

## 附件 2

# 环境空气臭氧一级校准作业指导书

(试行)

### 1 适用范围

本指导书规定了作为臭氧一级标准的臭氧标准参考光度计开展臭氧一级校准的要求、臭氧一级标准校准臭氧二级标准或臭氧传递标准的方法及其质量保证与质量控制。

本指导书适用于作为臭氧一级标准的臭氧标准参考光度计对臭氧二级标准或臭氧传递标准的量值传递、一级校准及其质量保证与质量控制。

### 2 术语和定义

下列术语和定义适用于本指导书。

#### 2.1 校准 calibration

指在规定条件下，为确定测量仪器或测量系统所指示的量值，或实物量具或参考物质所代表的量值，与对应的由标准所复现的量值之间关系的一组操作。

#### 2.2 臭氧标准参考光度计 ozone standard reference photometer (SRP)

基于臭氧对特定波长（253.7 nm）的紫外线具有显著吸收的原理，采用紫外双光程检测技术，由美国国家标准与技术研究院（NIST）与美国环保局（EPA）共同研制开发的一套国际认可的臭氧量值基准，可作为臭氧监测的计量基准器具。

#### 2.3 臭氧传递标准 ozone transfer standard

指依照相关操作规程，能够准确再现或者准确分析、可以溯源到更高级别或者更高权威标准臭氧浓度的可运输仪器设备。臭氧传递标准用于传递臭氧一级标准的权威性或者用于校准监测站点的臭氧分析仪器。

#### 2.4 臭氧控制标准 ozone control standard

经臭氧标准参考光度计校准后的臭氧传递标准，是 SRP 的质量保证与质量控制仪器，通常放置在实验室内。主要用作臭氧标准参考光度计发生故障时的备用标准或者对臭氧一级校准存在质疑时的参考标准。

