



# 中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-202X

## 环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性 离子连续自动监测系统校准规范

Calibration Specification of Ambient Air Water-Soluble Ions Continuous

Automated Monitoring System for Particulate Matter(PM<sub>2.5</sub>)

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）  
中水溶性离子连续自动监测  
系统校准规范

JJF XXX—XXXX

Calibration Specification of Ambient Air Water-Soluble Ions Continuous  
Automated Monitoring System for Particulate Matter(PM<sub>2.5</sub>)

归口单位： 全国生态环境监管专用计量测试技术委员会

主要起草单位： 中国环境监测总站

广东省广州市生态环境监测中心

上海市环境监测中心

中国计量科学研究院

参加起草单位： 青岛市标准化研究院

上海市计量研究院

中科三清科技有限公司

本规范委托全国生态环境监管专用计量测试技术委员会负责解释

**本规范主要起草人：**

王 瑜（中国环境监测总站）

梁永健（广东省广州市生态环境监测中心）

霍俊涛（上海市环境监测中心）

许 潇（中国计量科学研究院）

**参加起草人：**

王 婷（青岛市标准化研究院）

李学辉（上海市计量测试技术研究院）

汤莉莉（中科三清科技有限公司）

# 目 录

1 范围.....	1
2 术语.....	1
3 概述.....	1
4 计量特性.....	2
5 校准条件.....	2
5.1 环境条件.....	2
5.2 测量标准及其他设备.....	3
6 校准项目和校准方法.....	3
6.1 环境温度示值误差.....	3
6.2 环境大气压示值误差.....	4
6.3 采样流量示值误差.....	4
6.4 流量重复性.....	4
6.5 溶液体积误差.....	5
6.6 采样时长.....	5
6.7 分析周期.....	错误！未定义书签。
6.8 浓度示值误差.....	5
6.9 分离度.....	6
6.10 颗粒物捕集效率.....	6
7 校准结果表达.....	7
8 复校时间间隔.....	7
附录 A 颗粒物发生器溯源方法.....	9
附录 B 浓度示值误差的测量不确定度评定示例.....	11
附录 C 校准记录.....	15
附录 D 校准证书内页格式.....	18

# 引 言

JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1001《通用计量术语及定义》等共同构成支撑本规范的基础性系列标准。

本规范的校准方法和技术指标主要参考了 JJG 823《离子色谱仪》、HJ1328《环境空气颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)中水溶性离子连续自动监测技术规范》、HJ 653《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统系统要求及检测方法》等标准中内容。

本规范为首次发布。

# 环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统校准规范

## 1 范围

本规范适用于单一离子测量范围为（0.3-200） $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统。其它测量范围或测量原理的环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统也可参考本规范。

## 2 术语

### 2.1 颗粒物（粒径 $\leq 2.5\ \mu\text{m}$ ） particulate matter; PM<sub>2.5</sub> 【HJ 1328, 3.1】

环境空气中空气动力学直径 $\leq 2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒物，也称细颗粒物。

### 2.2 水溶性阴离子 water-soluble inorganic anions 【HJ 1328, 3.2】

环境空气颗粒物样品，在不加化学试剂的情况下用去离子水溶解的阴离子，包括Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等。

### 2.3 水溶性阳离子 water-soluble inorganic cations 【HJ 1328, 3.3】

环境空气颗粒物样品，在不加化学试剂的情况下用去离子水溶解的阳离子，包括Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等。

### 2.4 捕集效率 collection efficiency

环境空气中气体/颗粒物经过处理后，气体/颗粒物浓度测量示值与发生的气体/颗粒物浓度值之比（一般用百分数表示）。

## 3 概述

环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统（以下简称监测系统）是基于离子色谱原理，测量环境空气中水溶性离子组分浓度的监测系统。监测的水溶性阴离子包括Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，水溶性阳离子包括Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>。监测系统由样品采集单元、分离吸收单元、样品收集单元、分析单元、数据处理单元、显示单元、淋洗液单元、废液收集单元组成。系统结构见图1。

