

臭氧标准参考光度计的测量不确定度评定*

王帅斌, 李 宁, 樊 强, 田 文, 王 倩

(环境保护部标准样品研究所 国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室 北京 100029)

摘要:为建立臭氧标准参考光度计(SRP)的计量溯源性,环保部标准样品研究所的SRP 48与美国国家标准与技术研究院的SRP 2进行了比对验证。对SRP测量不确定度的评定方法进行了研究,分析了测量不确定度的主要来源。以SRP 48为例,对影响臭氧浓度测量的不确定度分量光程长度 L_{opt} 、压力 P 、温度 T 、双光程透光率的比值 D 和吸收系数 σ 等因素进行计算,建立数学模型并合成得到标准不确定度。在0~500 nmol/mol浓度范围内,SRP 48和SRP 2之间具有很好的可比性,确立SRP 48与SRP 2的比对关系式为 $x^{SRP48} = [(0.998\ 96(x^{SRP2}) + 0.025)]$ nmol/mol,在95%的置信区间内($k=2$ 时),SRP 48臭氧浓度测量的扩展不确定度为 $2 \times (\sqrt{(0.28)^2 + (1.10 \times 10^{-2} \times x)^2})$ nmol/mol。

关键词: 臭氧标准参考光度计;测量不确定度;评定

中图分类号: TH744.12 X831 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 610.20

Measurement uncertainty evaluation for ozone standard reference photometer

Wang Shuaibin, Li Ning, Fan Qiang, Tian Wen, Wang Qian

(Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, State Environmental Protection Key Laboratory of Pollutants Metrology and Reference Materials Research, Beijing 100029, China)

Abstract: The comparison and validation of ozone Standard Reference Photometer (SRP 48) by Institute for Environmental Reference Materials of MEP (IERM of MEP) and SRP 2 by National Institute of Standards and Technology (NIST) are performed in order to establish the metrological traceability. The evaluating the measurement uncertainty of SRP is focused and the main sources of measurement uncertainty are identified. Take SRP 48 for example, the measurement uncertainty components such as the optical path length (L_{opt}), the pressure (P), the temperature (T), the product of transmittances ratio of the two cells (D) and the cross-section (σ) are calculated, respectively. A measurement mathematical model is established and the standard uncertainty is combined. The results of the comparison show that SRP 48 and SRP 2 are comparable over an ozone mole fraction range of 0~500 nmol/mol. The relationship between SRP 48 and SRP 2 is $x^{SRP48} = [(0.998\ 96(x^{SRP2}) + 0.025)]$ nmol/mol. The expanded uncertainty of SRP 48 ozone concentration measurement is $2 \times (\sqrt{(0.28)^2 + (1.10 \times 10^{-2} \times x)^2})$ nmol/mol at 95% confidence interval using a coverage factor $k=2$.

Keywords: ozone standard reference photometer; measurements uncertainty; evaluation

0 引 言

臭氧(O₃)是环境空气中的重要二次污染物之一,主要由一次污染物氮氧化物和挥发性有机化合物在紫外线作用下发生一系列光化学反应生成^[14]。2016年起在我

国全面实施的《环境空气质量标准》,纳入了复合型环境空气污染指标臭氧并规定了一、二类环境空气功能区的臭氧8 h平均浓度限值^[5]。环境臭氧监测主要采用紫外光度法来检测大气中的臭氧污染物^[6-11]。由于臭氧的强氧化性,难以制备稳定的臭氧气体标准样品,因此对臭氧监测仪器的校准较为特殊,臭氧标准参考光度计(ozone

standard reference photometer, SRP) 已成为国际通用的臭氧校准基准。1983年,美国国家标准与技术研究院(national institute of standards and technology, NIST)与美国环保局(environmental protection agency, EPA)合作研制了首台SRP,迄今已有50余台SRP在世界范围使用。国际计量局(bureau international des poids et mesures, BIPM)拥有5台SRP,定期组织各国法定计量机构开展臭氧国际比对^[12-13],以保证国际间臭氧测量的可比性和溯源性。NIST拥有两台SRP,其中SRP 2为美国臭氧国家基准,SRP 0常作为传递标准对世界各地新安装的SRP进行比对验证。

环境保护部于2016年底出台的《“十三五”环境监测质量管理工作方案》和《关于加强环境空气自动监测质量管理工作方案》中,明确提出建立全国统一的臭氧自动监测测量值传递和溯源体系。环保部标准样品研究所(institute for environmental reference materials of MEP,

IERM)于2011年9月安装了我国环保系统第1台臭氧标准参考光度计SRP 48。目前我国环保系统已拥有6台SRP,已有关于臭氧标准参考光度计间接比对和一级校准技术的研究^[14-19],但针对SRP测量、比对、量值传递、校准等过程不确定度的研究报道还存在不足,尤其关于SRP测量不确定度的研究亟需开展。为此,臭氧标准参考光度计SRP 48通过与NIST的SRP 2进行比对验证,建立了SRP 48的计量溯源性,并对影响SRP 48臭氧浓度测量的因素和不确定度分量进行分析和评定,合成得到SRP 48的测量不确定度,将为完善我国环境空气臭氧监测测量值传递和溯源体系提供方法学依据和技术支撑。

