

附件 3

环境空气臭氧标准参考光度计间接比对作业指导书

(试行)

1 目的

本指导书规范臭氧标准参考光度计（SRP）的间接比对工作，保障我国臭氧计量基准、计量标准测量量值一致性、准确性。

2 适用范围

本指导书适用于环境保护系统内臭氧标准参考光度计的间接比对，也适用于臭氧标准参考光度计的质量保证与质量控制。

3 比对原理

采用臭氧比对标准（TS），通过间接比对的方式进行。间接比对包含 3 个比对过程：参比实验室的 SRP I 与臭氧比对标准第一次比对、主导实验室的 SRP II 与臭氧比对标准比对、SRP I 与臭氧比对标准第二次比对，可间接得到 SRP I 与 SRP II 的比对结果。间接比对示意图见图 1。

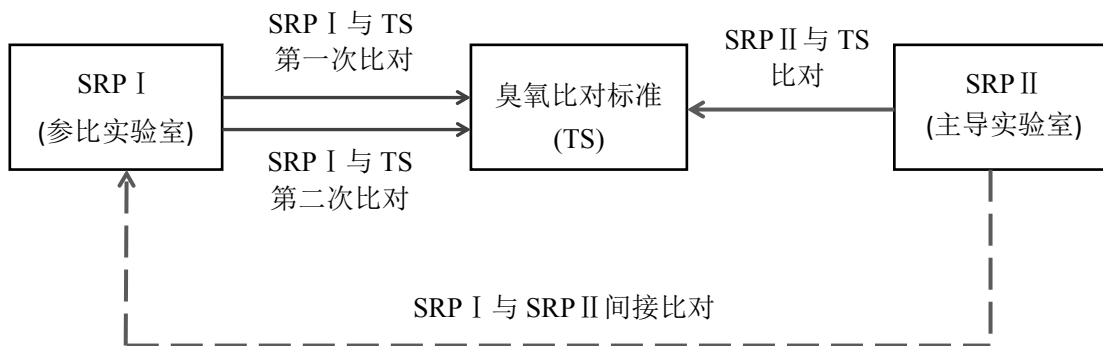


图 1 SRP 间接比对示意图

4 环境控制要求

4.1 温度保持在 15~30℃之间，温度波动应 $\leq\pm 1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。选用适当型号的空调，空调系统能自动控制实验室内温度，并保持足够的空气循环，以平衡温度分布。勿使空调正对着仪器吹送。

4.2 湿度在 10~50%之间。当湿度不能满足要求时，需要配备抽湿机或加湿器，使用时避免抽湿机或者加湿器正对着仪器。

4.3 配置良好的通风设备和废气排出口。在臭氧标准参考光度计的工作台面上设置排风系统，排走校准过程所产生的臭氧。废气排出口应配置活性炭吸收过滤等相关设备，避免造成污染。

4.4 供电系统应配有电源过压、过载、漏电保护装置，电源电压波动不能超过 $220\text{ V}\pm 10\%$ ，频率波动不超过 $(50\pm 1)\text{ Hz}$ 。实验室应具有良好接地线路，接地电阻 $<4\ \Omega$ 。臭氧标准参考光度计的电压要求为 110 V ，需要配置稳压变压器，条件允许应配备不间断（UPS）电源。

4.5 防止电磁波对仪器造成的干扰。

5 试剂和材料

5.1 臭氧比对标准

间接比对使用的臭氧比对标准可以为臭氧标准参考光度计或臭氧校准仪。

5.2 零气

主要由空气压缩机和零气发生器组成。零气发生装置用于为臭氧标准参考光度计提供稳定的零气源。零气发生器根据地区和季节的湿度差异，需配置气体干燥装置，且能够输出压力至少为 1720 mb 的纯净压缩气体。为保证输出零气质量，需定期比较和确认零气发生器的输出性能。零气发生器发生零气质量应符合附录 A 的要求。