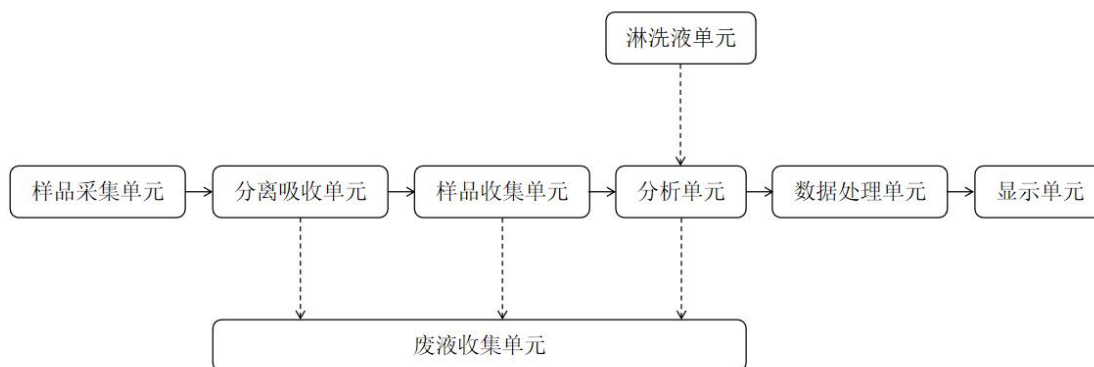


图1 环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统结构示意图

系统的工作原理为：样品采集单元将环境空气颗粒物进行切割分离并输送到样品分离吸收单元，样品分离吸收单元将环境空气中气体和颗粒物样品进行分离并被吸收液吸收后进入样品收集单元，分析单元将收集到的样品进行测量，数据处理单元将测量结果进行分析、计算、存储和传输，最后由显示单元显示测量结果。淋洗液单元具备淋洗液自动发生器或人工配制淋洗液，废液单元主要收集分离吸收单元、样品收集单元、分析单元产生的废液。

#### 4 计量特性

- 4.1 环境温度示值误差：±2℃；
- 4.2 环境大气压示值误差：±1kPa；
- 4.3 采样流量示值误差：±3%；
- 4.4 采样流量重复性：≤2%；
- 4.5 溶液体积误差：±5%；
- 4.6 采样时长：≥40 min，≤60 min；
- 4.7 浓度示值误差：±10%；
- 4.8 分离度：NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 色谱峰的分离度≥1.5，Na<sup>+</sup>和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 色谱峰的分离度：≥1.5；
- 4.9 颗粒物捕集效率：≥80%。

#### 5 校准条件

##### 5.1 环境条件

- 5.1.1 环境温度：（15~35）℃；
- 5.1.2 相对湿度：≤85%；

5.1.3 大气压：（80~106）kPa；

5.1.4 供电电压：（220±22）V AC，供电频率（50±1）Hz。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 颗粒物发生装置：可发生准确浓度的水溶性离子颗粒物的设备；发生颗粒物浓度  $U_{rel} \leq 7\%$  ( $k=2$ )；使用氯化钾标准物质 ( $U_{rel} \leq 0.2\%$ ,  $k=2$ ) 或液体标准物质。

5.2.2 零空气：颗粒物发生装置通过活性炭等，进一步去除其中的酸、碱性气体。

5.2.3 液体标准物质均应使用有证标准物质，要求如表 1 所示。

5.2.4 流量标准装置：准确度级别不低于 1.0 级。

5.2.5 标准温度计：（0~100）℃，分度值 0.1℃，最大允许误差为 ±0.2℃。

5.2.6 秒表：分度值 0.01s。

5.2.7 标准气压计：测量范围为（80~106）kPa，最大允许误差为 ±2.5hPa。

5.2.8 容量比较法标准器：测量范围应大于被校系统采样单元的容量，其最大允许误差绝对值应不大于被校系统采样单元的最大允许误差绝对值的 1/3，如量入式量筒(In)等。