1 臭氧标准参考光度计测量原理

臭氧标准参考光度计系统构成如图1所示。

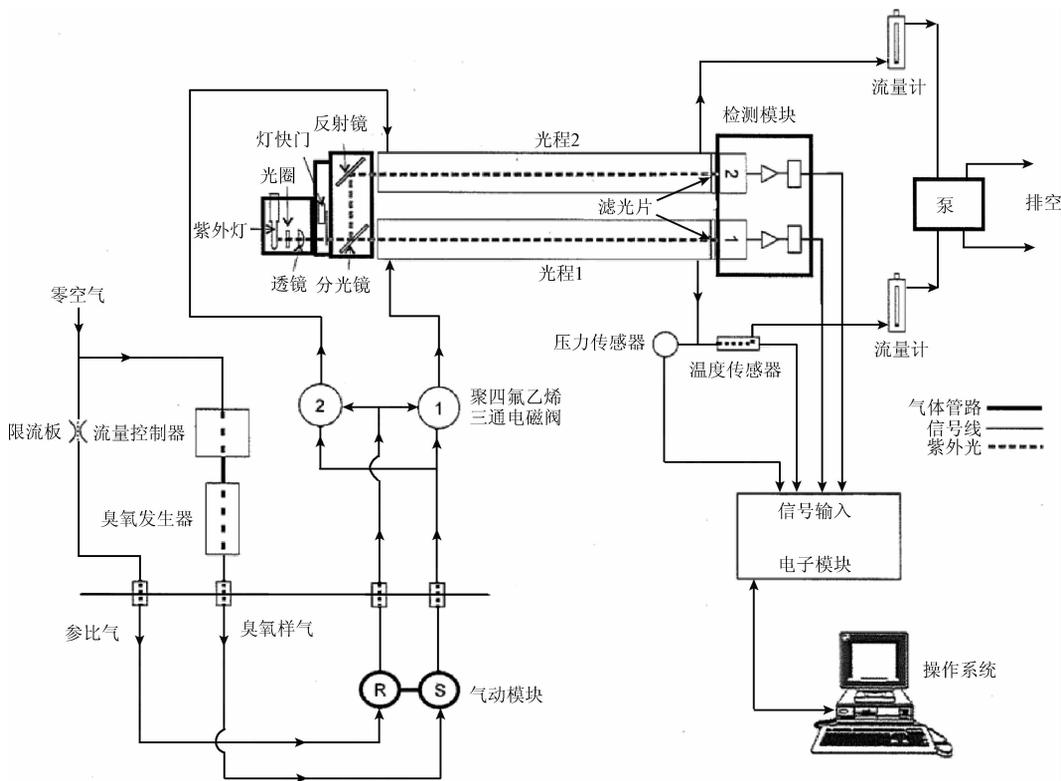


图1 SRP系统构成

Fig. 1 Schematic diagram of the SRP system

SRP臭氧浓度测量范围为0~1 000 nmol/mol,测量原理为基于臭氧在波长253.65 nm下对紫外光强吸收的特性。不同类型仪器利用紫外光度法检测的方式有所不同,主要分为单光程检测和双光程检测。SRP检测方式为双光程检测,采用两条平行光路交替通入参比气和臭氧样气,克服了单光程检测的不稳定性。

假定SRP在测量参比气和臭氧样气过程中为理想状态,根据朗伯-比尔定律可计算臭氧浓度 C :

$$C = -\frac{1}{2 \times \sigma \times L_{opt}} \times \frac{T}{T_{std}} \times \frac{P_{std}}{P} \times \ln(D) \quad (1)$$

式中: σ 为标准状况下臭氧在253.65 nm的吸收系数,值为 $1.1476 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$; L_{opt} 为光程长度,单位

为 cm; T 为通入光程中臭氧样气的温度, 单位为 K; T_{std} 为标准温度, 值为 273.15 K; P 为通入光程中臭氧样气的压力, 单位为 kPa; P_{std} 为标准压力, 值为 101.325 kPa; D 为第 1 组循环透光率比值 T_{r1} 与第 2 组循环透光率比值 T_{r2} 的综合结果。

第 1 组循环时光路 1 通入参比气, 臭氧光路 2 通入臭氧样气; 第 2 组循环时光路 1 通入臭氧样气, 光路 2 通入参比气。通入参比气时紫外吸收强度记为 I_{air} , 通入臭氧样气时紫外吸收强度记为 I_{ozone} 。则透光率比值 T_{ri} 为:

$$T_{rij} \mid i=1, j=2 \text{ 或 } i=2, j=1 = \frac{I_{\text{ozone}i}}{I_{\text{air}j}} \quad (2)$$

由理想气体方程和式(1), 臭氧样气的摩尔浓度可以表达为:

$$x = -\frac{1}{2 \times \sigma \times L_{\text{opt}}} \times \frac{T}{P} \times \frac{R}{N_A} \times \ln D \quad (3)$$

式中: N_A 为阿伏伽德罗常量, 值为 $6.022 142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

R 为气体常数, 值为 $8.314 472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

SRP 操作系统中给出的臭氧浓度公式为:

$$x = -\frac{1}{2 \times \sigma_x \times L_{\text{opt}}} \times \frac{T}{T_{\text{std}}} \times \frac{P_{\text{std}}}{P} \times \ln D \quad (4)$$

式中: σ_x 为标准状况下的线性吸收系数, 单位为 cm^{-1} 。
 σ_x 与 σ 关系为:

$$\sigma_x = \sigma \times \frac{N_A}{R} \quad (5)$$

2 SRP 测量不确定度来源分析

依据通用的测量不确定度评估方法^[20-25], 由式(4)可知, 影响 SRP 臭氧浓度测量不确定度的因素主要有光程长度 L_{opt} 、通入光程中臭氧样气的压力 P 、通入光程中臭氧样气的温度 T 、双光程透光率的比值 D 和吸收系数 σ 。SRP 臭氧浓度测量不确定度来源如图 2 所示。

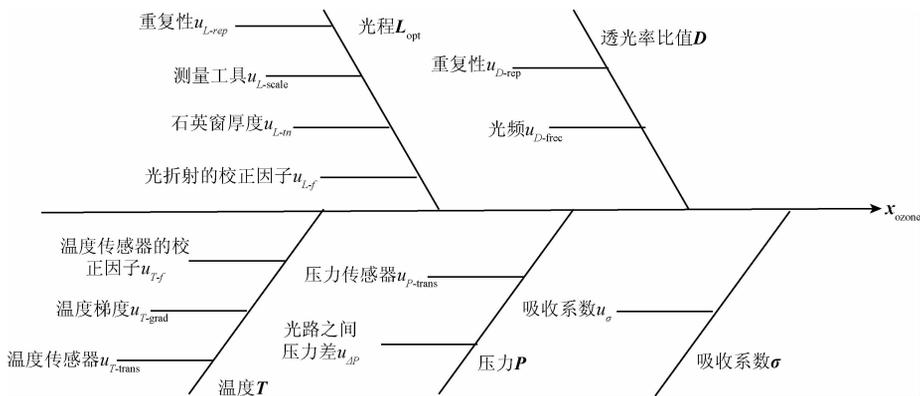


图 2 SRP 臭氧浓度测量不确定度来源图

Fig. 2 The cause-effect diagram of the ozone concentration measurement uncertainty with SRP

2.1 光程长度 L_{opt}

光程长度由双光程长度加和得到 ($L_{\text{opt}} = L_{\text{cell1}} + L_{\text{cell2}} = 2L_{\text{oall}}$, L_{oall} 为光程 1、光程 2 长度的均值), 每个光程有唯一的编码且可溯源至 NIST, 长度的准确值可由 NIST 获得。光程长度引入的不确定度 $u_{L_{\text{opt}}}$ 主要有 4 个方面: 重复性的不确定度 $u_{L_{\text{rep}}}$ 、测量工具的不确定度 $u_{L_{\text{scale}}}$ 、石英窗厚度的不确定度 $u_{L_{\text{in}}}$ 和光折射校正因子的不确定度 $u_{L_{\text{f}}}$ 。