5.3 采样管线

管线的材质应采用不与臭氧发生化学反应的惰性材料，如硼硅玻璃、聚四氟乙烯等。连接到多支管的管线应等长， <1 米较为合适。

5.4 数据采集方式

臭氧比对标准的数据采集方式应优先使用串口连接模式。

6 比对步骤

6.1 比对前的准备

臭氧标准参考光度计应开机预热 48 h 以上，仪器稳定后对其进行性能核查。臭氧比对标准应预热 24 h 以上。

6.2 比对实验

6.2.1 SRP I 与臭氧比对标准第一次比对

(1) 根据要求连接好 SRP 和臭氧比对标准之间的管路和数据采集信号线；

(2) 在 SRP 控制软件中设置臭氧比对标准的仪器参数，数据采集方式选择串口连接模式；

(3) 打开空气压缩机和零气发生器，调节零气源压力在 20~30 psi (1379~2068 mb) 之间。

依次打开 SRP 泵、流量控制器、臭氧发生器和臭氧比对标准的泵；

(4) 调节 SRP 臭氧发生器，产生浓度为 500 nmol/mol 的臭氧对 SRP、臭氧比对标准及管路饱和吹扫至少 2 h；

(5) 设置 SRP 校准臭氧比对标准的相关参数，其中臭氧比对标准仪器的稳定性因子 (Instrument Stability Factor) 和数据质量因子 (Data Quality Factor) 通常设置为 0.7，最大不能超过 2.0。调节 SRP 臭氧发生器输出百分比，在 0~500 nmol/mol 内，至少发生 12 个浓度点的臭氧 (包含前后两个零点和满量程点，各浓度点均匀分布在量程范围内)，每个浓度点读值设置为 10 次重复读值的平均值。运行软件进行多点校准；

(6) 校准程序运行结束之后，用零气吹扫管路至少 10min。吹扫完毕，先将臭氧比对标准设置为待机状态，然后依次关闭 SRP 臭氧发生器、流量控制器、SRP 泵、零气发生器和空气压缩机。

6.2.2 SRP II 与臭氧比对标准比对

比对实验步骤见 6.2.1。比对过程中不得对臭氧比对标准的校正因子和零点等参数进行调节，以保证臭氧比对标准的一致性。

6.2.3 SRP I 与臭氧比对标准第二次比对

比对实验步骤见 6.2.1。比对过程中不得对臭氧比对标准的校正因子和零点等参数进行调节，以保证臭氧比对标准的一致性。

6.3 比对时间间隔

SRP I 与臭氧比对标准的第一次比对应应在 SRP II 与臭氧比对标准比对之前的 6 个星期内完成，SRP I 与臭氧比对标准的第二次比对应应在 SRP II 与臭氧比对标准比对之后的 6 个星期内完成，且与第一次比对的时间间隔越短越好。

3 组比对过程均至少进行 15 组多点校准，且每组比对应应在 6 天内完成。

7 结果计算

7.1 结果处理

7.1.1 臭氧比对标准与 SRP 比对

以臭氧比对标准的测量值对应臭氧标准参考光度计的测量值绘制校准曲线，通过最小二乘法计算得到校准曲线的斜率和截距。3个比对过程分别按公式（1）和公式（2）计算多组校准循环的平均斜率（ \bar{m} ）与平均截距（ \bar{I} ），按公式（3）和公式（4）进行计算多组校准循环斜率的相对标准偏差（ S_m ）和截距的标准偏差（ S_I ）。

$$\bar{m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n m_i \quad (1)$$

$$\bar{I} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i \quad (2)$$

$$S_m = \frac{100}{\bar{m}} \sqrt{\frac{1}{5} \left[\sum_{i=1}^6 (m_i)^2 - \frac{1}{6} \left(\sum_{i=1}^6 m_i \right)^2 \right]} \% \quad (3)$$

$$S_I = \sqrt{\frac{1}{5} \left[\sum_{i=1}^6 (I_i)^2 - \frac{1}{6} \left(\sum_{i=1}^6 I_i \right)^2 \right]} \quad (4)$$

