

中华人民共和国国家标准

GB/T 37397—2019

臭氧校准分析仪

Ozone calibrators and analyzers

2019-05-10 发布

2019-12-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 仪器分类	1
5 要求	2
5.1 工作条件	2
5.2 外观	2
5.3 气密性	2
5.4 性能指标	2
5.5 安全	3
5.6 环境适应性	3
5.7 运输及运输贮存	3
6 试验方法	3
6.1 试验条件	3
6.2 外观	4
6.3 气密性	4
6.4 示值误差、线性	4
6.5 重复性	5
6.6 稳定性	5
6.7 安全试验	5
6.8 环境适应性试验	6
6.9 运输、运输贮存试验	6
7 检验规则	6
7.1 检验分类	6
7.2 出厂检验	6
7.3 型式检验	6
8 标志、包装、运输和贮存	7
8.1 标志	7
8.2 包装	8
8.3 运输	8
8.4 贮存	8
附录 A (规范性附录) 臭氧标准气体的溯源方法	9

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国工业过程测量控制和自动化标准化技术委员会(SAC/TC 124)归口。

本标准起草单位：济南市大秦机电设备有限公司、中国计量科学研究院、中国仪器仪表行业协会、山东省标准化研究院、黑龙江省计量检定测试院、山东省计量科学研究院、上海市计量测试技术研究院、国防科技工业应用化学一级计量站、济宁市计量测试所、厦门市计量检定测试院、苏州市计量测试研究所、德州市产品检验检测研究院、乌兰察布市产品质量计量检测所、山东恒量测试科技有限公司、武汉天虹环保产业股份有限公司、天津市静海区计量检定所、山东寰达生物科技有限公司、黄岛区计量测试所、青岛科技大学、青岛华通检测评价有限公司。

本标准主要起草人：岳宗龙、周泽义、赵堂印、马雅娟、安洁、薛巍、许爱华、张爱亮、许峰、朱全心、董璇、任志伟、崔磊、杨树根、朱美花、井传发、赵秀健、郑伟、梁彬、胡德栋、陈海、孙文、荀其宁、丁臻敏、金伯程、任少俊、赵建军、冯子宸。

臭氧校准分析仪

1 范围

本标准规定了臭氧校准分析仪的术语和定义、分类、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于臭氧校准分析仪(以下简称“校准仪”)。

2 规范性引用文件

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。凡是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 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 2829—2002 周期检验计数抽样程序及表(适用于对过程稳定性的检验)

GB/T 11606—2007 分析仪器环境试验方法

GB/T 13384 机电产品包装通用技术条件

JB/T 5995 机电产品使用说明书编写规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

臭氧校准分析仪 ozone calibrator and analyzers

用于臭氧检测报警仪、臭氧分析仪以及标准臭氧仪的检定、校准的装置。

3.2

臭氧标准气体 ozone in air reference gas mixtures

由汞灯或高压放电产生并经由溯源确认的计量标准仪器标定赋值的浓度稳定的空气中臭氧混合气体。

注:溯源确认方法见附录 A。

3.3

零点气体 zero air

不含臭氧、氮氧化物和碳氢化合物等任何能使臭氧分析仪产生干扰的物质成分的空气。

3.4

传递标准 transfer standard

经过臭氧标准参考光度计(SRP)或紫外校准光度计校准后,可用来向现场的环境臭氧分析仪验证准确度等级的工作标准。

4 仪器分类

按测量范围分为低浓度臭氧校准仪和高浓度臭氧校准仪:

- a) 低浓度臭氧校准仪: $0 \mu\text{mol/mol} \sim 1 \mu\text{mol/mol}$;
- b) 高浓度臭氧校准仪: $>1 \mu\text{mol/mol} \sim 400 \mu\text{mol/mol}$ 。

5 要求

5.1 工作条件

校准仪在下列条件下应能正常工作:

- a) 环境温度: $10^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$, 试验期间温度波动不大于 2°C ;
- b) 相对湿度: $\leq 85\%$;
- c) 大气压力: $80 \text{ kPa} \sim 106 \text{ kPa}$;
- d) 供电电源: AC 电压(220 ± 22)V、频率(50 ± 1)Hz 或 DC(24 ± 2)V;
- e) 校准仪平稳地放在工作台上, 周围无强烈机械震动和电磁干扰源;
- f) 通风良好, 操作间的废气通过管道排往室外。