5.2.9 容量瓶和移液管：A 级。

表 1 液体标准物质要求

标准物质名称	浓度 (mg/L)	相对扩展不确定度
钠单元素溶液标准物质	1000	不大于 1%， $k=2$
钾单元素溶液标准物质	1000	不大于 1%， $k=2$
镁单元素溶液标准物质	1000	不大于 1%， $k=2$
钙单元素溶液标准物质	1000	不大于 1%， $k=2$
铵根离子溶液标准物质	1000	不大于 1%， $k=2$
氯根标准物质	1000	不大于 1%， $k=2$
硝酸根标准物质	1000	不大于 1%， $k=2$
硫酸根离子溶液标准物质	1000	不大于 1%， $k=2$

## 6 校准项目和校准方法

校准过程中，监测系统各项设置应与日常使用的监测状态保持一致，监测系统应处于正常工作状态。

### 6.1 环境温度示值误差

将标准温度计量置于被校监测系统温度传感器旁同一高度处，待标准温度计读数稳



定后,分别读取并记录标准温度计温度示值  $T_s$  和被校监测系统温度示值  $T_m$ ,按公式(1)计算环境温度示值误差。

$$\Delta T = T_m - T_s \quad (1)$$

式中:

$\Delta T$ —环境温度示值误差, °C;

$T_m$ —被校监测通温度示值, °C;

$T_s$ —标准温度计温度示值, °C。

## 6.2 环境大气压示值误差

将标准气压计置于被校监测系统气压传感器旁同一高度处,分别读取并记录标准气压计压力示值  $P_s$  和被校监测系统压力示值  $P_m$ ,按公式(2)计算环境大气压示值误差。

$$\Delta P = P_m - P_s \quad (2)$$

式中:

$\Delta P$ —大气压示值误差, kPa;

$P_m$ —被校仪器压力示值, kPa;

$P_s$ —标准气压计压力示值, kPa。

## 6.3 采样流量示值误差

将流量标准装置与被校监测系统仪器采样口相连,开始采样,分别读取并记录流量标准装置工况流量示值和被校监测系统工况流量示值,重复测量3次,按公式(3)计算采样流量示值误差。

$$\Delta Q = \frac{\overline{Q_m} - \overline{Q_s}}{\overline{Q_s}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

$\Delta Q$ —采样流量示值误差, %;

$\overline{Q_m}$ —被校监测系统流量示值的算术平均值, L/min;

$\overline{Q_s}$ —流量标准装置流量示值的算术平均值, L/min。

## 6.4 流量重复性

按照与6.3相同方法,使用流量标准装置测量被校监测系统工况流量,重复测量6次,分别读取并记录流量标准装置工况流量示值和被校监测系统工况流量示值,按公式(4)计算流量重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{Q}_m} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_{m,i} - \bar{Q}_m)^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： $s_r$ —流量重复性，%；

$Q_{m,i}$ —被校监测系统第*i*次流量示值，L/min；

$\bar{Q}_m$ —被校监测系统流量示值的算术平均值，L/min；

$n$ —测量次数。

### 6.5 溶液体积误差

采样完成后，将被校监测系统样品收集单元中的样品溶液直接注入量入式量筒中，读取注入量，按照公式（5）计算溶液体积误差。

$$\Delta V = V_m - V_s \quad (5)$$

式中：

$\Delta V$ —溶液体积误差，mL；

$V_m$ —被校监测系统溶液体积显示值，mL；

$V_s$ —量入式量筒测量示值，mL。

### 6.6 采样时长

采样开始时，使用秒表开始计时，采样结束时结束计时，记录秒表时间

$$\Delta T_{sample} = T_{s-end} - T_{s-start} \quad (6)$$

式中：

$\Delta T_{sample}$ —采样时长，min；

$T_{s-start}$ —采样开始时间，h-min；

$T_{s-end}$ —采样结束时间，h-min。

### 6.7 浓度示值误差

配制表 2 低、中、高 3 个浓度点的标准溶液，待监测系统运行稳定后，采用手动进样方式，将标准溶液注入离子色谱系统，重复测量 2 次，按照公式（7）计算各浓度点示值误差。

$$\Delta C = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (7)$$

式中：

$\Delta C$ —浓度示值误差，%；

$C_s$ —标准物质浓度值,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\bar{C}$ —被校监测系统测量示值的算术平均值,  $\mu\text{g/L}$ 。