公式中： m_i 为单组循环的斜率； I_i 为单组循环的截距； n 为循环组数， $n \geq 15$ 。

由SRP I与臭氧比对标准第一次比对所得结果，得到臭氧比对标准与SRP I的第一次比对关系式：

$$x_{TS} = a_{TS,SRPI} x_{SRPI} + b_{TS,SRPI} \quad (5)$$

公式（5）中： x_{TS} 为臭氧比对标准的臭氧浓度值，nmol/mol； x_{SRPI} 为SRP I的臭氧浓度值，nmol/mol； $a_{TS,SRPI}$ 为SRP I与臭氧比对标准第一次比对多组循环的斜率均值， $b_{TS,SRPI}$ 为多组循环的截距均值，nmol/mol。

由SRP II与臭氧比对标准比对所得结果，得到臭氧比对标准与SRP II的比对关系式：

$$x_{TS} = a_{TS,SRPII} x_{SRPII} + b_{TS,SRPII} \quad (6)$$

公式（6）中： x_{TS} 为臭氧比对标准的臭氧浓度值，nmol/mol； x_{SRPII} 为SRP II的臭氧浓度值，nmol/mol； $a_{TS,SRPII}$ 为SRP II与臭氧比对标准比对多组循环的斜率均值， $b_{TS,SRPII}$ 为多组循环的截距均值，nmol/mol。

由SRP I与臭氧比对标准第二次比对所得结果，得到臭氧比对标准与SRP I的第二次比对关系式：

$$x_{TS} = a'_{TS,SRPI} x_{SRPI} + b'_{TS,SRPI} \quad (7)$$

公式（7）中： x_{TS} 为臭氧比对标准的臭氧浓度值，nmol/mol； x_{SRPI} 为SRP I的臭氧浓度值，nmol/mol； $a'_{TS,SRPI}$ 为SRP I与臭氧比对标准第二次比对多组循环的斜率均值， $b'_{TS,SRPI}$ 为多组循环的截距均值，nmol/mol。

7.1.2 SRP I 与 SRP II 间接比对

由公式 (5) 和公式 (6), 按公式 (8) 计算 SRP I 与 SRP II 间接比对的第一个关系式:

$$x_{SRP I} = \left(\frac{a_{TS,SRP II}}{a_{TS,SRP I}} \right) x_{SRP II} + \left(\frac{b_{TS,SRP II} - b_{TS,SRP I}}{a_{TS,SRP I}} \right) \quad (8)$$

公式 (8) 中: $x_{SRP I}$ 、 $x_{SRP II}$ 分别为 SRP I 和 SRP II 的臭氧浓度值, nmol/mol; $a_{TS,SRP I}$ 、 $a_{TS,SRP II}$ 分别为多组循环的斜率均值; $b_{TS,SRP I}$ 、 $b_{TS,SRP II}$ 分别为多组循环的截距均值, nmol/mol。

SRP I 与 SRP II 间接比对第一个关系式的斜率不确定度 ($u(a_{SRP I,SRP II})$) 和截距不确定度 ($u(b_{SRP I,SRP II})$) 分别按公式 (9) 和 (10) 计算:

$$u(a_{SRP I,SRP II}) = \sqrt{u(a_{TS,SRP I})^2 + u(a_{TS,SRP II})^2} \quad (9)$$

$$u(b_{SRP I,SRP II}) = \sqrt{u(b_{TS,SRP I})^2 + u(b_{TS,SRP II})^2} \quad (10)$$

公式 (9) 中, $u(a_{TS,SRP I})$ 、 $u(a_{TS,SRP II})$ 分别为臭氧比对标准与 SRP I 第一次比对、臭氧比对标准与 SRP II 比对斜率均值的不确定度; 公式 (10) 中, $u(b_{TS,SRP I})$ 、 $u(b_{TS,SRP II})$ 分别为两次比对截距均值的不确定度, nmol/mol。

由公式 (6) 和公式 (7), 按公式 (11) 计算 SRP I 与 SRP II 间接比对的第二个关系式:

$$x_{SRP I} = \left(\frac{a_{TS,SRP II}}{a'_{TS,SRP I}} \right) x_{SRP II} + \left(\frac{b_{TS,SRP II} - b'_{TS,SRP I}}{a'_{TS,SRP I}} \right) \quad (11)$$