#### 2.5 臭氧一级校准 ozone level 1 calibration

指作为臭氧一级标准的臭氧标准参考光度计校准臭氧二级标准或臭氧传递标准的操作，以确立臭氧二级标准或臭氧传递标准与臭氧一级标准之间臭氧浓度的定量关系。

## 2.6 零气 zero air

指不含臭氧、氮氧化物、碳氢化合物及任何能使臭氧光度计产生紫外吸收的其他物质的空气。

## 3 臭氧标准参考光度计校准设施的组成与要求

### 3.1 校准设施的组成

臭氧标准参考光度计校准设施由臭氧标准参考光度计、零气发生装置、辅助仪器设备、臭氧二级标准/臭氧传递标准/臭氧控制标准和数据采集传输设备组成。如图 1 所示。

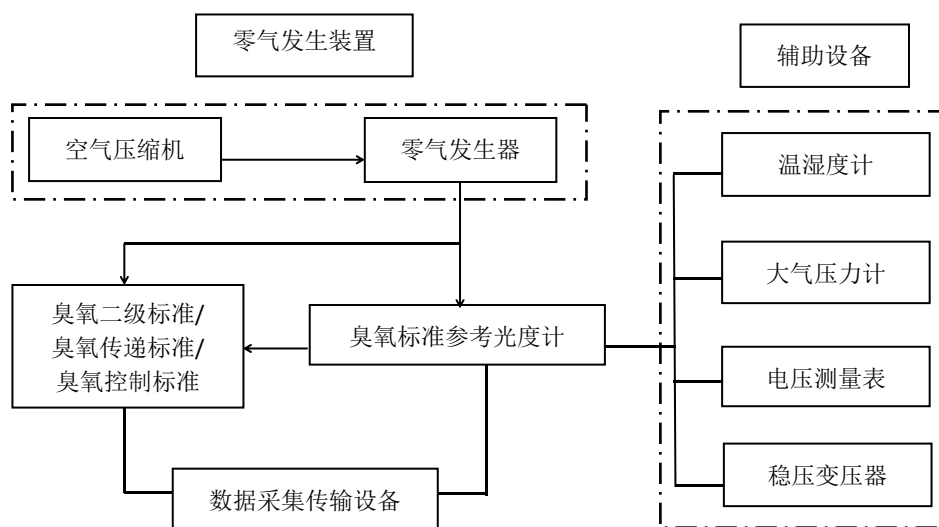


图 1 臭氧标准参考光度计校准设施的组成

### 3.2 校准的要求

#### 3.2.1 环境要求

(1) 温度保持在 15~30℃之间，温度波动应 $\leq\pm 1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。使用温控系统自动控制实验室内温度。

(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。

(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抽风系统，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) 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。

(5) 防止电磁波对仪器造成的干扰。

### 3.2.2 仪器设备要求

#### 3.2.2.1 零气发生装置

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 1720mb 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。

#### 3.2.2.2 辅助仪器设备

主要由温湿度计、大气压力计、电压测量表、稳压变压器等组成。辅助设备主要用于环境的温度、湿度、压力、电压的显示或调节。

(1) 温度计量程范围：0℃~50℃，准确度：±0.5℃；湿度计量程范围：0%~100%，准确度：±3%；

(2) 大气压力计压力单位包含“mb”；大气压力计准确度：±0.1 mb；

(3) 电压测量表应能够显示实时数据，用于准确测量臭氧标准参考光度计内部电压；电压表量程范围：0~5000 mV，准确度：±0.1 mV；

(4) 稳压变压器应能够提供稳定交流电源，能够输出 220 V/110 V 的单相电压。稳压变压器输出电压：220 V/110 V±10%。

#### 3.2.2.3 臭氧传递标准/臭氧控制标准

臭氧传递标准/臭氧控制标准应能准确发生、分析臭氧浓度，具备模拟信号或数字信号输出功能，可对臭氧发生器进行反馈调节。仪器性能指标见表 1。

表 1 臭氧传递标准/臭氧控制标准性能指标

项目	性能指标
量程范围	0~1000 nmol/mol
零点噪声	≤ 1.0 nmol/mol
最低检出限	≤ 2.0 nmol/mol
示值误差	± 4% F.S.
响应时间	≤ 5 min
电压稳定性	± 1% F.S.
环境温度变化的影响（15~30℃温度范围）	≤ 1 nmol/mol/℃
20%量程精密度	≤ 5 nmol/mol
80%量程精密度	≤ 10 nmol/mol
24h 零点漂移	± 5 nmol/mol
24h 20%量程漂移	± 5 nmol/mol

24h 80%量程漂移	$\pm 10 \text{ nmol/mol}$
臭氧发生稳定性	$\pm 2\%$

### 3.2.2.4 数据采集和传输设备

主要用于采集、处理和存储数据。

## 4 臭氧一级校准的校准操作

### 4.1 仪器预热

臭氧标准参考光度计开机后预热稳定 48 h 以上。臭氧二级标准或臭氧传递标准根据其使用说明书充分预热稳定，使仪器达到最佳工作状态。尽量保持臭氧标准参考光度计处于通电待机状态，以维持内部电路的稳定性。

### 4.2 管路与信号连接

#### 4.2.1 管路连接

按图 2 连接空气压缩机、零气发生器、臭氧标准参考光度计、臭氧二级标准或臭氧传递标准之间的管路。

注意：（1）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；

（2）臭氧一级校准时应使用臭氧标准参考光度计自身配置的臭氧发生器；

（3）来源不同的零气可能含有不同的残余物质从而产生不同的紫外吸收。因此，向臭氧二级标准或臭氧传递标准提供的零气必须与臭氧标准参考光度计臭氧发生器所用的零气为同一来源。

#### 4.2.2 信号连接

串口连接方式：用数据线连接臭氧二级标准或臭氧传递标准仪器端口和电脑端口。根据臭氧二级标准或臭氧传递标准的通信协议进行参数设置。

模拟信号连接方式：用信号线连接臭氧二级标准或臭氧传递标准仪器端口和臭氧标准参考光度计信号模拟器端口。根据臭氧二级标准或臭氧传递标准模拟信号的电压与量程范围进行参数设置。