表 2 标准溶液浓度参考值

	目标离子	标准浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )
低浓度	$\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$	50
	$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$	200
中浓度	$\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$	200
	$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$	1000
高浓度	$\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$	400
	$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$	2000

## 6.8 分离度

配制高浓度点的标准溶液,待监测系统运行稳定后,采用手动进样方式,将标准溶液注入离子色谱系统,通过峰宽与保留时间按照公式(8)计算  $\text{NO}_3^-$ 和  $\text{SO}_4^{2-}$ 色谱峰的分离度、 $\text{Na}^+$ 和  $\text{NH}_4^+$ 色谱峰的分离度。(离子色谱规范确认)

$$R_i = \frac{2(T_i - T_{i-1})}{W_i + W_{i-1}} \quad (8)$$

式中:

$R_i$ —分离度;

$T_i$ —相邻两组分中后一组分的保留时间, min;

$T_{i-1}$ —相邻两组分中前一组分的保留时间, min;

$w_i$ —相邻两组分中后一组分的峰宽, min;

$w_{i-1}$ —相邻两组分中前一组分的峰宽, min。

## 6.9 颗粒物捕集效率

监测系统运行稳定后,使用颗粒物发生装置发生质量浓度为  $30 \mu\text{g/m}^3$  的硫酸铵颗粒物,通过采样管通入被校监测系统。重复测量 3 次,按照公式(9)分别计算硫酸根离子和铵根离子的颗粒物捕集效率。

$$\delta_i = \frac{\bar{\delta}}{\delta_s} \times 100\% \quad (9)$$

式中：

$\delta_i$ —颗粒物捕集效率，%；

$\delta_s$ —颗粒物标准质量浓度值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\bar{\delta}$ —被校监测系统质量浓度示值的算术平均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

## 7 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) 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，包括名称及编号；
- 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) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识，校准员、核验员的签名以及校准日期；
- 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。

## 8 复校时间间隔

监测系统复校时间间隔由使用者根据监测系统的使用情况、监测系统本身性能等因素决定，推荐复校时间间隔不超过 1 年。在相邻两次校准期间，如对监测系统的监测数据有怀疑或监测系统更换主要部件及耗材(如色谱柱、抑制器等)后，需对监测系统的重新