公式 (11) 中: $x_{SRP I}$ 、 $x_{SRP II}$ 分别为 SRP I 和 SRP II 的臭氧浓度值, nmol/mol; $a'_{TS,SRP I}$ 、 $a_{TS,SRP II}$ 分别为多组循环的斜率均值; $b'_{TS,SRP I}$ 、 $b_{TS,SRP II}$ 分别为多组循环的截距均值, nmol/mol。

SRP I 与 SRP II 间接比对第二个关系式的斜率不确定度 ($u(a_{SRP I,SRP II})$) 和截距不确定度 ($u(b_{SRP I,SRP II})$) 分别按公式 (12) 和 (13) 计算:

$$u(a_{SRP I,SRP II}) = \sqrt{u(a'_{TS,SRP I})^2 + u(a_{TS,SRP II})^2} \quad (12)$$

$$u(b_{SRP I,SRP II}) = \sqrt{u(b'_{TS,SRP I})^2 + u(b_{TS,SRP II})^2} \quad (13)$$

公式 (12) 中, $u(a'_{TS,SRP I})$ 、 $u(a_{TS,SRP II})$ 分别为臭氧比对标准与 SRP I 第二次比对、臭氧比对标准与 SRP II 比对斜率均值的不确定度; 公式 (13) 中, $u(b'_{TS,SRP I})$ 、 $u(b_{TS,SRP II})$ 分别为两次比对截距均值的不确定度, nmol/mol。

7.2 评价指标

SRP I 与 SRP II 间接比对所得两个关系式 (8)、(11) 的斜率应在 1.00 ± 0.01 之间, 截距在 0.0 ± 1.0 nmol/mol 之间。臭氧标准参考光度计间接比对相关记录表见附录 D。

8 质量保证与质量控制

8.1 臭氧标准参考光度计

(1) 比对期间，每日核查实验室环境的温度、湿度；

(2) 臭氧标准参考光度计在比对前后均需进行性能核查，以确认臭氧标准参考光度计运行正常。性能核查需在零气发生装置未打开的状态下进行。臭氧标准参考光度计性能核查方法见附录 B。臭氧标准参考光度计性能核查记录表见附录 C；

(3) 应密切关注 SRP 的光度空白值。如果超出要求范围，应停止比对实验，关闭 SRP 电源，检查探测器室内的硅胶是否变色，确定是否需要更换。如更换硅胶，重新开机后需要稳定 48 h 再进行 SRP 调试操作；

(4) 性能核查时所用的大气压力计、电压测量表等应定期检定。

8.2 臭氧比对标准

(1) 臭氧比对标准在间接比对之前应进行臭氧一级校准，校准结果需满足臭氧一级校准指标：多组循环的单组斜率和平均斜率均应在 0.97~1.03 之间，单组截距和平均截距应 $< \pm 3$ nmol/mol；多组循环斜率的相对标准偏差 $S_m \leq 3.7\%$ ，截距的标准偏差 $S_t \leq 1.5$ nmol/mol；

(2) 比对过程中不应影响臭氧比对标准光度计测量的参数进行任何调整，也不应对影响臭氧检测的硬件模块进行更换或维修；

(3) 比对过程中严禁使用臭氧比对的臭氧发生器，以免污染臭氧标准参考光度计；

(4) 应尽可能采取完善的措施确保臭氧比对标准在运输过程中的稳定性，如防震、防高温、防低温等措施；

(5) 参比实验室的臭氧标准参考光度计与臭氧比对标准两次比对所得多组校准斜率的相对标准偏差 S_m 均应 $\leq 3.7\%$ ，截距的标准偏差 S_t 均应 ≤ 1.5 nmol/mol，由此判断臭氧比对标准在整个比对过程中有无明显的漂移和变化。

9 附录

附录 A（规范性附录）零气的性能指标

附录 B（规范性附录）臭氧标准参考光度计的性能核查方法

附录 C（资料性附录）臭氧标准参考光度计的性能核查记录表格

附录 D（资料性附录）臭氧标准参考光度计间接比对相关记录表

附录 A
(规范性附录)
零气的性能指标

表 A.1 零气发生器发生零气的性能指标

项目	性能指标
输出流量	20 L/min(1720 mb 时)
SO ₂	<0.5nmol/mol
NO	<0.5nmol/mol
NO ₂	<0.5nmol/mol
O ₃	<0.5nmol/mol
CO	<25 nmol/mol
HC	<20 nmol/mol