5.2 外观

校准仪的外观应满足如下要求:

- a) 外观整齐、清洁, 表面涂、镀层无明显剥落、擦伤、露底及污垢;
- b) 所有铭牌及标志应耐久和清晰, 内容符合相关法规、标准的要求;
- c) 所有紧固件不得松动, 各种调节件灵活, 功能正常;
- d) 零件表面不得锈蚀;
- e) 校准仪可拆部分能无障碍地拆装。

5.3 气密性

通过压差的方式, 用真空压力计进行测试, 15 min 内压降应不大于试验压力的 1% 。

5.4 性能指标

5.4.1 示值误差、线性

臭氧校准仪示值误差和线性的要求符合表 1 规定。

表 1 示值误差和线性指标

仪器分类	测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	示值误差	仪器线性相关系数 R^2
低浓度	$0 \sim 1$	$\pm 2\% \text{ FS}$	≥ 0.999
高浓度	$>1 \sim 400$	$\pm 5\% \text{ FS}$	≥ 0.999

5.4.2 重复性

低浓度臭氧校准仪重复性不大于 1% 。

高浓度臭氧校准仪重复性不大于 2% 。

5.4.3 稳定性

低浓度臭氧校准仪在 30 min 内不大于 1.5% 。

高浓度臭氧校准仪在 30 min 内不大于 2.5%。

5.5 安全

5.5.1 接触电流试验

在正常工作条件下,校准仪的接触电流不大于 0.5 mA(有效值)或 0.7 mA(峰-峰值)。

5.5.2 介电强度

在正常工作条件下,校准仪能承受 1 500 V 交流有效值连续 1 min 的电压试验,不出现击穿或重复飞弧。电晕效应和类似现象可忽略不计。

5.5.3 保护接地

接地保护端子和有保护连接的每个可触及零部件间的阻抗都不得超过 0.1 Ω, 不包括电源线的阻抗。

5.6 环境适应性

校准仪在工作状态下,进行低温 10 °C±2 °C,高温 35 °C±2 °C,恒定湿热 25 °C±2 °C,相对湿度 80%±3% 试验,在当前条件下,检测其性能指标应符合 5.4.1 要求。

5.7 运输及运输贮存

校准仪在包装状态下按 GB/T 11606—2007 进行运输、运输贮存试验,包括高温、低温、交变湿热、碰撞和跌落试验,试验结束后,仪器应能满足 5.4.1 要求。

6 试验方法

6.1 试验条件

6.1.1 试验环境条件

本试验应在 5.1 规定的条件下进行。

6.1.2 试验用主要设备

6.1.2.1 臭氧标准气体发生装置:对测量范围 0 μmol/mol~1 μmol/mol,最大允许误差不大于 2.0%;对测量范围 >1 μmol/mol~400 μmol/mol,最大允许误差不大于 5.0%。

6.1.2.2 臭氧标准光谱计:对测量范围 0 μmol/mol~1 μmol/mol,最大允许误差不大于 2.0%;对测量范围 >1 μmol/mol~400 μmol/mol,最大允许误差不大于 5.0%。

6.1.2.3 臭氧标准气体发生装置和臭氧标准光谱计能溯源到国家计量标准(见附录 A)。

6.1.2.4 气体流量计:测量范围:0 mL/min~4 000 mL/min;准确度:2.5 级。

6.1.2.5 秒表:分度值为 0.01 s。

6.1.2.6 零点气体:零空气发生器、压缩空气、合成空气或环境空气均可作为零点气,气体质量满足零空气的要求。无论采用何种方式,向紫外光谱计提供的零点气应与校准臭氧浓度时臭氧发生器所用的零点气为同一气源。

6.1.2.7 气体钢瓶和臭氧配气装置配套使用的气体减压阀、气路管件等。

6.1.2.8 温度计:分度值 0.1 °C。

6.1.2.9 空盒压力表:分度值 200 Pa。

- 6.1.2.10 真空压力计:准确度不低于 2.5 级
 6.1.2.11 泄漏电流测量仪:0 mA~20 mA,5 级。
 6.1.2.12 耐压测试仪:交流电压 0 kV~1.5 kV,5 级。
 6.1.2.13 接地电阻测试仪:5 级。