校准。

## 附录 A

## 颗粒物发生器溯源方法

本装置工作原理图如下：

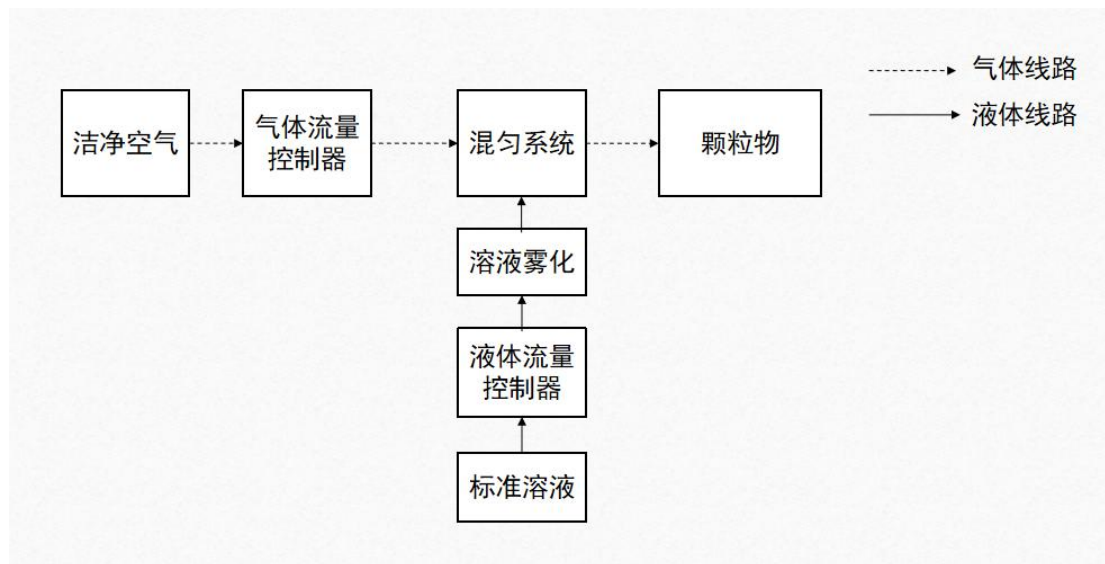


图 A.1 颗粒物发生器工作原理图

### A.1 工作原理

标准溶液以恒定的流速流入到溶液雾化系统，形成均匀的小液滴从雾化碰头喷出，洁净空气作为稀释气与液滴进入混匀系统，混匀、干燥后形成单一粒径、质量浓度稳定的单分散颗粒物。

颗粒物的质量浓度可通过公式 A.1 进行计算：

$$\rho = \frac{10^6 c V}{60 Q} \quad (\text{公式 A.1})$$

式中：

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

$c$ ——标准溶液浓度， $\text{g}/\text{L}$ ；

$V$ ——标准溶液的进液流量， $\text{mL}/\text{h}$ ；

$Q$ ——稀释气的气体流量， $\text{L}/\text{min}$ 。

### A.2 技术要求

A.2.1 发生器发生的颗粒物质量浓度测量范围： $(0.1\sim 200) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

A.2.2 发生器最大允许误差不超过 $\pm 3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\leq 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 或 $\pm 7\%$  ( $> 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )。

### A.3 发生器示值误差

使用盐溶液单分散颗粒物发生器发生颗粒物质量浓度为  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  的颗粒物，通过滤膜采样称重、重量法标准装置或高精度的质量浓度测量仪，在每个浓度点分别测量 3 次并记录每个浓度点滤膜采样称重、重量法标准装置或高精度的质量浓度测量仪的测量值，当颗粒物浓度  $\leq 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，按公式 (A.2) 计算发生器在每个浓度点的浓度示值误差；当颗粒物浓度  $> 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，按公式 (A.3) 计算发生装置在每个浓度点的浓度示值误差。

$$\Delta \rho = \rho - \bar{\rho}_s \quad \text{公式 (A.2)}$$

$$\Delta \rho = \frac{(\rho - \bar{\rho}_s)}{\bar{\rho}_s} \times 100\% \quad \text{公式 (A.3)}$$

式中： $\Delta \rho$ ——浓度示值误差；

$\rho$ ——发生器设定的颗粒物质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\bar{\rho}_s$ ——滤膜采样称重、重量法标准装置或高精度的颗粒物质量浓度测量仪测量值的算术平均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

## 附录 B

### 浓度示值误差的测量不确定度评定示例

#### B.1 概述

B.1.1 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

B.1.2 测量标准：钠单元素、钾单元素、镁单元素、钙单元素、铵根单元素、氯根单元素、硝酸根单元素、硫酸根单元素液体标准物质，相对扩展不确定度  $U_{rel}=1.5\%$ ， $k=2$ 。

B.1.3 被校监测系统：环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统。默认测量范围：（0~200） $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

B.1.4 测量方法：配制表 1 中低、中、高 3 个浓度点的标准溶液，待监测系统运行稳定后，采用手动进样方式，将标准溶液注入离子色谱系统，重复测量 2 次，计算各浓度点示值误差。

表 B.1 标准溶液浓度参考值

	目标离子	标准浓度（ $\mu\text{g}/\text{L}$ ）
低浓度	$\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$	50
	$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$	200
中浓度	$\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$	200
	$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$	1000
高浓度	$\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$	400
	$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$	2000