2.1.1 重复性的不确定度 $u_{L_{\text{rep}}}$

NIST 通过对双光程长度进行 n 次测量得到其标准偏差 s , 服从正态分布。重复性的不确定度 $u_{L_{\text{rep}}} = s/\sqrt{n}$ 。

2.1.2 测量工具的不确定度 $u_{L_{\text{scale}}}$

测量工具的不确定度主要由测量光程长度所使用的三坐标测量机引入, 符合矩形分布。测量工具的不确定度 $u_{L_{\text{scale}}} =$ 三坐标测量机的最大允许误差 $/\sqrt{3}$ 。

2.1.3 石英窗厚度的不确定度 $u_{L_{\text{in}}}$

为获得双光程长度的准确值, 需采用游标卡尺对各光程首尾两端 (Window A, Window B) 石英窗厚度进行测量, 符合矩形分布。石英窗厚度的不确定度 $u_{L_{\text{in}}} =$ 游标卡尺的最大允许误差 $/\sqrt{3}$ 。

2.1.4 光折射校正因子的不确定度 $u_{L_{\text{f}}}$

光折射校正因子的不确定度 $u_{L_{\text{f}}}$ 符合矩形分布, 由式(6)计算得到。

$$u_{L_{\text{f}}} = \frac{5 \times 10^{-3} \times L_{\text{opt}}}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

式中: 5×10^{-3} 为实验得到的修正值, L_{opt} 由式(7)得到。

$$L_{\text{opt}} = 2 \times L_{\text{oall}} - \sum_{i=1}^4 L_{L_{\text{in}i}} \quad (7)$$

式中: $L_{L_{\text{in}i}}$ 为每个光程首尾两端石英窗的厚度, $n = 1, 2, 3, 4$ 。

光程长度的不确定度 $u_{L_{\text{opt}}}$ 由 $u_{L_{\text{rep}}}$ 、 $u_{L_{\text{scale}}}$ 、 $u_{L_{\text{in}}}$ 、 $u_{L_{\text{f}}}$ 4 个分量合成得到, 该 4 项不确定分量间不相关, 则:

$$u_{L_{\text{opt}}} = \sqrt{u_{L_{\text{rep}}}^2 + u_{L_{\text{scale}}}^2 + u_{L_{\text{in}}}^2 + u_{L_{\text{f}}}^2} \quad (8)$$

2.2 压力 P

压力引入的不确定度 u_p 主要有压力传感器的不确定度 $u_{p\text{-trans}}$ 和光路之间压力差的不确定度 $u_{\Delta p}$ 两部分组成。

2.2.1 压力传感器的不确定度 $u_{p\text{-trans}}$

可得到压力传感器在量程范围内的相对标准不确定度 u_{rel} , 假设其为矩形分布, 则压力传感器的不确定度

$$u_{p\text{-trans}} = u_{\text{rel}} (101.325 \text{ kPa}) / \sqrt{3}.$$

2.2.2 光程之间压力差的不确定度 $u_{\Delta p}$

SRP 进行臭氧浓度测量时, 默认两个光程之间压力相等, 实际上每个光程各有一个压力传感器, 因此两个光程之间的压力会有差别。通过实验可得到两个光程间压力差的最大值 ΔP_{max} , 假设为矩形分布, 则光路之间压力差的不确定度 $u_{\Delta p} = (\Delta P_{\text{max}}/2) / \sqrt{3}$ 。

压力的不确定度 u_p 由 $u_{p\text{-trans}}$ 、 $u_{\Delta p}$ 两个分量合成得到, 该两项不确定分量间不相关, 则:

$$u_p = \sqrt{u_{p\text{-trans}}^2 + u_{\Delta p}^2} \quad (9)$$

2.3 温度 T

温度引入的不确定度 u_T 主要有温度传感器的不确定度 $u_{T\text{-trans}}$ 、温度梯度分布的不确定度 $u_{T\text{-grad}}$ 和温度传感器的校正因子 $f_{T\text{-bias}}$ 3 部分构成。

2.3.1 温度传感器的不确定度 $u_{T\text{-trans}}$

SRP 光程的温度通过铂电阻温度传感器测试, 可得到温度传感器在 295.15 K 时的最大偏离值 ΔT_{max} , 假设为矩形分布, 则温度传感器的不确定度 $u_{T\text{-trans}} = (\Delta T_{\text{max}}/2) / \sqrt{3}$ 。

2.3.2 温度梯度分布的不确定度 $u_{T\text{-grad}}$

双光程中有多个加热源, 对气流温度会造成一定影响。BIPM 研究证实在 295.15 K 时, 光程中气流温度变化在 ± 0.1 K (即 $\Delta T_{\text{grad}}/2$) 之间。假设为矩形分布, 则温度梯度分布的不确定度 $u_{T\text{-grad}} = (\Delta T_{\text{grad}}/2) / \sqrt{3}$ 。BIPM 通过实验得到 $\Delta T_{\text{grad}} = (2 \times 0.1)$ K, 适用于 SRP 温度梯度分布的不确定度计算。

2.3.3 温度传感器的校正因子 $f_{T\text{-bias}}$

温度测试中测量偏差的存在增大了温度不确定度, 因此引入了温度传感器的校正因子 $f_{T\text{-bias}}$ 。NIST 与 BIPM 研究发现臭氧浓度为 77 和 436 nmol/mol 时温度变化的影响为 -0.3 °C, 得到校正因子为 -0.001 [26]。确定臭氧浓度为 x 时温度传感器的校正因子 $f_{T\text{-bias}} = (-0.001(x) \text{ nmol/mol}) / f_{T\text{-bias}}$ 在最终不确定度合成时可以单独引入。

不考虑温度传感器校正因子 $f_{T\text{-bias}}$, 温度的不确定度 u_T 由 $u_{T\text{-trans}}$ 、 $u_{T\text{-grad}}$ 两个分量合成得到, 该两项不确定分量间不相关, 则:

$$u_T = \sqrt{u_{T\text{-trans}}^2 + u_{T\text{-grad}}^2} \quad (10)$$

2.4 双光程透光率的比值 D

双光程透光率比值的不确定度 u_D 的来源主要有: 重复性的不确定度 $u_{D\text{-rep}}$ 和光频不确定度 $u_{D\text{-freq}}$ 两方面。

