



北京市地方计量技术规范

JJF (京) XXXX-XXXX

颗粒物采样器采样物理效率性能参数校 准规范 荧光微球洗脱法

Calibration Specification for Ambient Air Particulate Samplers

Fluorescent Microsphere Elution Method

(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

颗粒物采样器采样物理效率性能
参数校准规范
荧光微球洗脱法

JJF(京) XX-XXXX

Calibration Specification for Ambient Air Particulate

Samplers Fluorescent Microsphere Elution Method

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

参加起草单位：天津津普利环保科技股份有限公司

本规范委托 XXXXXXXX 负责解释

目 录

引 言.....	III
1 范围.....	1
2 引用文件.....	1
3 术语.....	1
4 概述.....	1
5 计量性能.....	2
6 校准条件.....	2
6.1 环境条件.....	2
6.2 校准用设备和标准物质.....	2
7 校准项目和校准方法.....	3
8 校准结果表达.....	4
9 复校时间间隔.....	5
附录 A.....	6
附录 B.....	9
附录 C.....	2

引 言

本规范依据 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》和 JJF 1059-2012《测量不确定度评定与表示》编写，参考了 JJF1826-2020《空气微生物采样器校准规范》、GB/T38517-2020《颗粒生物气溶胶采样和分析通则》和 GB/T 39990-2021《颗粒 生物气溶胶采样器 技术条件》的有关规定。

本规范为首次发布。

颗粒物采样器采样物理效率性能参数校准规范

荧光微球洗脱法

1 范围

本规范适用于基于荧光微球洗脱法的颗粒物采样器采样单元采样物理效率的校准。

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。

GB/T 38517-2020《颗粒生物气溶胶采样和分析通则》

GB/T 39990-2021《颗粒 生物气溶胶采样器 技术条件》

3 术语

3.1 气溶胶 aerosol

颗粒物悬浮于气体介质中形成的稳定分散系。

3.2 空气动力学直径 particle aerodynamic diameter

在重力作用下，与被表征颗粒具有相同自由沉降速度的单位密度（ 1000 kg/m^3 ）球形颗粒的直径。

3.3 采样物理效率 sampling physical efficiency

在采样过程中能够采集到的某种特定粒径的气溶胶粒子数量占通过该采样器的此粒径气溶胶粒子总数的百分数。[GB/T 39990-2021]

4 概述

颗粒物采样器一般是通过粒子的空气动力学运动轨迹不同进行分离和采集，原理包括撞击式、虚拟撞击式和气旋式等，在生态环境、卫生疾控和生物医药等领域有广泛应用。颗粒物采样器结构如图 1 所示，环境气溶胶（对应浓度 C_0 ）通过采样头进入仪器，在采样部件由于颗粒尺寸或动力学运动特性，大部分被采样部件（滤膜、培养皿或采集液）所截留（对应浓度 C_1 ），剩下未被捕集或逃脱的颗粒随气流从出气口排出（对应浓度 C_2 ）。采样器采样物理效率= C_1/C_0 。

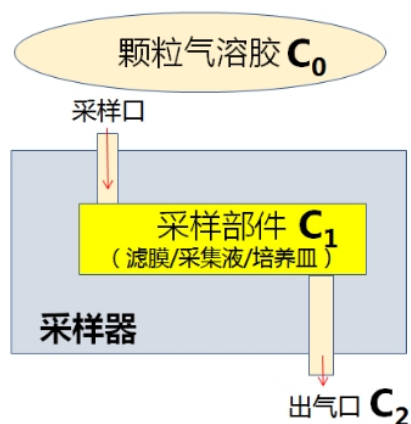


图 1 采样器采样物理效率检测原理图

荧光微球洗脱法通过产生浓度足够均匀、稳定的特定粒径单分散荧光微球气溶胶，再分别将滤膜采样器和被检采样器采集到的荧光微球洗脱、定容、荧光定值，从而得到某一特定粒径对应的采样物理效率。该方法不受管路和出气口对颗粒吸附或截留的影响，适用范围广。