#### B.2 测量模型

浓度示值误差测量模型为公式（B.1）

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (\text{B.1})$$

式中：



$\Delta c$  ——浓度示值误差；

$\bar{c}$  ——测量示值的算术平均值；

$c_s$  ——液体标准物质浓度值。

### B.3 测量不确定度来源

B.3.1 液体标准物质引入的不确定度。

B.3.2 环境条件、人员操作、流量控制、被校监测系统等各种随机因素引入的不确定度，体现为测量重复性引入的不确定度。

### B.4 标准不确定度评定

B.4.1 液体标准物质的定值引入的标准不确定度 $u(c_s)$

液体标准物质相对扩展不确定度为 1.5%，包含因子  $k=2$ 。则液体标准物质定值引入的标准不确定度为：

$$u(c_s) = \frac{c_s \times 1.5\%}{2} \quad (\text{B.2})$$

在各校准点，液体标准物质引入的标准不确定度  $u(c_s)$  计算结果见表 B.1。

表 B.1 各校准点标准物质的标准不确定度

目标离子	液体标准物质浓度值 μg/L	$u(c_s)$ μg/L
Cl <sup>-</sup> 、Na <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、 Ca <sup>2+</sup>	50	0.375
	200	1.5
	400	3.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	200	1.5
	1000	7.5
	2000	15

B.4.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$

对于待测离子，配制表 1 中低、中、高 3 个浓度点的标准溶液，待监测系统运行稳定后，采用手动进样方式，将标准溶液注入离子色谱系统，重复测量 2 次，以 Na<sup>+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为例，测量结果见表 B.2。

表 B.2 重复性测量结果

目标	标准物	仪器示值 (μg/L)

离子	质浓度 值 $\mu\text{g/L}$	1	2	3	4	5	6
$\text{Na}^+$	50	50.005	50.114	49.396	49.156	49.368	49.712
	200	204.392	202.55	203.384	202.228	203.32	206.177
	400	407.782	409.554	414.671	413.289	413.12	412.287
$\text{SO}_4^{2-}$	200	195.461	193.485	193.992	195.653	193.339	194.431
	1000	973.432	971.271	971.988	970.324	974.278	975.121
	2000	1975.375	1966.885	1972.544	1963.411	1976.816	1979.822

各校准点按式(B.3)计算实验标准偏差  $s$ ，相应的标准不确定度按式(B.4)计算。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (c_i - \bar{c})^2}{6-1}} \quad (\text{B.3})$$

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{2}} \quad (\text{B.4})$$

本规范规定，每个校准点重复测量 2 次，取 2 次示值的算术平均值作为仪器示值，故  $n=2$ 。

各校准点的标准偏差  $s$  与标准不确定度  $u(\bar{c})$  的计算结果见表 B.3。

表 B.3 各校准点的标准偏差与标准不确定度

目标离子	标准物质浓度值 $\mu\text{g/L}$	标准偏差 $s$ $\mu\text{g/L}$	标准不确定度 $u(\bar{c})$ $\mu\text{g/L}$
$\text{Na}^+$	50	0.382	0.27
	200	1.438	1.017
	400	2.593	1.834
$\text{SO}_4^{2-}$	200	0.982	0.695
	1000	1.848	1.307
	2000	6.239	4.412

## B.5 合成标准不确定度

### B.5.1 标准不确定度汇总表

各标准不确定度分量汇总见表 B.4。

表 B.4 标准不确定度分量汇总表

目标离子	标准物质浓度值 μg/L	标准物质定值引入的标准不确定度 $u(c_s)$	测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$
		μg/L	μg/L
Na <sup>+</sup>	50	0.375	0.27
	200	1.5	1.017
	400	3	1.834
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200	1.5	0.695
	1000	7.5	1.307
	2000	15	4.412

### B.5.2 合成标准不确定度的计算

计算公式:

$$u_c^2(\Delta c) = \left(\frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}}\right)^2 u^2(\bar{c}) + \left(\frac{\partial \Delta c}{\partial c_s}\right)^2 u^2(c_s)$$

