器：黑碳监测仪。

2 不确定度评定分析

2.1 测量模型

示值误差测量模型：

$$\delta_c = \frac{C_c - C_R}{C_R} \quad (1)$$

式中：

δ_c ——被校仪器的示值误差，%；

C_c ——被校仪器的黑碳浓度示值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

C_R ——参考黑碳监测仪的黑碳浓度示值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.2 不确定度来源

影响示值测量不确定度的因素有：

——校准装置黑碳气溶胶发生浓度的不稳定性；

——气溶胶分流器通道偏差；

——参考黑碳监测仪引入的不确定度；

——测量重复性引入的不确定度，包括：环境条件、人员操作、流量控制以及仪器的变动性等各种随机因素。

2.3 标准不确定度评定

2.3.1 被校黑碳监测仪的测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_r(C_c)$

采用不确定度的 A 类评定

$$u_r(C_c) = \frac{s(C_c)}{C_c \sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{n=1}^6 (c_n - \bar{C}_c)^2}{n-1}}}{C_c \sqrt{n}} \quad (2)$$

表1 被校黑碳监测仪6次重复测量黑碳浓度值

标准浓度值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测量浓度值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						重复性 (%)	相对标准 不确定度 $u_r(C_c)$ (%)
	1	2	3	4	5	6		
20	17.864	21.004	22.095	19.799	19.397	18.285	8.137	3.322
60	57.981	56.566	64.219	60.07	65.902	56.883	6.544	2.672
90	82.357	81.293	83.766	91.818	94.629	91.332	6.524	2.663

2.3.2 标准装置黑碳浓度不稳定性引入的不确定度 $u_r(C_R)_1$

黑碳浓度不稳定性引入的不确定度采用 A 类不确定度评定

$$u_r(C_R)_1 = \frac{s(C_s)}{C_s \times \sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{n=1}^6 (C_s^n - \bar{C}_s)^2}{n-1}}}{C_s \times \sqrt{n}} \quad (3)$$

表2 标准黑碳监测仪6次重复测量黑碳浓度值

浓度值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测量次数						稳定性 (%)	相对标准 不确定度 $u_r(C_R)_1$ (%)
	1	2	3	4	5	6		
20	19.586	20.899	20.591	19.667	21.598	19.884	3.916	1.599
60	59.62	62.272	59.216	57.196	57.428	57.509	3.31	1.351
90	83.935	93.893	87.822	94.975	94.701	90.481	4.87	1.988

0.86%

2.3.3 气溶胶分流器偏差 β 引入的不确定度 $u_r(\beta)$

经国家法定计量检测机构校准，气溶胶分流器的通道偏差 β 为 0.9995，相对标准不确定度 $u_r(\beta) = 0.86\%$ 。

2.3.4 参考黑碳监测仪示值引入的相对标准不确定度 $u_r(\delta_R)$

根据校准规范要求,参考黑碳监测仪采用黑碳浓度标准测量方法(滤膜称重法)进行校准,其测量结果的不确定度与标准装置黑碳浓度不稳定性、PM_{2.5}采样器流量不稳定性、电子天平称量不确定度、气溶胶分流器偏差 β 引入的不确定度有关。因此,参考黑碳监测仪示值引入的相对标准不确定度 $u_r(C_R)$ 根据公式(4)进行计算。

$$u_r(\delta_R) = \sqrt{u_r^2(C_R)_1 + u_r^2(V) + u_r^2(M) + u_r^2(\beta)} \quad (4)$$

其中,经国家法定计量检测机构校准,PM_{2.5}采样器在(0.1~20)L/min的采样流量范围内,最大允许误差为 $\pm 1.7\%$,参照不确定度的B类评定,假设符合均匀分布,相对标准不确定度 $u_r(V) = 1.7\%/\sqrt{3} = 1.0\%$;经国家法定计量检测机构校准,相对标准不确定度 $u_r(M) = 0.01\%$ 。 $u_r(C_R)_1$ 和 $u_r(\beta)$ 的值可参考2.3.2和2.3.3。

因此,当黑碳气溶胶浓度为 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, $u_r(\delta_R) = 2.06\%$;

当黑碳气溶胶浓度为 $60\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, $u_r(\delta_R) = 1.88\%$;

当黑碳气溶胶浓度为 $90\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, $u_r(\delta_R) = 2.38\%$ 。

2.3.5 被校黑碳监测仪示值误差相对标准不确定度 $u_r(\delta_c)$

$$u_r(\delta_c) = \sqrt{u_r(C_c)^2 + u_r(C_R)^2 + u_r(C_R)_1^2 + u_r(\beta)^2} \quad (5)$$

因此,当黑碳气溶胶浓度为 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, $u_r(\delta_c) = 4.310\%$;

当黑碳气溶胶浓度为 $60\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, $u_r(\delta_c) = 3.639\%$;

当黑碳气溶胶浓度为 $90\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, $u_r(\delta_c) = 4.177\%$;

取包含因子 $k=2$,被校黑碳监测仪示值误差的相对扩展不确定度:

$$U_{\text{rel}}(\delta_c) = 2 \cdot u_{\text{rel}}(\delta_c) \quad (6)$$

因此,当黑碳气溶胶浓度为 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, $U_{\text{rel}}(\delta_c) = 8.620\%$;

当黑碳气溶胶浓度为 $60\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, $U_{\text{rel}}(\delta_c) = 7.278\%$;

当黑碳气溶胶浓度为 $90\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, $U_{\text{rel}}(\delta_c) = 8.354\%$ 。