臭氧标准参考光度计 (SRP)

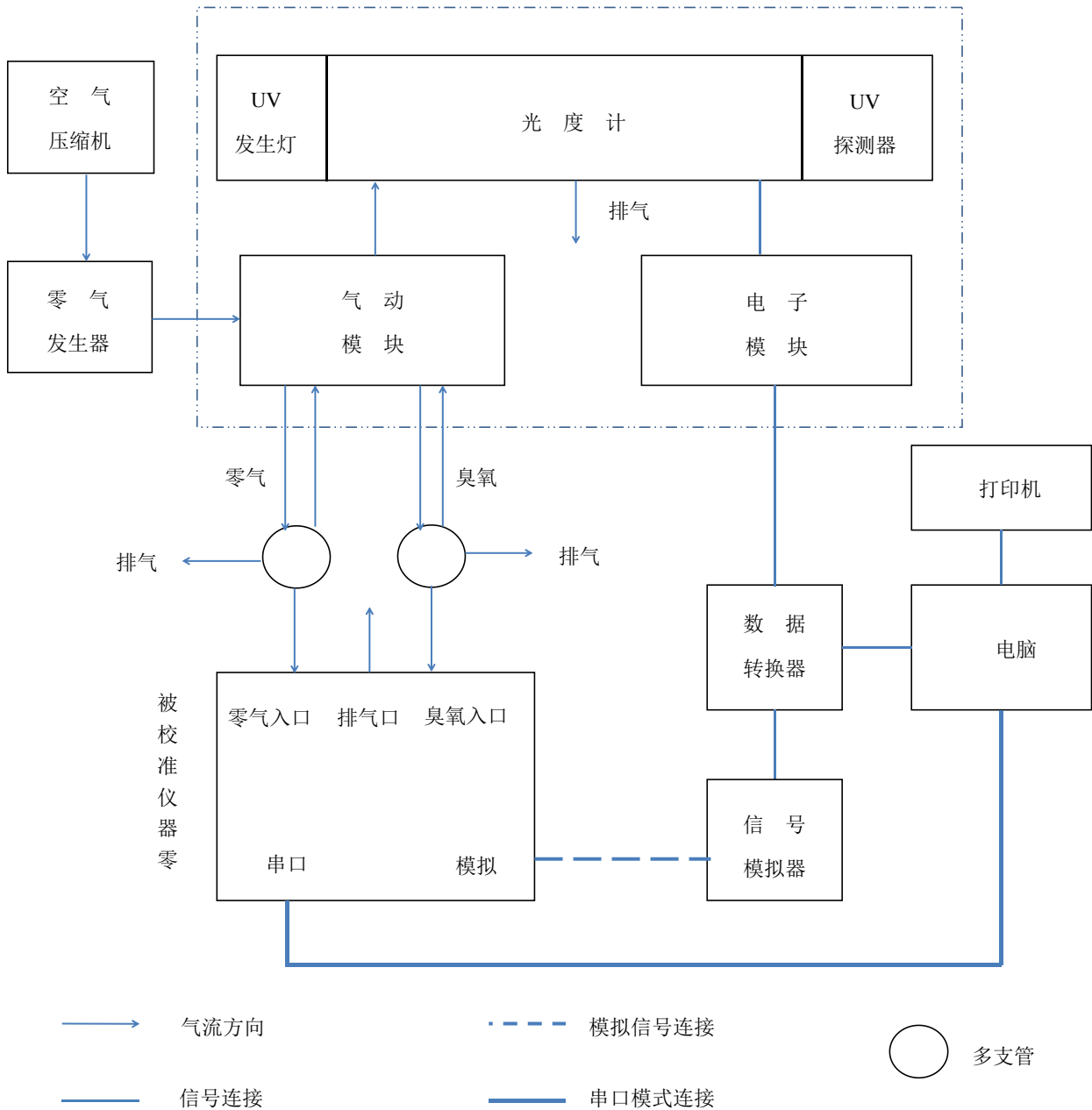


图 2 SRP 一级校准管路与信号连接图

#### 4.3 臭氧二级标准或臭氧传递标准的校准参数设置

设置臭氧标准参考光度计校准臭氧二级标准或臭氧传递标准的相关参数，其中臭氧二级标准或臭氧传递标准的稳定性因子 (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。其他参数设置参考臭氧二级标准或臭氧传递标准说明书。

注意：臭氧标准参考光度计校准多台臭氧二级标准或臭氧传递标准时，注意臭氧标准参考光度计内置流量控制器，控制进入多支管的气体流量。调节流量控制器，保证多支管两排气口至少各有 1 L/min 的气流对外排出。

#### 4.4 饱和仪器管路

臭氧一级校准前需要采用高浓度臭氧对臭氧标准参考光度计、臭氧二级标准或臭氧传递标准和校准管路进行饱和处理，避免管路等对臭氧的吸附。根据臭氧标准参考光度计使用频率，设置相应的饱和浓度与饱和时间，具体设置参见表 2。

表 2 SRP 校准饱和浓度与饱和时间

	更换新臭氧发生灯	待机时间超过一周或使用新管线	待机时间 24 h 以内
饱和浓度	90%	90%	90%
饱和时间 (min)	≥120	60	5~10

#### 4.5 多点校准

在臭氧二级标准或臭氧传递标准满量程范围内，设置浓度点应不 < 7 个（包含一个零点和 6 个不同梯度的浓度点）。每个浓度点读值建议设置为 10 次重复读值的平均值。运行多点校准程序，进行至少 6 组多点校准循环，多组校准运行时间应 ≥ 3 天。所有循环结束后应使用零气吹扫至少 10 min，排除管路系统中残留的臭氧气体。

#### 4.6 校准曲线的绘制

以臭氧标准参考光度计测定值为横坐标，臭氧二级标准或臭氧传递标准的响应值为纵坐标，用最小二乘法建立校准曲线。记录校准曲线的斜率和截距。

#### 4.7 结果计算与分析

##### 4.7.1 结果计算

多组校准循环的平均斜率与平均截距分别按公式（1）和公式（2）进行计算；多组校准循环斜率的相对标准偏差和截距的标准偏差分别按公式（3）和公式（4）进行计算。