6.1.3 试验前准备

校准仪接通电源,预热不低于 30 min。

6.2 外观

目视和手动检查。

6.3 气密性

- 6.3.1 校准仪的气路密封性用空气或氮气试验,要求外接管路的容积不大于 0.5 L。
 6.3.2 校准仪气体出口端接一台负压测量装置,密封其他气体出口和入口,用负压设备抽取使其压差达到 10 kPa 后,密封负压测量装置后端与负压设备连接的管路,5 min 后开始计时,记录 15 min 内的压力降,并按式(1)计算。

$$p = \frac{p_1 - p_2}{p_1} \times 100\% \quad \dots \dots \dots (1)$$

式中:

p —— 压力变化率;

p_1 —— 开始的压力值,单位为千帕(kPa);

p_2 —— 15 min 后的压力值,单位为千帕(kPa)。

6.4 示值误差、线性

6.4.1 示值误差

按图 1 连接标准气源、流量旁路系统及被检仪器(如果被检校准仪自身带流量旁路系统或流量控制系统,则可直接连接标准气源)。

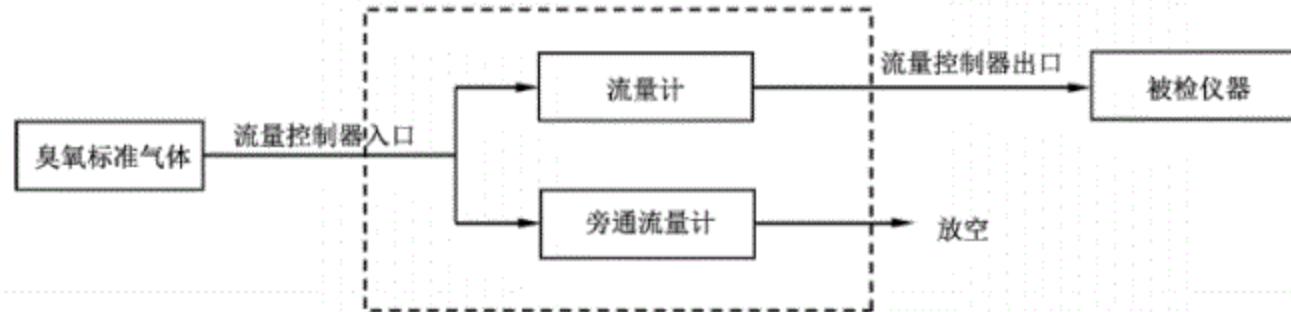


图 1 标准气源通入被检仪器的流量旁路系统

空气中臭氧标准气体由臭氧标准装置产生。校准仪通电预热稳定后,调整好仪器。然后依次通入浓度分别为满量程 20%、50% 和 80% 左右的臭氧标准气体,记录校准仪稳定示值。每点测 3 次,3 次平均值为校准仪示值。按式(2)计算示值误差 ΔC_i ,取绝对值最大值为校准仪示值误差。

$$\Delta C_i = \frac{\bar{C}_i - C_{0i}}{FS} \times 100\% \quad \dots \dots \dots (2)$$

式中:

\bar{C}_i —— 各浓度测试点校准仪示值的平均值,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol/mol}$);

C_{0i} ——通入校准仪的标准气体值,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol/mol}$);

FS——校准仪满量程,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol/mol}$)。

注:也可以由臭氧校准仪发生臭氧标准气体,再由传递标准臭氧标准光谱计进行测定并校准。

6.4.2 线性

对校准仪7个浓度点(满量程0%、5%、20%、40%、60%、80%和90%左右的臭氧标准气体)响应值(按6.4.1方法测得平均值)进行线性拟合得出线性回归系数平方 R^2 。

6.5 重复性

通入浓度为满量程50%空气中臭氧标准气体,待示值稳定后读值。重复测量7次,每次测量前需用零点气体调零,按式(3)计算相对标准偏差为校准仪的重复性。

$$\text{RSD} = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

RSD——校准仪的重复性;