2.4.1 重复性的不确定度 $u_{D\text{-rep}}$

不通入参比气或臭氧样气, 重复 n 次测量双光程的透光率比值, 可得到标准偏差 $s_{D\text{-rep}}$, 符合正态分布, 则重复性的不确定度 $u_{D\text{-rep}} = s_{D\text{-rep}} / \sqrt{n}$ 。

2.4.2 光频不确定度 $u_{D\text{-freq}}$

光频不确定度 $u_{D\text{-freq}}$ 主要为计算双光程透光率的比值 D 时的光频不确定度, 可由文献获得, 符合三角分布。

双光程透光率比值的不确定度 u_D 由 $u_{D\text{-rep}}$ 、 $u_{D\text{-freq}}$ 两个分量合成得到, 该两项不确定分量间不相关, 则:

$$u_D = \sqrt{u_{D\text{-rep}}^2 + u_{D\text{-freq}}^2} \quad (11)$$

2.5 吸收系数 σ

臭氧在 273.15 K、101.325 kPa 时对紫外光 253.65 nm 的吸收系数为 $1.147 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$, 相对不确定度为 2.12% (95% 置信区间)。所有 SRP 均采用相同的臭氧吸收系数, 因此 SRP 比对时其不确定度 u_σ 可默认为 0。

3 SRP48 测量不确定度评定示例

以 SRP 48 为例, 对影响 SRP 臭氧浓度测量的各不确定度分量进行计算, 建立数学模型并合成得到标准不确定度 u_x , 最终确定扩展不确定度 U 。

3.1 不确定度分量的合成

影响 SRP 48 臭氧浓度测量的各不确定度分量 $u_{L\text{opt}}$ 、 u_p 、 u_T 、 u_D 、 u_σ 分别由相应的分量合成得到 [27]。

3.1.1 光程长度的不确定度 $u_{L\text{opt}}$

SRP 48 光程 1、光程 2 的 9 次长度测量结果见表 1, 长度分别为 90.141、90.148 cm, 标准偏差分别为 0.007、0.008 cm, 不确定度均为 0.003 cm, 得到光程长度重复性的不确定度 $u_{L\text{rep}} = \sqrt{0.003^2 + 0.003^2} = 0.005 \text{ cm}$ 。

三坐标测量机的最大允许误差为 $\pm 0.000866 \text{ cm}$, 则测量工具的不确定度 $u_{L\text{scale}} = 0.000866 / \sqrt{3} = 0.0005 \text{ cm}$ 。游标卡尺的最大允许误差为 0.0025 cm, 得到石英窗厚度的不确定度 $u_{L\text{in}} = 0.0025 / \sqrt{3} = 0.0014 \text{ cm}$ 。

光程长度均值为 $(90.141 + 90.148) / 2 = 90.145 \text{ cm}$, 光程 1 两端石英窗的厚度分别为 0.151、0.152 cm; 光程 2 两端石英窗的厚度分别为 0.154、0.157 cm, 则 $L_{\text{opt}} = 2 \times 90.145 - (0.151 + 0.152 + 0.154 + 0.157) = 179.676 \text{ cm}$, 得到光折射校正因子的不确定度 $u_{L\text{f}} = (5 \times 10^{-3} (179.676)) / \sqrt{3} = 0.52 \text{ cm}$ 。

表 1 SRP 48 双光程长度测量结果

Table 1 Measurement results of the overall length by SRP 48 (cm)

测量次数	光程 1(NIST #96)	光程 2(NIST #97)
1	90.139	90.150
2	90.139	90.149
3	90.151	90.155
4	90.152	90.161
5	90.147	90.154
6	90.144	90.144
7	90.136	90.134
8	90.131	90.142
9	90.134	90.141
均值	90.141	90.148
标准偏差	0.007	0.008
u_{cell}	0.003	0.003

各不确定分量间不相关,由式(8)可得到光程长度的

不确定度 $u_{L_{opt}} = \sqrt{0.005^2 + 0.0005^2 + 0.0014^2 + 0.52^2} = 0.52 \text{ cm}$ 。

计算得到光程 1 的实际长度为 $(90.141 - 0.151 - 0.152) = 89.838 \text{ cm}$, 光程 2 的实际长度为 $(90.148 - 0.154 - 0.157) = 89.837 \text{ cm}$ 。则光程长度 $L_{oall} = (89.838 + 89.837)/2 = 89.84 \text{ cm}$ 。

3.1.2 压力的不确定度 u_p

由文献可知,压力传感器的相对标准不确定度 u_{rel} 为 $\pm 0.05\%$, 则压力传感器的不确定度 $u_{p-trans} = (0.05\% (101.325))/\sqrt{3} = 0.029 \text{ kPa}$ 。

为考察 SRP 48 两个光程之间的压力差异,打开阀门 1 测量光程 1 的压力,然后打开阀门 2 再次测量光程 1 的压力,光程 2 的压力采用相同方法测量得到。必要时调节仪器使得两个光程的压力差值小于或等于 0.06 kPa 。SRP 48 两个光程压力测量结果如表 2 所示。

表 2 SRP 48 双光程压力测量结果

Table 2 Pressure measurement results of two cells by SRP 48 (kPa)

光程	阀门	压力	室内大气压
光程 1	阀门 1	100.290	100.500
	阀门 2	100.282	100.504
光程 2	阀门 1	100.293	100.502
	阀门 2	100.286	100.502

由表 2 可知,光程 1 的压力差 = $100.290 - 100.286 = 0.004 \text{ kPa}$; 光程 2 的压力差 = $100.293 - 100.282 = 0.011 \text{ kPa}$, 压力差值均小于 0.06 kPa 。进行最大化处理,则光程之间压力差的不确定度 $u_{\Delta P} = (\Delta P_{max}/2)/\sqrt{3} = (0.06/2)/\sqrt{3} = 0.017 \text{ kPa}$ 。

各不确定分量间不相关,由式(9)可得到压力引入的不确定度 $u_p = \sqrt{0.029^2 + 0.017^2} = 0.034 \text{ kPa}$ 。

3.1.3 温度的不确定度 u_T

温度传感器在 295.15 K 时的最大偏离值 $\Delta T_{max} = \pm 0.1 \text{ K}$, 温度传感器的不确定度 $u_{T-trans} = (\Delta T_{max}/2)/\sqrt{3} = (0.1/2)/\sqrt{3} = 0.029 \text{ K}$ 。温度梯度分布的不确定度 $u_{T-grad} = (\Delta T_{grad}/2)/\sqrt{3} = (2(0.1/2))/\sqrt{3} = 0.058 \text{ K}$ 。温度传感器的校正因子 $f_{T-bias} = -0.001x \text{ nmol/mol}$ 。