5 计量性能

采样物理效率

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：(10~30) °C。

6.1.2 相对湿度：≤85%。

6.1.3 大气压力：(86~106) kPa。

6.1.4 供电电源：电压(220±22) V，频率(50±1) Hz。

6.2 校准用设备和标准物质

6.2.1 荧光微球标准物质：使用国家有证标准物质，粒径范围(0.3~5) μm， $U_{rel} \leq 5\%$ ($k=2$)。

6.2.2 荧光光度计：波长示值误差±1.0nm，检出限≤ 5×10^{-10} g/mL（硫酸奎宁），荧光光谱峰值重复性≤1%。

6.2.3 颗粒物气溶胶模拟舱：

该装置用于采样物理效率的检测，被检仪器所占体积不能超舱内体积的 10%；整个检测过程保持舱内微正压（压差≤200Pa），产生的颗粒物气溶胶浓度在一个检测周期（如

果周期 $<10\text{min}$ ，则按 10min 考核) 内稳定性 $\leq 5\%$ ，均匀性 $\leq 5\%$ 。

6.2.4 滤膜采样装置：(0~100) L/min，采样流量误差 $\leq 3\%$ ，采样流量稳定性 $\leq 3\%$ 。

6.2.5 容量瓶：(0~25) mL，A 级

6.2.6 移液器：(100~1000) μL ，MPE: $\pm 2.0\%$ ；(20~200) μL ，MPE: $\pm 4.0\%$ 。

7 校准项目和校准方法

7.1 校准前准备

7.1.1 采样器外观检查

通过目测、手动检查，确认采样器无损坏、破裂等影响采样性能因素。

7.1.2 采样器参数确认

根据使用说明书，了解颗粒物采样器额定工作流量和确认采样器采样介质类型及剂量要求。校准采样物理效率时，按说明书要求使用指定类型和剂量的采样介质，在工作点流量下进行校准。

7.2 颗粒物气溶胶的发生

7.2.1 雾化前准备

在每次雾化产生颗粒物气溶胶开始之前，需要清理模拟舱，将舱内残留的颗粒物排出舱外，保证舱内的颗粒物数浓度不超过 $5\text{个}/\text{cm}^3$ 。

7.2.2 颗粒物气溶胶的发生

选择粒径范围为(0.3~5) μm 的单分散荧光粒子，按一定比例混合分散到水或乙醇等合适的液体溶剂中，配制成颗粒物悬浊液，用雾化产生气溶胶，通过稀释或加热除湿后，通入模拟舱并进行充分混合，使得气溶胶湿度不大于 50%RH。测量静态箱中三个以上点位抽取的气溶胶样品粒径和浓度，确保三个点的气溶胶浓度相对标准偏差 $\leq 10\%$ 。

为保证后续采集到的目标粒径的颗粒物荧光强度值不受本底噪声影响，可通过调整气溶胶浓度或增大采样流量等参数来实现增加颗粒物气溶胶的浓度。

7.3 采样物理效率测量

7.3.1 采样物理效率

将颗粒物采样器与参比滤膜采样器的采样口位于同一高度，发生某个粒径的单分散荧光粒子气溶胶，待模拟舱内的颗粒物浓度稳定，同时开启颗粒物采样器和滤膜采样器，采样流量分别记为 Q_1 和 Q_2 ，采集一段时间后，同时停止采样。将颗粒物采样器和滤膜采样器到的荧光微球，加入适量的溶剂进行多次冲洗（如果是滤膜，需要进行超声，且至少反复洗脱三次），并分别定容到一定的体积 V_1 和 V_2 ，利用荧光光度计分别检测待测颗粒物

采样器和滤膜采样器采集液的荧光强度值 I_1 和 I_2 。一般认为溶液荧光强度小于 100 是不可信的。当荧光强度较强（大于 200），荧光强度和浓度近似呈正比，此时通过公式（1）得到采样物理效率 η ：

$$\eta = \frac{I_1 V_1 Q_2}{I_2 V_2 Q_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

I_1 -----颗粒物采样器采集的颗粒物荧光强度值；

I_2 -----滤膜采样器采集的颗粒物荧光强度值；

Q_1 -----颗粒物采样器对应采样流量，L/min；

Q_2 -----滤膜采样器对应采样流量，L/min；

V_1 -----颗粒物采样器洗脱液定容体积，mL；

V_2 -----滤膜采样器洗脱液定容体积，mL。

重复以上步骤，分别测量多个不同粒径的荧光粒子对应的采样物理效率。

7.3.2 采样物理效率的示值误差

重复 7.3.1 的步骤 3 次，得到某一特定粒径对应的采样物理效率平均值，根据公式（2）计算采样物理效率的示值误差：

$$\Delta\eta = \bar{\eta} - \eta_s \quad (2)$$

式中：

$\Delta\eta$ -----颗粒物采样器采样物理效率的示值误差；

$\bar{\eta}$ -----颗粒物采样器三次采样物理效率的平均值；

η_s -----待测颗粒物采样器的采样物理效率理论值。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- 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收日期;
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应对被校样品的抽样程序进行说明;
- i) 校准所依据的技术规范的标识, 包括名称及代号;
- 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) 校准结果及其测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范偏离的说明;
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期;
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- p) 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