附录 B
(规范性附录)
臭氧标准参考光度计的性能核查方法

1 运行软件程序

启动“Scaler Test”程序。

2 臭氧标准参考光度计的压力测试

2.1 零点调试

调节臭氧标准参考光度计电子模块的压力键至“校准”(CAL)，待压力值稳定后，记录压力的零点测试读值，需要满足在 700.0 ± 0.1 mb 之间。否则调节压力零点电位计“Zero ADJ”使其满足要求。

2.2 跨度调试

调节电子模块的压力键至“运行”(RUN)，待压力值稳定后，记录压力的跨度点测试值，需要满足在实验室大气压力计的标准值 ± 0.2 mb 之间。否则调节压力跨度点电位计“Span ADJ”使其满足要求。

2.3 重复调试

重复程序 2.1 和 2.2，直至两点的测试结果均满足要求。

3 臭氧标准参考光度计的温度测试

臭氧标准参考光度计的温度测试分为 STOLAB 电路卡的温度测试和臭氧标准参考光度计电路的测试两部分。

3.1 STOLAB 电路卡的温度测试

取下臭氧标准参考光度计的温度传感器，将 STOLAB 温度校准器连接到电子模块并调节至 $100.0^{\circ}\text{C}/30.0^{\circ}\text{C}$ ，稳定至少 15min。

3.1.1 零点调试

调节 STOLAB 温度校准器至 0.0°C ，调节臭氧标准参考光度计电子模块的温度键至“校准”(CAL)，测量 STOLAB 电路卡上的 TP2(+)和 TP14(-)之间的电压，电压值应在 0.0 ± 0.1 mV 之间。否则调节温度零点电位计直到零点电压读值满足要求。

3.1.2 跨度调试

调节 STOLAB 温度校准器至 $100.0^{\circ}\text{C}/30.0^{\circ}\text{C}$ ，调节臭氧标准参考光度计电子模块的温度键至“运行”(RUN)，测量 STOLAB 电路卡上的 TP2(+)和 TP14(-)之间的电压，电压值应在 1000.0 ± 0.1 mV 之间。否则调节温度跨度电位计直到跨度电压读值满足要求。

3.1.3 重复调试

重复程序 3.1.1 和 3.1.2，直至两点的测试结果均满足要求。

3.2 臭氧标准参考光度计电路的测试

3.2.1 零点调试

STOLAB 温度校准器在 100.0°C/30.0°C，调节臭氧标准参考光度计电子模块的温度键至“校准”(CAL)，测量电子模块前面板红色测试点(+)和黑色测试点(-)之间的电压，调节温度零点电位计使得电压值在 0.1-1.0 mV 之间。

3.2.2 温度调试

STOLAB 温度校准器在 100.0°C/30.0°C，调节臭氧标准参考光度计电子模块的温度键至“运行”(RUN)，测量电子模块前面板红色测试点(+)和黑色测试点(-)之间的电压，调节温度跨度电位计使得前面板读值在 100.000 ± 0.010 °C 之间。

3.2.3 重复调试

重复程序 3.2.1 和 3.2.2，直至两点的测试结果均满足要求。

温度测试结束后，调节 STOLAB 温度校准器至 0.0°C，取下 STOLAB 温度校准器，连接臭氧标准参考光度计的温度传感器。

4 臭氧标准参考光度计的紫外(UV)灯源背景温度测试

打开臭氧标准参考光度计的电子模块机盖，记录 UV 灯源背景温度值，应满足 $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。否则调节电子模块的电流强度电位计使其满足要求。

5 臭氧标准参考光度计的紫外(UV)灯源强度测试

运行臭氧标准参考光度计测试软件，记录光路 1(Scaler1)和光路 2(Scaler2)，需同时满足：

- (1) $\text{Scaler1} > 90000$;
- (2) $\text{Scaler2} > 90000$;
- (3) $\text{Scaler1} > \text{Scaler2}$ 。