不引入温度传感器的校正因子 f_{T-bias} , 各不确定分量间不相关,由式(10)得到温度引入的不确定度 $u_T = \sqrt{0.029^2 + 0.058^2} = 0.065 \text{ K}$ 。

3.1.4 双光程透光率比值的不确定度 u_D

不通入参比气或臭氧样气时重复测量 200 次,可得到重复性的不确定度 u_{D-rep} 。SRP 0、SRP 2、SRP 48 比对验证中双光程透光率比值的稳定性数据如表 3 所示,可计算得到光频不确定度 u_{D-frec} 和双光程透光率比值的不确定度 u_D 。

表 3 SRPs 双光程透光率比值的稳定性数据

Table 3 Stability data for the dual optical path transmittance ratio of SRPs

次数	SRP#	地点	1/2 最大色散值	光频不确定度 u_{D-frec}	透光率比值的不确定度 u_D	对最终不确定度的影响
1	2		3.2×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.4×10^{-5}	0.29
	0	NIST	2.5×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}	0.24
	48		1.8×10^{-5}	7.2×10^{-6}	9.3×10^{-6}	0.19
2	2		2.9×10^{-5}	1.2×10^{-5}	1.3×10^{-5}	0.26
	0	NIST	2.7×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.2×10^{-5}	0.25
	48		1.8×10^{-5}	7.4×10^{-6}	9.5×10^{-6}	0.19
3	2		2.9×10^{-5}	1.2×10^{-5}	1.3×10^{-5}	0.26
	0	NIST	3.2×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.4×10^{-5}	0.29
	48		1.8×10^{-5}	7.1×10^{-6}	9.3×10^{-6}	0.19

续表3 SRPs 双光程透光率比值的稳定性数据

Table 3 Stability data for the dual optical path transmittance ratio of SRPs

次数	SRP#	地点	1/2 最大色散值	光频不确定度 $u_{D,\text{freq}}$	透光率比值的不确定度 u_D	对最终不确定度的影响
	2		3.8×10^{-5}	1.5×10^{-5}	1.6×10^{-5}	0.33
4	0	NIST	2.3×10^{-5}	9.2×10^{-6}	1.1×10^{-5}	0.22
	48		1.2×10^{-5}	4.9×10^{-6}	7.8×10^{-6}	0.16
5	48	IERM	1.9×10^{-5}	7.6×10^{-6}	9.7×10^{-6}	0.19
	0		3.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}	1.4×10^{-5}	0.27
6	48	IERM	1.7×10^{-5}	7.1×10^{-6}	9.3×10^{-6}	0.19
	0		2.3×10^{-5}	9.5×10^{-6}	1.1×10^{-5}	0.23

由表3可知,SRP 48在NIST比时 u_D 对最终不确定度的影响分别为0.19、0.19、0.19、0.16,在IERM比时分别为0.19和0.19。由文献得知, u_D 对最终不确定度的影响小于0.28 nmol/mol时是有效的。SRP 48的 u_D 对最终不确定度的影响符合要求,进行最大化处理, u_D 为0.28 nmol/mol。

3.1.5 吸收系数的不确定度 u_σ

标准状况下臭氧在253.65 nm的吸收系数 σ 为 $1.147 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$,即 $1.147 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$,臭氧吸收系数的不确定度 u_σ 为 $1.22 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ 。

3.2 数学模型的建立

由各不确定度分量 $u_{L_{\text{opt}}}$ 、 u_P 、 u_T 、 u_D 、 u_σ ,通过式(12)可以合成得到标准不确定度 u_x 。

$$u_x^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f(q_1, q_2, \dots, q_n)}{\partial q_i} \Big|_{q_i=T, P, \sigma, D, L_{\text{opt}}} \right) \times u_{q_i}^2 \Big|_{q_i=T, P, \sigma, D, L_{\text{opt}}} =$$

$$\sum_{i=1}^n c_i^2 \times u_{q_i}^2 \quad (12)$$

式中: $(\partial f(q_1, q_2, \dots, q_n)) / (\partial q_i | q_i = T, P, \sigma, D, L_{\text{opt}})$ 为各不确定度分量的敏感系数,分别由式(13)~(17)计算得到。

$$\frac{\partial x}{\partial L_{\text{opt}}} = \frac{1}{2 \times \sigma \times L_{\text{opt}}^2} \times \frac{T}{T_{\text{std}}} \times \frac{P_{\text{std}}}{P} \times \ln D = -\frac{x}{L_{\text{opt}}} \quad (13)$$

$$u(x) = \sqrt{\left(\frac{1.22 \times 10^{-19}}{1.147 \times 10^{-17}} \times x \right)^2 + \left(\frac{0.52}{89.84 \times 2} \times x \right)^2 + \left(\frac{0.065}{298.15} \times x \right)^2 + \left(\frac{0.034}{100.502} \times x \right)^2 + (0.28)^2 =$$

$$\sqrt{(1.06 \times 10^{-2} \times x)^2 + (2.89 \times 10^{-3} \times x)^2 + (2.18 \times 10^{-4} \times x)^2 + (3.36 \times 10^{-4} \times x)^2 + (0.28)^2} =$$

$$\sqrt{(0.28)^2 + (1.10 \times 10^{-2} \times x)^2} \text{ nmol/mol} \quad (19)$$

不确定度各分量来源及计算结果如表4所示。

$$\frac{\partial x}{\partial T} = -\frac{1}{2 \times \sigma \times L_{\text{opt}}} \times \frac{1}{T_{\text{std}}} \times \frac{P_{\text{std}}}{P} \times \ln D = \frac{x}{T} \quad (14)$$

$$\frac{\partial x}{\partial P} = \frac{1}{2 \times \sigma \times L_{\text{opt}}} \times \frac{T}{T_{\text{std}}} \times \frac{P_{\text{std}}}{P^2} \times \ln D = -\frac{x}{P} \quad (15)$$

$$\frac{\partial x}{\partial D} = -\frac{1}{2 \times \sigma \times L_{\text{opt}}} \times \frac{T}{T_{\text{std}}} \times \frac{P_{\text{std}}}{P} \times \frac{1}{D} =$$

$$\frac{x}{D \times \ln D} \quad (16)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \sigma} = \frac{1}{2 \times \sigma^2 \times L_{\text{opt}}} \times \frac{T}{T_{\text{std}}} \times \frac{P_{\text{std}}}{P} \times \ln D = -\frac{x}{\sigma} \quad (17)$$