建议复校时间间隔一般不超过一年。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决定, 送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。如果仪器经维修、更换重要部件或对仪器性能有怀疑时, 应重新校准。

附录 A

采样物理效率的不确定度评定示例

A. 1 概述

按规范要求, 依次分别选择不同粒径的荧光粒子, 发生均匀、稳定的气溶胶, 待浓度稳定后, 开启颗粒物采样器和滤膜采样器同时采样, 利用荧光光度计检测颗粒物采样器采集液和滤膜采样器采集的颗粒物浓度, 计算采样器的采样物理效率。

A. 2 待测颗粒物采样器采样流量引入的不确定度 $u(Q)$

用流量校准装置测量被校采样器流量, 重复测量 3 次, 计算流量示值误差。测量模型如下:

$$Q_s = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3}{3} \quad (\text{A.1})$$

$$\Delta Q = \frac{Q - Q_s}{Q_s} \times 100\% \quad (\text{A.2})$$

式中:

Q -----待测采样器流量设定值, L/min;

Q_1 、 Q_2 、 Q_3 -----流量校准装置 3 次测量值, L/min;

Q_s -----流量校准装置标准值, L/min。

由公式 (A.2) 得出, Q 是被校采样器流量设定值, 是一常数, 因此不确定度来源仅为流量校准装置标准值 Q_s 引入, 则标准不确定度计算公式为:

$$u(Q) = cu(Q_s) \quad (\text{A.3})$$

其中, 灵敏系数 $c = \frac{\partial \Delta Q}{\partial Q_s} = -\frac{Q}{Q_s^2}$ 。

A. 2.1 不确定度来源

流量 (量值) 测量不确定度的来源有流量校准装置引入的不确定度和环境条件、人员操作和被校仪器等各种因素引入的不确定度。

1) 流量校准装置引入的标准不确定度 $u_1(Q_s)$

流量校准装置的相对扩展不确定度为 1.5% ($k=2$), 则流量校准装置引入的标准不确定度分量为:

$$u_1(Q_s) = \frac{1.5\%}{2} \times 12.5\text{L/min} = 0.094\text{L/min}$$

2) 重复性引入的标准不确定度 $u_2(Q_s)$

由环境条件、人员操作和被校仪器等各种因素引入的标准不确定度：

采样器流量设定为 12.5L/min，对采样器进行 10 次重复测量，流量校准装置的实测流量分别为 12.3L/min、12.5L/min、12.7L/min、12.6L/min、12.4L/min、12.4L/min、12.6L/min、12.5L/min、12.3L/min、12.6L/min，平均值为 12.5L/min。

因此被校采样器流量示值单次测量的实验标准偏差为 $s=0.14$ L/min。实际校准中重复测量 3 次取平均值，因此采样器流量标准值重复测量引入的不确定度分量为：

$$u_2(Q_s) = \frac{0.14 \text{ L/min}}{\sqrt{3}} = 0.081 \text{ L/min}$$

采样流量的标准不确定度汇总

表 1.1 标准不确定度一览表

标准不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度值
$u_1(Q_s)$	流量校准装置	0.094L/min
$u_2(Q_s)$	采样器流量标准值重复性	0.081L/min

采样流量的合成标准不确定度

$$u_c(\Delta Q) = \sqrt{c^2(u_1(Q_s))^2 + c^2(u_2(Q_s))^2} = 0.99\%$$

采样流量的扩展不确定度

$$U = k \times u_c(\Delta Q) = 1.98\% \quad (k=2)$$

A.3 采样物理效率测量模型

采样物理效率测量模型：

$$\eta = \frac{I_1 V_1 Q_2}{I_2 V_2 Q_1} \times 100\% \quad (\text{A.4})$$

式中：

I_1 -----颗粒物采样器采集的颗粒物荧光强度值；

I_2 -----滤膜采样器采集的颗粒物荧光强度值；

Q_1 -----颗粒物采样器对应采样流量，L/min；

Q_2 -----滤膜采样器对应采样流量，L/min；

V_1 -----颗粒物采样器洗脱液定容体积，mL；

V_2 -----滤膜采样器洗脱液定容体积，mL。

A.4 采样物理效率不确定度来源分析

采样物理效率的不确定度来源：

(1) 采样流量引入的不确定度 $u(Q)$;