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

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

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

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

式中： $\bar{m}$ ：多组校准循环的平均斜率；

$\bar{I}$ : 多组校准循环的平均截距;  
 $S_m$ : 多组校准循环斜率的相对标准偏差;  
 $S_I$ : 多组校准循环截距的标准偏差;  
 $m_i$ : 第  $i$  组循环的斜率;  
 $I_i$ : 第  $i$  组循环的截距;  
 $i$ : 第  $i$  组循环;  
 $n$ : 循环总数。

#### 4.7.2 结果分析

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  $S_I \leq 1.5$  nmol/mol。否则查找原因,维修臭氧二级标准或臭氧传递标准后重新进行校准。臭氧标准参考光度计一级校准报告见附录 D。

#### 4.8 校准周期

臭氧标准参考光度计一级校准应每年进行一次。有效期内,臭氧二级标准或臭氧传递标准若出现以下情况需再次进行校准:

- (1) 校准参数进行过调整;
- (2) 进行过影响臭氧浓度测量的相关维修;
- (3) 仪器量值出现明显偏差。

### 5 质量保证与质量控制

#### 5.1 日/周核查

##### 5.1.1 日核查

每日核查臭氧标准参考光度计实验室环境的温度、压力。

##### 5.1.2 周核查

臭氧标准参考光度计工作期间,每周运行一次性能核查或校准前后各运行一次性能核查,以确认臭氧标准参考光度计运行正常。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。