C_i ——校准仪示值,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol/mol}$);

\bar{C} ——测量值的算术平均值,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol/mol}$);

n ——测量次数。

6.6 稳定性

在正常工作条件下,校准仪通电预热稳定后,通入满量程50%的空气中臭氧标准气体,在不少于30 min内测量7次,每次测量间隔不小于5 min;计算校准仪信号测得值的平均值 \bar{A} ,按式(4)计算稳定性。

$$s = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{\bar{A}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

s ——以相对极差表示的稳定性;

A_{\max} ——最大信号测得值;

A_{\min} ——最小信号测得值。

6.7 安全试验

6.7.1 接触电流

校准仪置于绝缘工作台上,其电源插头与泄漏电流测量仪相连,泄漏电流测量仪接入电网并通电,校准仪电源开关置于接通位置,将电压调至1.1倍的额定电压,测量一次,记录电流值;变换电源极性,重复测量一次,记录电流值,取两次中的最大值。

6.7.2 介电强度

校准仪置于绝缘工作台上,用耐电压测试仪,一端为连接在一起的电源线插头的相线和中线,另一端为连接在一起的所有可触及导电零部件之间,在5 s内升至规定的试验电压值1 500 V,并保持

1 min。电源线与可接触导电件间的抗干扰电容不应开路；若这些电容不能用于进行试验，则可以用一个数值为交流电压 1.4 倍的直流电压试验。

注：与被测试介电强度并联的保护阻抗和限压装置要断开后再进行试验。

6.7.3 保护接地

电网电源电路，用接地导通电阻测试仪。一端为接地保护端子，另一端为接地的连接在一起的所有可触及导电零部件之间进行接地连续性试验。

6.8 环境适应性试验

环境适应性试验按 GB/T 11606—2007 中第 4 章～第 7 章方法进行。其中低温 10 ℃±2 ℃，高温 35 ℃±2 ℃，恒定湿热 25 ℃±2 ℃，相对湿度 80%±3%。

6.9 运输、运输贮存试验

运输、运输贮存试验按照 GB/T 11606—2007 中的第 8 章、第 15 章～第 18 章规定的方法进行。

7 检验规则

7.1 检验分类

检验分为：

- 出厂检验；
- 型式检验。

7.2 出厂检验

校准仪在出厂前应按表 2 试验项目进行检验，每台校准仪应经检验部门检验合格，并附有产品合格证书后方能出厂。

表 2 出厂检验项目

序号	检验项目	要求	试验方法
1	外观	5.2	6.2
2	气密性	5.3	6.3
3	示值误差、线性	5.4.1	6.4
4	重复性	5.4.2	6.5
5	稳定性	5.4.3	6.6
6	安全要求	5.5	6.7

7.3 型式检验

7.3.1 检验时机，有下列情况之一应按表 3 检验项目进行型式检验：

- a) 老产品转厂生产和新产品试制定型鉴定；
- b) 正式生产后，如结构、原理、工艺或主要原材料有较大改变，可能影响产品性能时；
- c) 正常生产时，每三年为周期进行一次检验；
- d) 产品长期停产，恢复生产时；

- e) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时；
- f) 国家质检相关机构提出进行型式检验要求时。

7.3.2 型式检验的样品应从出厂检验合格的批次中随机抽取，检验的样品一般不少于三台。

7.3.3 型式检验应按 GB/T 2829—2002 的规定进行，采取一次抽样方案。校准仪的检验项目、不合格分类、不合格质量水平(RQL)、判别水平(DL)按表 3 规定进行。批质量以每百单位仪器不合格数表示。

表 3 型式检验

序号	不合格分类	检验项目及章条			不合格质量水平 (RQL)	判别水平 (DL)	抽样方案	
		项目	要求章条	试验方法章条			样品量 (n)	判定数组 (Ac, Re)
1	A	气密性	5.3	6.3	30	I	3	(0,1)
2		示值误差、线性	5.4.1	6.4				
3		重复性	5.4.2	6.5				
4		稳定性	5.4.3	6.6				
5		安全要求	5.5	6.7				
6		环境适应性	5.6	6.8				
7	B	运输、运输贮存	5.7	6.9	65			(1,2)
8		外观	5.2	6.2				