如不满足要求，小心拧松 UV 灯的螺丝，手握 UV 灯尾部，旋转 UV 灯或者上下来回移动使 Scaler1 和 Scaler2 读值满足要求，迅速拧紧螺丝固定 UV 灯。

6 臭氧标准参考光度计的光度空白值

关闭臭氧标准参考光度计的“SRP Control”界面的“Shutter”，再次启动“Scaler Test”程序，通过检测器外罩的两个小孔调节主检测器电路板的电位计。SRP 光度空白值应满足：

- (1) $5 \leq \text{Scaler1} \leq 20$
- (2) $5 \leq \text{Scaler2} \leq 20$

7 臭氧标准参考光度计的稳定性测试

运行臭氧标准参考光度计的稳定性测试程序，运行 10 组循环，每组设置 20 个读值点。

臭氧标准参考光度计稳定性测试报告中，10 组循环的后 4 组应满足：

- (1) Scaler 1 的标准偏差 ≤ 25 ；
- (2) Scaler 2 的标准偏差 ≤ 25 ；
- (3) Scaler 1 与 Scaler 2 比值的标准偏差 ≤ 0.000030 。

附录 C
(资料性附录)

臭氧标准参考光度计的性能核查记录表格

(第 1 页共 2 页)

项目名称			实验日期	
实验室环境条件	室温		相对湿度	
仪器名称及型号			固定资产登记号	
预热				
SRP 开机时间		年月日时		
压力				
(1) 校准前压力值				
(a) SRP 电路零点校准 (700.0±0.1mb)				
目标值	700mb		SRP 读值	mb
(b) SRP 电路跨度校准 (实验室校准值±0.2mb)				
实验室标准值	mb		SRP 读值	mb
(2) 校准后压力值				
实验室标准值	mb			
SRP 零点读值	mb		SRP 跨度读值	mb
温度				
(1) STOLAB 电路卡 STOLAB 温度校准器系列号: PL0/100 测定 TP2 (+) 和 0TP14 (-) 之间的电压				
(a) 零点校准 (0.0±0.1mV)				
电压值	调节前		调节后	
	mV		mV	
(b) 跨度校准 (1000.0±0.1mV)				
电压值	调节前		调节后	
	mV		mV	
(2) SRP 电压				
(a) 零点 (0.1~1.0mV)				
电压值	调节前		调节后	
	mV		mV	

(b) 跨度 ($100.000 \pm 0.010^\circ\text{C}$)					
温度值	调节前		调节后		
	°C		°C		
UV 电源灯型号和背景温度					
UV 灯 (型号和制造商): BHK Ozone Free Quartz Lamp					
背景温度	调节前		调节后		
	°C		°C		
光强度值					
	调节前		调节后		
光路 1					
光路 2					
光强度空白值					
	调节前		调节后		
光路 1					
光路 2					
稳定性检查					
见附表					
备注					
检测人		审核人		审核日期	

附录 D
(资料性附录)
臭氧标准参考光度计间接比对相关记录表

表 D.1 臭氧标准参考光度计信息记录表

单位	参比实验室 (SRP I)	主导实验室 (SRP II)
SRP 编号		
单位名称		
单位地址		
联系人		
联系方式		
最近比对时间		
比对斜率		
比对截距(nmol/mol)		

表 D.2 臭氧比对标准信息记录表

仪器型号	生产厂商	出厂编号	有效量程	最近溯源时间	与 SRP I 第一次比对时间	与 SRP II 比对时间	与 SRP I 第二次比对时间

表 D.3 臭氧标准参考光度计间接比对结果记录表

类别	斜率	斜率不确定度	截距 (nmol/mol)	截距不确定度 (nmol/mol)
SRP I 与臭氧比对标准第一次比对				
SRP II 与臭氧比对标准比对				
SRP I 与臭氧比对标准第二次比对				
SRP I 与 SRP II 间接比对的第一个关系式				
SRP I 与 SRP II 间接比对的第二个关系式				
比对指标	1.00±0.01	/	0.0±1.0	/
是否符合指标		/		/