注意:臭氧标准参考光度计的性能核查需要在零气发生装置未打开的状态下进行。

## 5.2 半年核查

### 5.2.1 臭氧控制标准

(1) 臭氧控制标准每 6 个月应通过臭氧标准参考光度计进行一次校准，校准操作按 4 的相同步骤进行参数设置、管路饱和、多点校准。评价方法同 4.7.2；

(2) 臭氧标准参考光度计离开实验室前后应与臭氧控制标准进行比对，比对结果偏离一级校准指标时应开展与另一台臭氧标准参考光度计的比对。

### 5.2.2 零气发生装置

零气发生装置应每 6 个月进行一次质量核查，零气质量应符合附录 A 的要求。

## 5.3 年核查

(1) 用于监控实验室环境和仪器设备工作状态的大气压力计、电压测量表等应每年检定；

(2) 臭氧一级标准每年到中国计量科学研究院进行比对，以保证环境保护系统臭氧一级标准的溯源性。



附录 A  
(规范性附录)  
零气性能指标

表 A.1 零气发生器发生零气性能指标

项目	性能指标
输出流量	20 L/min(1720mb 时)
SO <sub>2</sub>	<0.5 nmol/mol
NO	<0.5 nmol/mol
NO <sub>2</sub>	<0.5 nmol/mol
O <sub>3</sub>	<0.5 nmol/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  $700.0 \pm 0.1$  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  $\pm 0.2$  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 15 min。

3.1.1 零点调试

调节 STOLAB 温度校准器至  $0.0^{\circ}\text{C}$ ，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  $0.0 \pm 0.1$  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  $1000.0 \pm 0.1$  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 跨度调试

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  $100.000 \pm 0.010$ °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 $\leq 25$ ；
- (2) Scaler 2 的标准偏差 $\leq 25$ ；
- (3) Scaler 1 与 Scaler 2 比值的标准偏差 $\leq 0.000030$ 。

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	
<b>预热</b>				
SRP 开机时间		年    月    日    时		
<b>压力</b>				
(1) 校准前压力值				
(a) SRP 电路零点校准 (700.0±0.1mb)				
目标值	700 mb		SRP 读值	mb
(b) SRP 电路跨度校准 (实验室校准值±0.2 mb)				
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
<b>温度</b>				
(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		
	$^\circ\text{C}$		$^\circ\text{C}$		
<b>UV 电源灯型号和背景温度</b>					
UV 灯 (型号和制造商): BHK Ozone Free Quartz Lamp					
背景温度	调节前		调节后		
	$^\circ\text{C}$		$^\circ\text{C}$		
<b>光强度值</b>					
	调节前		调节后		
光路 1					
光路 2					
<b>光强度空白值</b>					
	调节前		调节后		
光路 1					
光路 2					
<b>稳定性检查</b>					
见附表					
<b>备注</b>					
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校准报告结果通知书内页格式

# 校 准 报 告

报告编号:

仪器名称

使用单位

型号/规格

出厂编号

生产厂商

校准日期

校准单位

(签章)

---

### 环境条件

温度：           ℃                           湿度：           %                           大气压：       mb

### 主要仪器

基准仪器： 臭氧标准参考光度计（SRP ##）

测量范围：               nmol/mol

### 参考文件

《环境空气臭氧一级校准作业指导书》

### 结果

校准前：斜率：               截距：               nmol/mol

校准后：斜率：               截距：               nmol/mol

校准组次	斜率	斜率不确定度	截距 (nmol/mol)	截距不确定度 (nmol/mol)
1				
2				
3				
4				
5				
6				
平均值				
相对标准偏差				
标准偏差				

关系式：

结论：

校准证书有效期内，使用单位严禁对臭氧二级标准或臭氧传递标准的斜率和截距进行更改。如更改，则此次校准结果无效。