7.3.4 若型式检验不合格，应分析原因，采取纠正措施，验证有效后，重新提交检验。若型式检验再次不合格，则对进行抽样的该批产品应停止出厂，再重复上述分析、纠正、验证、重新提交的步骤，直至合格为止。

7.3.5 若型式检验合格，对进行抽样的该批产品可以提交鉴定、定型或出厂、入库。

8 标志、包装、运输和贮存

8.1 标志

8.1.1 产品标志

每台校准仪在明显的部位固定铭牌，铭牌上应明确标示下列内容：

- a) 校准仪名称和型号；
- b) 制造厂名称和地址；
- c) 制造日期、出厂编号；
- d) 额定电压、额定电流；
- e) 其他重要标志；
- f) 产品执行标准。

8.1.2 包装标志

校准仪包装标志具有以下内容：

- a) 校准仪名称及型号；
- b) 制造厂名称及地址；
- c) 商标；

- d) 净重和毛重,单位为千克(kg);
- e) 外形尺寸为:长×宽×高,单位为毫米(mm);
- f) 包装储运图示标志:“易碎物品”“向上”“怕雨”等应符合 GB/T 191—2008 规定;
- g) 出厂编号、包装箱序号、数量及出厂日期。

8.2 包装

8.2.1 校准仪包装应符合 GB/T 13384 中的防潮、防振包装规定。

8.2.2 随机文件包括:

- a) 装箱单;
- b) 使用说明书(编写应符合 JB/T 5995 的有关规定);
- c) 出厂合格证书;
- d) 随机软件;
- e) 根据设备技术条件规定的其他文件。

8.3 运输

产品在运输途中应注意防潮、剧烈的振动和高空跌落,搬运装卸应轻取轻放,质量较大的产品应采取分体运输、现场组装方式。

8.4 贮存

仪器在运输包装状态下,应贮存在环境温度为 0 ℃~40 ℃、相对湿度不大于 85%,且空气中无腐蚀性气体的室内。



附录 A
(规范性附录)
臭氧标准气体的溯源方法

A.1 概述

设计建立气相滴定系统,对臭氧测量基准设备(SRP)产生的臭氧标准气体进行定量分析和比对验证。建立起完善的臭氧定值溯源体系。

气相滴定法(GPT)是一种校正 NO、NO₂、NO_x 和 O₃ 等分析仪器的动态配气方法。它的基本原理是建立在 NO 和 O₃ 的快速气相反应的基础上的。



$$K = 1.0 \times 10^7 \text{ L/(mol} \cdot \text{s})$$

式中 K 为反应速度常数。由于这个反应是按方程式快速定量进行的。所以如果这三个基本组分 (NO、O₃ 和 NO₂) 中任何一种组分的浓度是已知的,则根据这个气相反应式可以确定另外两种组分的浓度。

气相滴定法和容量分析中标准溶液的滴定法相类似,其差别在于,前者的介质是空气,后者是液体。气相滴定也需要一种类似于指示剂作用的指示器,它可以指示气相反应进行的程度。用作气相滴定指示器的仪器,不但要灵敏度高、响应快,而且应具有一定的线性范围。常以应用化学发光法原理制作的监测仪器作为气相滴定法中的浓度指示仪器。

A.2 原理

整个定值系统的集成示意图如图 A.1 所示:

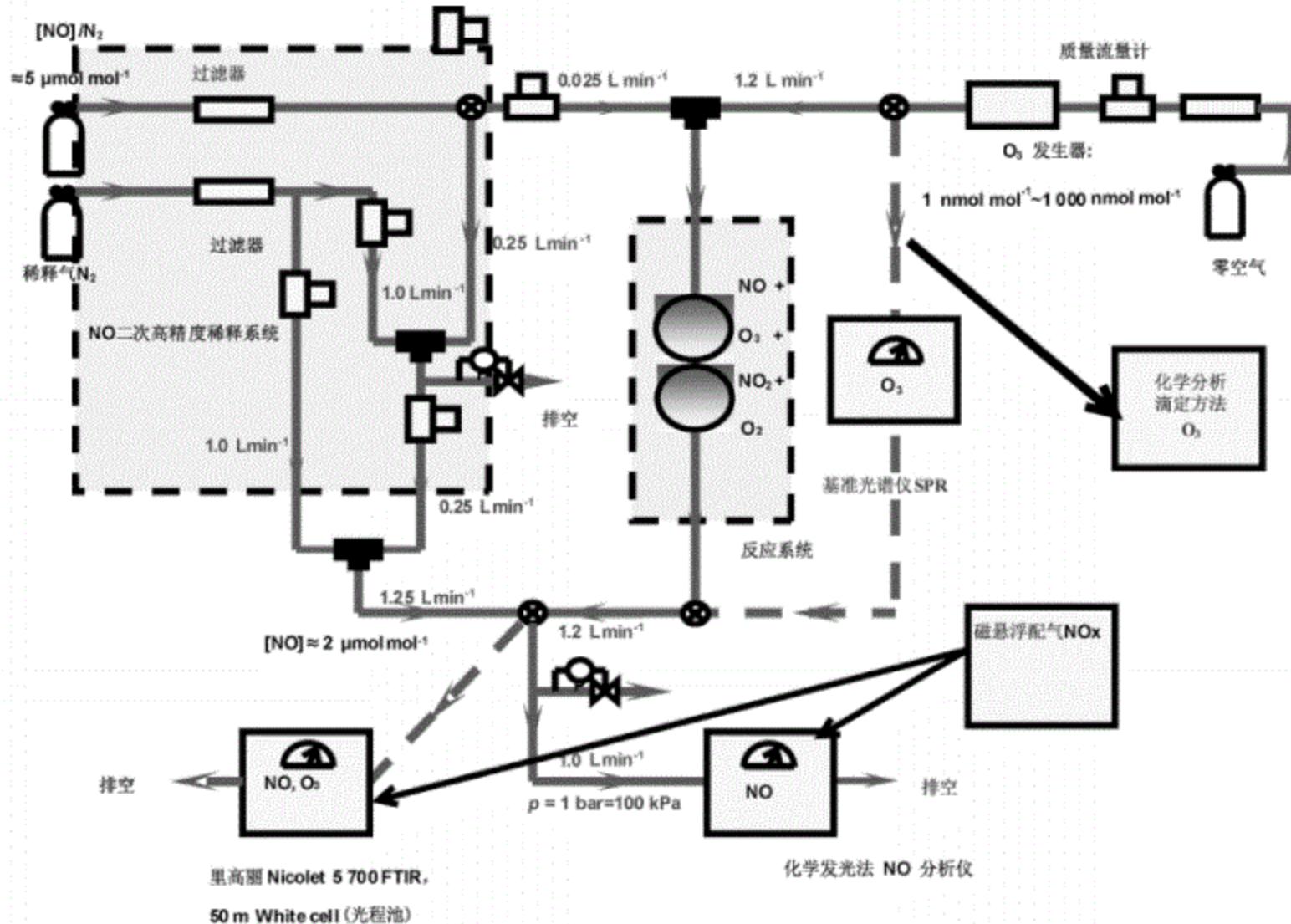


图 A.1 臭氧绝对定值系统集成示意图

较高浓度的氮中一氧化氮标准气体由动态配气渗透管法配制($\approx 5 \mu\text{mol/mol}$),一路经高精度动态稀释作为微量一氧化氮分析仪的校准气体;一路作为反应气体进入反应系统。低浓度空气中臭氧标准气体由 SRP41 产生并测定后进入气相滴定系统与过量 NO 进行反应。反应后的气体混合物一路进入一氧化氮分析仪进行分析,由 NO 气体的浓度变化来确定臭氧的浓度;一路进入长光程高灵敏度傅立叶红外光谱仪(50 m 多次反射光程池)进行 NO、NO₂ 和臭氧定量分析,进一步评价反应效率和臭氧定值的准确性。