由于各不确定分量 $u_{L_{\text{opt}}}$ 、 u_P 、 u_T 、 u_D 、 u_σ 之间不相关,则合成不确定度 u_x 为:

$$u_x = x \times \sqrt{\left(\frac{u_\sigma}{\sigma} \right)^2 + \left(\frac{u_{L_{\text{opt}}}}{L_{\text{opt}}} \right)^2 + \left(\frac{u_T}{T} \right)^2 + \left(\frac{u_P}{P} \right)^2 + \left(\frac{u_D}{D \times \ln D} \right)^2} \quad (18)$$

3.3 不确定度的合成

SRP 48与SRP 2在NIST比时, $\sigma = 1.147 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$, $L_{\text{opt}} = (89.84 \times 2) = 179.68 \text{ cm}$, T 为298.15 K, $P = 100.502 \text{ kPa}$, D 对最终不确定度的影响为0.28 nmol/mol。根据式(18)合成各不确定度分量,得到SRP 48的臭氧浓度测量不确定度 $u(x)$ 如式(19)所示。

表 4 SRP 48 不确定度各分量来源及计算结果

Table 4 Uncertainty components source and calculation results of SRP 48

变量	来源	分布	标准不确定度	合成不确定度 u_{qi}	灵敏度系数 c_i	不确定度分量
光程 $2L_{opt}$	重复性 u_{L-rep}	正态分布	0.005 cm	0.52 cm	$-x/L_{opt}$	$2.89 \times 10^{-3}x$
	测量工具 $u_{L-scale}$	矩形分布	0.000 5 cm			
	石英窗厚度 u_{L-th}	矩形分布	0.001 4 cm			
	光折射的校正因子 u_{L-f}	矩形分布	0.52 cm			
压力 P	压力传感器 $u_{P-trans}$	矩形分布	0.029 kPa	0.034 kPa	$-x/P$	$3.36 \times 10^{-4}x$
	光路之间压力差 $u_{\Delta P}$	矩形分布	0.017 kPa			
温度 T	温度传感器 $u_{T-trans}$	0.029 K	矩形分布	0.065 K	x/T	$2.18 \times 10^{-4}x$
	温度梯度 u_{T-grad}	0.058 K	矩形分布			
	温度传感器的校正因子 f_{T-bias}	矩形分布	$-1.0 \times 10^{-3}x$	—	—	Bias
透光率比值 D	光频 $u_{D-freec}$	三角分布	8.0×10^{-6}	1.4×10^{-5}	$x/D \ln(D)$	0.28
	重复性 u_{D-rep}	正态分布	1.1×10^{-5}			
吸收系数 σ	吸收系数 u_{σ}	—	1.22×10^{-19} cm ² /molecule	1.22×10^{-19} cm ² /molecule	$-x/\sigma$	$1.06 \times 10^{-2}x$

表 4 中,光程长度重复性的不确定度 u_{L-rep} 、透光率比值重复性的不确定度 u_{D-rep} 均由重复条件或复现条件下 n 次测量的算数平均值引起,服从正态分布。光频不确定度 $u_{D-freec}$ 由文献获得,符合三角分布^[28]。此外, $u_{L-scale}$ 、 u_{L-th} 、 u_{L-f} 、 $u_{P-trans}$ 、 $u_{\Delta P}$ 、 $u_{T-trans}$ 、 u_{T-grad} 、 f_{T-bias} 主要是由于测量仪器最大允许误差或分辨率、数值修约等引起的不确定度,通常假设为矩形分布。

不考虑臭氧吸收系数的不确定度 u_{σ} ,则不确定度 $u(x)$ 可以表示为:

$$u(x) = \sqrt{(0.28)^2 + (2.92 \times 10^{-3} \times x)^2} \text{ nmol/mol} \quad (20)$$

在 0 ~ 500 nmol/mol 范围内,引入或不引入吸收系数的不确定度 u_{σ} ,SRP 48 臭氧浓度与其测量不确定度 $u(x)$ 的关系如图 3 所示。

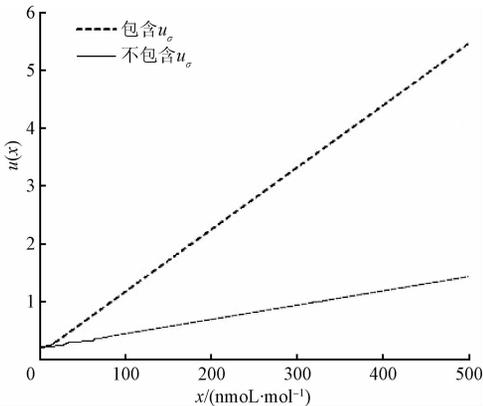


图 3 SRP 48 臭氧浓度与其不确定度关系
Fig. 3 Standard uncertainty associated with SRP 48 measurement result

$k=2$ 时,在 95% 的置信区间内,扩展不确定度 $U_{95\%}$ 为:

$$U_{95\%} = 2 \times u(x) \text{ nmol/mol} \quad (21)$$

采用式 (19) ~ (21) 计算不确定度时均未引入温度传感器的校正因子 f_{T-bias} 。引入 f_{T-bias} 时,在 95% 的置信区间内扩展不确定度 $U_{95\%}^{Tf}$ 为:

$$U_{95\%}^{Tf} = (2 \times u(x) - 0.001 \times x) \text{ nmol/mol} \quad (22)$$

可采用温度校准器通过 SRP 调试软件对温度跨度点进行校准,完成温度补偿的测试。如果对 SRP 48 的温度传感器进行校准,实际温度测试时考虑了温度补偿,则 f_{T-bias} 无需引入。

不引入温度传感器校正因子 f_{T-bias} ,95% 的置信区间内, $k=2$ 时,扩展不确定度为:

$$x \pm U_{95\%} = x \pm 2 \times \sqrt{(0.28)^2 + (1.10 \times 10^{-2} \times x)^2} \text{ nmol/mol} \quad (23)$$