(2) 容量瓶引入的不确定度 $u(V)$;

(3) 标准物质引入的不确定度 $u(I)$ 。

A. 4.1 采样流量引入的不确定度 $u(Q)$

由公式 (A.4) 可知灵敏系数 $c(Q_1) = \frac{\partial \eta}{\partial Q_1} = -\frac{I_1 V_1 Q_2}{I_2 V_2 Q_1^2}$, $c(Q_2) = \frac{\partial \eta}{\partial Q_2} = \frac{I_1 V_1}{I_2 V_2 Q_1}$

雾化 $1\mu\text{m}$ 的荧光粒子, 待测采样器和滤膜采样器的采样流量为 $12.5\text{L}/\text{min}$, 进行采集和洗脱之后, 最终定容到 25mL 的容量瓶中, 利用荧光光度计检测荧光强度分别为 $I_1 = 616$, $I_2 = 796$, 滤膜采样器采样流量的 $U_{\text{rel}}=0.63\%$ ($k=2$), $u(Q_2)=\frac{0.63\%}{2}\times 12.5\text{L}/\text{min}=0.04\text{L}/\text{min}$, 从 A.4.2 可知待测采样器采样流量的 $U=1.98\%$ ($k=2$), $u(Q_1)=0.99\%\times 12.5\text{L}/\text{min}=0.12\text{L}/\text{min}$ 。因此采样流量引入的不确定度为:

$$\begin{aligned} u(Q) &= \sqrt{c(Q_1)^2(u(Q_1))^2 + c(Q_2)^2(u(Q_2))^2} \\ &= \sqrt{\left(-\frac{616}{796 \times 12.5}\right)^2 (0.12)^2 + \left(\frac{616}{796 \times 12.5}\right)^2 (0.04)^2} = 0.78\% \end{aligned}$$

A. 4.2 容量瓶引入的不确定度 $u(V)$

根据规范, 标称容量 25mL 的容量瓶, A 级对应的允许误差为 ± 0.03 , 则标准不确定度为 $u(V)=\frac{0.03\text{mL}}{\sqrt{3}\times 25\text{mL}}=0.068\%$,

令 $V_{\text{rel}}=V_1/V_2$, 则灵敏系数 $c(V_{\text{rel}}) = \frac{\partial \eta}{\partial V_{\text{rel}}} = \frac{I_1 Q_2}{I_2 Q_1} = \frac{616}{796} = 0.77$

A. 4.3 标准物质引入的不确定度 $u(I)$

根据标物证书, 标准物质的相对扩展不确定度 U_{rel} 为 5% ($k=2$), 所以, 相对不确定度为 2.5% 。

令 $I_{\text{rel}}=I_1/I_2$, 则灵敏系数 $c(I_{\text{rel}}) = \frac{\partial \eta}{\partial I_{\text{rel}}} = \frac{V_1 Q_2}{V_2 Q_1} = 1$

A. 4.3 合成不确定度

$$\begin{aligned} u_c &= \sqrt{u(Q)^2 + c(V_{\text{rel}})^2(u(V))^2 + c(I_{\text{rel}})^2(u(I))^2} \\ &= \sqrt{0.78\%^2 + 0.77^2(0.068\%)^2 + 1^2(2.5\%)^2} = 2.62\% \end{aligned}$$

A. 4.3 扩展不确定度

$$U = k \times u_c = 5.3\% \quad (k=2)$$

附录 B

校准记录格式（推荐）

记录编号:		委托单位:			
仪器名称:		型号:			
制造厂:		出厂编号:			
环境温度:	相对湿度:	检定日期:			
检定依据:					
检定使用的标准器:					
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/ 最大允许误差	设备编号	检定/校准 证书编号	有效期至

一、采样物理效率及重复性

粒径 (μm)	采样物理效率 (%)			平均值	重复性
	1	2	3		

附录 C

校准证书内页格式（推荐）

校准项目	校准结果		
采样物理效率	序号	粒径 (μm)	采样物理效率 (%)
	1		
	2		
	3		
	4		