从反应式可知,如果 NO 是过量的,则 O₃ 量等于 NO 消耗量或 NO₂ 的生成量。反之,如果 O₃ 过量,则 NO 量等于 O₃ 消耗量或 NO₂ 的生成量,这就是三种气体(O₃、NO、NO₂)的定量关系。根据这种定量关系,已知氮中 NO 的浓度,就可以用这个方法确定 O₃ 和 NO₂ 的浓度;同样,已知 O₃ 的浓度也可以用这种方法确定 NO 和 NO₂ 的浓度。因此气相滴定法作为一种配气装置[提供($0.05 \sim 1 \times 10^{-6}$ (摩尔比)NO, $(0 \sim 0.5) \times 10^{-6}$ (摩尔比)NO₂ 和 $(0 \sim 0.5) \times 10^{-6}$ (摩尔比)O₃)的标准气体]已被广泛用于各种分析仪器的校准。此外,这个方法还可用于各种标准气源的方法对比研究中。例如由气相滴定所产生的 NO₂ 标气和由称重法校正的 NO₂ 渗透管之间的比较;NO 标气和 O₃ 标准源之间的比较,以及 O₃ 标准源用紫外吸收光度法或化学比色法与用气相滴定法浓度标定之间的比较等。

气相滴定法的准确度主要取决于作为气相滴定基础的标准源的准确度(如 O₃ 标准源或 NO 标气的准确度)、气体流量的稳定性和测量的准确度,以及适当的选择各种操作参数。一般不确定度为小于 2%,稳定性不大于 1%/h,重复性优于 2%/d。

A.3 试验结果

气相滴定系统集成实验装置示意图见图 A.2。

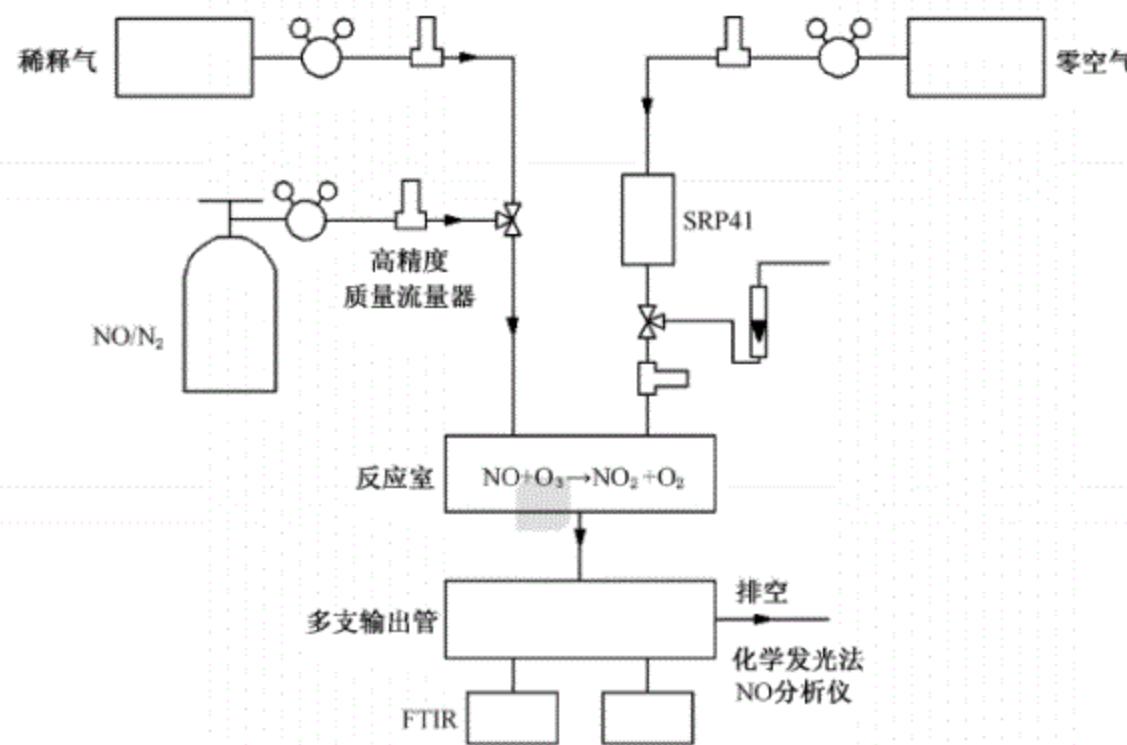


图 A.2 气相滴定系统集成实验装置示意图

气体滴定分析实验结果见表 A.1 和图 A.3。试验结果表明:臭氧标准发生装置发生量值与气相滴定的计算值偏差不大于 $\pm 2 \text{ nmol/mol}$;线性相关系数平方达到 1.000 0。