4 SRP48 测量不确定度评定结果分析

SRP 48 通过与 SRP 2 的比对验证实现量值溯源。2011 年 8 月 28 日 ~ 9 月 5 日,SRP 48 和 SRP 0 在 NIST 与 SRP 2 进行比对,分别得到 SRP 48 与 SRP 2、SRP 0 与 SRP 2 的比对关系式,并计算间接得到 SRP 0 与 SRP 48 的比对关系式。之后 SRP 0 作为传递标准和 SRP 48 发送至 IERM,于 9 月 21 日 ~ 9 月 22 日进行比对,并与之前在 NIST 的比对结果进行验证。待 SRP 0 返回 NIST 后于 10 月 7 日 ~ 10 月 9 日与 SRP 2 再次进行比对,以确认 SRP 0 在运输过程中性能稳定。

SRP 比对时,一台 SRP 作为基准仪器 (SRP-host),其他 SRP 为参比仪器 (SRP-guest),以 SRP-guest 的测量值

对 SRP-host 的测量值绘制曲线,通过最小二乘法计算斜率和截距,计算多组比对所得关系式的斜率均值和截距均值。SRP 的比对关系式可以表示为:

$$x^{\text{SRP-guest}} = a_0 + a_1 \times x^{\text{SRP-host}} \quad (24)$$

式中: $x^{\text{SRP-guest}}$ 、 $x^{\text{SRP-host}}$ 分别为参比仪器和基准仪器的臭氧测量浓度,单位为 nmol/mol; a_0 为截距,单位为 nmol/mol; a_1 为斜率。

SRP 48、SRP 0、SRP 2 比对结果如表 5 所示。

表 5 SRPs 比对结果

Table 5 Comparison results of SRPs

次数	比对项目	比对地点	比对组数	斜率均值	截距均值/(nmol·mol ⁻¹)
1	SRP 48 vs. SRP 2	NIST	78	0.998 96	0.025
2	SRP 0 vs. SRP 2	NIST	78	0.999 10	0
3	SRP 0 vs. SRP 48	NIST	-	1.000 14	-0.025
4	SRP 0 vs. SRP 48	IERM	8	1.000 94	-0.008
5	SRP 0 vs. SRP 2	NIST	14	1.000 38	-0.045

注:SRP 0 vs. SRP 48 在 NIST 的比对关系式由计算间接得到

由表 5 可知,SRP 48 与 SRP 2 比对关系式的斜率为 0.998 96,截距为 0.025 nmol/mol,符合 NIST 的比对指标:斜率在(1.00 ± 0.01)之间,截距在(0.0 ± 1.0) nmol/mol 之间。SRP 0 与 SRP 48 在 NIST 的比对结果由 SRP 48 与 SRP 2、SRP 0 与 SRP 2 比对结果计算间接得到,斜率为 1.000 14,截距为 -0.025 nmol/mol,与 SRP 0 与 SRP 48 在 IERM 的比对结果(斜率为 1.000 94,截距为 -0.008 nmol/mol)相差很小。SRP 0 返回 NIST 后与 SRP 2 的比对结果与之前有一定差异,斜率 1.003 8 较之前的 0.999 10 略微增大,但也在比对指标之内。得到 SRP 48 与 SRP 2 的最终比对关系式为:

$$x^{\text{SRP48}} = [(0.998 96 \times x^{\text{SRP2}}) + 0.025] \text{ nmol/mol} \quad (25)$$

在 0 ~ 500 nmol/mol 浓度范围内,95% 的置信区间内($k=2$ 时),SRP 48 臭氧浓度测量的扩展不确定度为 $2 \times (\sqrt{(0.28)^2 + (1.10 \times 10^{-2} \times x)^2})$ nmol/mol。

5 结 论

臭氧标准参考光度计 SRP 48 与美国国家标准与技术研究院的 SRP 2 进行比对,SRP 48 和 SRP 2 之间具有很好的可比性,确立了 SRP 48 与 SRP 2 的比对关系式为 $x^{\text{SRP48}} = [(0.998 96 \times x^{\text{SRP2}}) + 0.025]$ nmol/mol。对影响测量 SRP 48 臭氧浓度测量不确定度的光程长度 L_{opt} 、压力 P 、温度 T 、双光程透光率的比值 D 和吸收系数 σ 等因素和不确定度分量进行分析并计算,建立数学模型并合成得到标准不确定度。在 0 ~ 500 nmol/mol 浓度范围内,95% 的置信区间内($k=2$ 时),SRP 48 臭氧浓度测量的扩展不确定度为 $2 \times (\sqrt{(0.28)^2 + (1.10 \times 10^{-2} \times x)^2})$ nmol/mol。结果显示:

1) 对合成不确定度影响最大的是吸收系数的不确定

度,SRP 比对时其不确定度可以默认为 0。

2) 不考虑吸收系数的不确定度,对合成不确定度影响最大的是双光程透光率比值的不确定度,因此在不确定度评估时需密切关注 SRP 的仪器状态。

3) 比对过程中 SRP 48 双光程透光率的比值对最终不确定度的影响为 0.19 nmol/mol,低于通常情况下最大化处理的 0.28 nmol/mol。

参考文献

- [1] CHOW J C, WATSON J G, SHAH J J, et al. Megacities and atmospheric pollution [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2004, 54 (10): 1226-1235.
- [2] AZEVEDO J M, GONCALVES F L, DE F A M. Long-range ozone transport and its impact on respiratory and cardiovascular health in the north of Portugal [J]. International Journal of Biometeorology, 2011, 55 (2): 187-202.
- [3] IRITI M, FAORO F. Oxidative stress, the paradigm of ozone toxicity in plants and animals [J]. Water Air Soil Pollution, 2008, 187 (1-4): 285-301.
- [4] SCREPANTI A, DE MA. Corrosion on cultural heritage buildings in Italy: A role for ozone? [J]. Environmental Pollution, 2009, 157 (5): 1513-1520.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局. GB 3095-2012 环境空气质量标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2012. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. GB 3095-2012 Ambient air quality standards [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2012.
- [6] International Organization for Standardization. ISO 13964:1998 Ambient air-determination of ozone-ultraviolet