灵敏系数:  $\frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = 1$ ,  $\frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1$ , 则:

$$u_c^2(\Delta c) = u^2(\bar{c}) + u^2(c_s) \quad (\text{B.5})$$

合成标准不确定度  $u_c(\Delta c)$  可按式 (B.6) 计算。

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)} \quad (\text{B.6})$$

### B.6 扩展不确定度

取包含因子  $k=2$ , 则各校准点示值误差的扩展不确定度按式(B.7)计算, 结果如表 B.5 所示。

$$U = k \cdot u_c(\Delta c) \quad (\text{B.7})$$

表 B.5 合成标准不确定度及扩展不确定度

目标离子	标准物质浓度值 μg/L	标准不确定度		合成标准不确定度 $u_c(\Delta c)$ μg/L	扩展不确定度 $U, k=2$ μg/L
		$u(c_s)$	$u(\bar{c})$		
Na <sup>+</sup>	50	0.375	0.27	0.462	0.924
	200	1.5	1.017	1.812	3.625
	400	3	1.834	3.516	7.032
	400	3	0.843	3.116	6.232
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200	1.5	0.695	1.653	3.306

	1000	7.5	1.307	7.613	15.226
	2000	15	4.412	15.635	31.271

## 附录 C

## 校准记录

日期：\_\_\_\_\_ 证书编号：\_\_\_\_\_

仪器名称：\_\_\_\_\_ 型号：\_\_\_\_\_

生产厂：\_\_\_\_\_ 出厂编号：\_\_\_\_\_

设备编号：\_\_\_\_\_ 送检单位：\_\_\_\_\_

校准所依据/参照的技术文件（代号、名称）

JJF XXX-XXXX 环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统校准规范

校准环境条件及地点：

温度：\_\_\_\_\_℃ 地点：\_\_\_\_\_

湿度：\_\_\_\_\_ %RH 其他：大气压 \_\_\_\_\_ kPa

说明：根据标准文件和相关技术规范的规定，通常情况下 12 个月校准一次

所用标准器信息：

名称	测量范围	不确定度 准确度等级	证书编号	证书有效期至

## 1.环境温度示值误差

温度标准示值 $T_s$ (°C)	温度测量示值 $T_m$ (°C)	环境温度示值误差 $\Delta T$ (°C)

## 2.环境大气压示值误差

压力标准示值 $p_s$ (kPa)	压力测量示值 $p_m$ (kPa)	环境大气压示值误差 $\Delta p$ (kPa)

--	--	--

## 3. 采样流量示值误差

测量序号	1	2	3	采样流量示值误差 (%)
流量测量示值				
流量标准示值				

## 4. 流量重复性

测量序号	1	2	3	4	5	6	流量重复性 (%)
流量测量示值							

## 5. 溶液体积误差

量筒测量示值 $V_s$ (mL)	溶液体积设定值 $V_m$ (mL)	采样体积误差 $\Delta V$ (mL)

## 6. 采样时间误差

起始时间 $t_0$ (h-min)	停止时间 $t_1$ (h-min)	秒表时间 $t_2$ (min)	计时示值误差 $\Delta t$ (min)

## 7. 浓度示值误差

标准浓度值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	被校仪器浓度示值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	浓度示值误差 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	扩展不确定度 ( $U_{\text{rel}}, k=2$ )

## 8.分离度

相邻两组分中后一组分的保留时间, min	相邻两组分中前一组分的保留时间, min	相邻两组分中后一组分的峰宽, min	相邻两组分中后一组分的峰宽, min	分离度

## 9.颗粒物捕集效率

测试离子	颗粒物质量浓度标准值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			质量浓度示值算数平均值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	颗粒物捕集效率 (%)
	1	2	3		
硫酸根离子					
铵根离子					

校准员

校准日期

核验员

核验日期

## 附录 D

## 校准证书内页格式

## 校准结果

1.环境温度示值误差:

2.环境大气压力示值误差:

3.流量示值误差:

4.流量重复性:

5.采样体积误差:

6.采样时间误差:

7.浓度示值误差:

标准浓度值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	被校仪器浓度示值( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	浓度示值误差 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	扩展不确定度( $U_{\text{rel}}, k=2$ )

8.分离度:

9.颗粒物捕集效率:

硫酸根离子

铵根离子

以下空白