表 A.1 气体滴定结果

臭氧标准发生装置		气相滴定 GPT		偏差
\bar{x}_{SRP} nmol/mol	s_{SRP} nmol/mol	\bar{x}_{GPT} nmol/mol	s_{SRP} nmol/mol	
0	0.2	0	0.1	
53.7	0.2	54.6	0.2	1.7
109.3	0.1	111.5	0.2	2.0
135.7	0.2	137.9	0.4	1.6
180.8	0.2	184.3	0.3	1.9
252.9	0.1	257.9	0.1	2.0
415.3	0.3	422.6	0.2	1.8
600.8	0.1	610.2	0.3	1.6
806.7	0.4	820.8	0.1	1.7
922.8	0.3	940.3	0.4	1.9

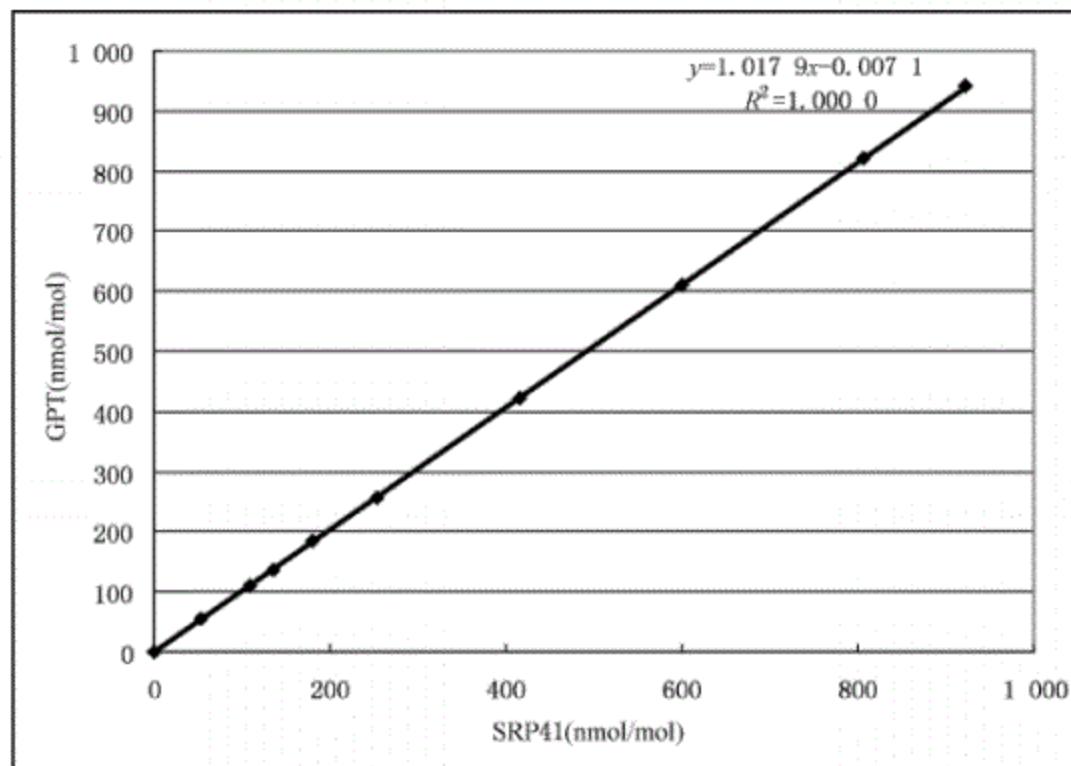


图 A.3 SRP O₃ 发生量值与气相滴定的计算值线性相关图

A.4 结果说明

1 μmol/mol 以下浓度臭氧标准气体是经过气相滴定进行溯源定值,再由臭氧标准气体对臭氧标准光度计进行校准。1 μmol/mol 以上浓度臭氧标准气体,是通过毛细管稀释后与 1 μmol/mol 左右的臭氧进行比较溯源的,也就是高浓度抽样标准气体溯源到低浓度臭氧标准气体。