- let photometric method (reviewed in 2010) [S]. Geneva;Switzerland,2003.
- [7] MEYER C P,ELSWORTH C M,GALBALLY I E. Water vapor interference in the measurement of ozone in ambient air by ultraviolet absorption [J]. Review of Scientific Instruments,1991,62(1):223-228.
- [8] American Society for Testing and Materials. D5011-92 Standard practices for calibration of ozone monitors using transfer standards (reapproved 2003) [S]. West Conshohocken;Pennsylvania,2003.
- [9] American Society for Testing and Materials. D5110-98 Practice for calibration of ozone monitors and certification of ozone transfer standards using ultraviolet photometry (reapproved 2010) [S]. West Conshohocken;Pennsylvania,2010.
- [10] American Society for Testing and Materials. D5156-02 Standard Test Methods for Continuous Measurement of Ozone in Ambient, Workplace, and Indoor Atmospheres (Ultraviolet Absorption) (reapproved 2008) [S]. West Conshohocken;Pennsylvania,2008.
- [11] 环境保护部. HJ 590-2010 环境空气-臭氧的测定-紫外光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.
Ministry of Environmental Protection. HJ 590-2010 Ambient air-determination of ozone-ultraviolet photometric method [S]. Beijing; China Environmental Science Press,2010.
- [12] VIALON J,MOUSSAY P,ESLER M,et al. International comparison CCQM-P28 ozone at ambient level (pilot study) [J]. Metrologia,2006,43(1A):08010.
- [13] VIALON J,MOUSSAY P,IDRESS F,et al. Final report of the on-going key comparison BIPM. QM-K1 ozone at ambient level comparison with NIM [J]. Metrologia, 2008,46(1A):8018.
- [14] 王帅斌,杜健,钱萌,等. 臭氧标准参考光度计间接比对技术[J]. 分析测试学报,2016,35(10):1355-1359.
WANG SH B,DU J,QIAN M,et al. An indirect comparison technique of ozone standard reference photometer [J]. Journal of Instrumental Analysis,2016,35(10):1355-1359.
- [15] 王帅斌,范洁,倪才倩,等. 臭氧一级校准不同浓度点对校准的影响研究[J]. 化学试剂,2016,38(7):669-672.
WANG SH B,FAN J,NI C Q,et al. Calibration effects of ozone level 1 calibration with different concentration points [J]. Chemical Reagents,2016,38(7):669-672.
- [16] 王帅斌,李宁,田文,等. 臭氧一级校准数据读取方式对校准的影响研究[J]. 中国环境监测,2016,32(4):109-113.
WANG SH B,LI N,TIAN W,et al. Study on the effects of ozone level 1 calibration by different data reading methods [J]. Environmental Monitoring in China,2016,32(4):109-113.
- [17] 王帅斌,李宁,杜健,等. 臭氧标准参考光度计的国际间接比对技术[J]. 理化检验-化学分册,2017,53(4):456-458.
WANG SH B,LI N,DU J,et al. The international indirect comparison technology of ozone standard reference photometer[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis,2017,53(4):456-458.
- [18] 王帅斌,李宁,田文. 臭氧二级传递标准量值传递技术[J]. 中国环境监测,2017,33(4):201-206.
WANG SH B,LI N,TIAN W. The quality transfer technology of ozone level 2 transfer standard [J]. Environmental Monitoring in China,2017,33(4):201-206.
- [19] 王帅斌,钱萌,杜健,等. 臭氧标准参考光度计数据采集方式及改进[J]. 冶金分析,2017,37(10):47-52.
WANG SH B,QIAN M,DU J,et al. Data acquisition method of ozone standard reference photometer and its improvement [J]. Metallurgical Analysis,2017,37(10):47-52.
- [20] KIRKUP L. A guide to GUM [J]. European Journal of Physics,2002,23(5):483-488.
- [21] 张振,王慧斌,严锡君,等. 时空图像测速法的敏感性分析及不确定度评估[J]. 仪器仪表学报,2017,38(7):1763-1771.
ZHANG ZH,WANG H B,YAN X J,et al. Sensitivity analysis and uncertainty evaluation of space-time image velocimetry[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument,2017,38(7):1763-1771.
- [22] 吴国新,徐小力,石守娟,等. 典型热分析仪测量精度不确定度评价方法研究[J]. 电子测量与仪器学报,2017,31(8):1330-1335.
WU G X,XU X L,SHI SH J,et al. Research on evaluation method for typical uncertainty measurement accuracy of thermal analysis instrument[J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation,2017,31(8):1330-1335.
- [23] 寇琼月,张红,张磊. 数字示波器上升时间的测量不确定度分析与评定[J]. 电子测量技术,2016,39(1):31-34.
KOU Q Y,ZHANG H,ZHANG L. Analysis and evaluation of uncertainty of rise time measurement of digital oscilloscopes [J]. Electronic Measurement Technology,2016,39(1):31-34.
- [24] 史永彬,于蒙,李迪. 示波器测量脉冲信号测量结果的不确定度分析与评定[J]. 国外电子测量技术,2016,

35(3):50-53.

SHI Y B, YU M, LI D. Analysis and evaluation of uncertainty of pulse signal measurement result by oscilloscope [J]. *Foreign Electronic Measurement Technology*, 2016, 35(3):50-53.

- [25] GAO J SH, DENG L W, SONG SH M. Fractional order nonsingular terminal sliding mode control for flexible spacecraft attitude tracking [J]. *Instrumentation*, 2016, 3(1):21-29.
- [26] VIALON J, MOUSSAY P, NORRIS J, et al. A study of systematic biases and measurement uncertainties in ozone mole fraction measurements with the NIST Standard Reference Photometer [J]. *Metrologia*, 2006, 43(5):441-450.
- [27] LEIVA M A, ARAYA C C, MANCILLA C, et al. Uncertainty of ozone measurements with the primary standard reference photometer (SRP45) [J]. *Talanta*, 2011(86):71-81.
- [28] PAUR R J, BASS A M, NORRIS J E, et al. Standard reference photometer for the assay of ozone in calibration atmospheres [R]. NIST Interagency/Internal Report (NISTIR), 2003.

作者简介



王帅斌, 分别在 2006 年和 2009 年于北京工商大学获得学士学位和硕士学位, 现为环保部标准样品研究所工程师, 主要研究方向为环境空气臭氧量值溯源技术。

E-mail: wang.shuaibin@ierm.com.cn

Wang Shuaibin received his B. Sc. and M. Sc. degrees both from Beijing Technology and Business University in 2006 and 2009, respectively. Now he is an engineer in Institute for Environmental Reference Materials of MEP. His main research interest is the ozone standard transfer technology of ambient air.



王倩(通讯作者), 2001 年于苏州科技大学获得学士学位, 现为环保部标准样品研究所工程师, 主要研究方向为环境气体标准样品的研制。

E-mail: wang.qian@ierm.com.cn

Wang Qian (Corresponding author) received her B. Sc. degree from Suzhou University of Science and Technology in 2001. Now she is an engineer in Institute for Environmental Reference Materials of MEP. Her main research interests include preparation and analysis of environmental gas reference material.