

DB61

陕西省地方标准

DB61/T ××××—××××

环境空气臭氧监测逐级校准技术规范

Technical specifications for stepwise calibration of ambient air ozone
monitoring

××××-××-××发布

××××-××-××实施

陕西省市场监督管理局 发布

目 次

前 言.....	ii
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 逐级校准体系.....	4
5 逐级校准设施的组成与要求.....	5
6 逐级校准方法.....	6
7 结果评价与校准周期.....	12
8 质量保证与质量控制.....	12
附录 A（资料性附录）	14
附录 B（资料性附录）	15
附录 C（资料性附录）	21

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。本文件由陕西省生态环境厅归口。

本文件起草单位：陕西省环境监测中心站 西安市环境监测站 宝鸡市环境监测中心站 华测检测认证集团股份有限公司

本文件主要起草人：张佳音 董娅玮 刘娜 陶亚南 曹磊 杜涛 马震 赵蓓 宋文斌 徐衡 高旭博 袁慎勇 郝莹珂 何志烨 常世玉

本标准为首次发布。本文件由陕西省环境监测中心站负责解释。

联系信息如下：

单位：陕西省环境监测中心站

电话：029-85429158

地址：陕西省西安市雁塔区西影路 106 号

邮编：710054

环境空气臭氧监测逐级校准技术规范

1 范围

本文件规定了环境空气臭氧监测二级校准、三级校准的要求、校准方法及其质量保证与质量控制。

本文件适用于臭氧监测二级校准、三级校准及其质量保证与质量控制。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

HJ 590 环境空气 臭氧的测定 紫外光度法

HJ 654 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法

HJ 818 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范

HJ 1099 环境空气臭氧监测一级校准技术规范

HJ 1319 环境空气监测臭氧传递标准校准技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

臭氧量值逐级传递 ozone traceability scheme

将臭氧一级标准的臭氧量值经过标准操作流程向下进行逐级传递，最终传递至现场臭氧四级传递标准，用于臭氧分析仪的质控检查。

3.2

量值溯源 traceability

指测量结果通过具有适当准确度且不间断的比较环节，逐级向上追溯至国家计量基准或国家计量标准的过程。

[来源：HJ 1099-2020，3.8]

3.3

臭氧传递标准 ozone transfer standard

依照相关操作规程，能够准确再现或者准确分析臭氧浓度、可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。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校准仪器或臭氧分析仪器。

[来源：HJ 1319-2023，3.2]

3.4

分析型传递标准 analyzer transfer standard

该类传递标准含有臭氧紫外光度计，能够实时测定臭氧发生器发生的臭氧标准浓度。分析型传递标准可用于校准分析型传递标准、发生型传递标准和现场臭氧分析仪。部分分析型传递标准自带臭氧发生器，在发生臭氧的同时可实时测定发生的臭氧浓度，并对臭氧发生器进行实时反馈调节。

[来源：HJ 1319-2023，3.3]

3.5

发生型传递标准 generator transfer standard

该类传递标准仅含有臭氧发生器、没有紫外光度计，通过调节臭氧发生器的功率等方式调整发生的臭氧浓度，不能对发生的臭氧浓度进行实时测定。发生型传递标准仅适用于对现场臭氧分析仪开展质量控制工作，不适用于校准分析型传递标准。

[来源：HJ 1319-2023，3.4]

3.6

臭氧一级标准 level-1 ozone transfer standard

指被生态环境监测主管部门认定的臭氧标准参考光度计，为全国生态环境系统的最高计量器具。臭氧一级标准主要用于与国家计量基（标）准的量值比对、与生态环境系统内 SRP 的量值比对及向臭氧传递标准进行量值传递。

[来源：HJ 1099-2020，3.3]

注：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，被国际权威组织认定的臭氧标准计量器具。

3.7

臭氧二级传递标准 level-2 ozone transfer standard

由臭氧一级传递标准进行校准的仪器设备，其量值可直接溯源到臭氧一级传递标准。

[来源：HJ 1319-2023，3.7]

3.8

臭氧三级传递标准 level-3 ozone transfer standard

由臭氧二级传递标准进行校准的仪器设备，其量值通过臭氧二级传递标准间接溯源到臭氧一级标准。

[来源：HJ 1319-2023，3.8]

3.9

臭氧四级传递标准 level-4 ozone transfer standard

由臭氧三级传递标准进行校准的仪器设备，其量值通过臭氧三级传递标准、臭氧二级传

递标准间接溯源到臭氧一级标准。

[来源：HJ 1319-2023，3.9]

3.10

校准 calibration

在规定条件下进行的操作，其第一步是确定由测量标准提供的量值与相应示值之间的关系，第二步则是用此信息确定由示值获得测量结果的关系，这里测量标准提供的量值与相应示值都具有测量不确定度。

[来源：HJ 1099-2020，3.1]

3.11

零气 zero air

不含臭氧、二氧化硫、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。

[来源：HJ 1099-2020，3.7]

3.12

臭氧监测一级校准 level-1 ozone monitoring calibration

指臭氧一级标准校准臭氧二级传递标准或臭氧控制标准的光度计的操作，用以确立臭氧传递标准或臭氧控制标准与臭氧一级标准之间臭氧浓度的定量关系。

[来源：HJ 1099-2020，3.6]

3.13

臭氧监测二级校准 level-2 ozone monitoring calibration

臭氧二级传递标准校准臭氧三级传递标准的操作，通过臭氧二级传递标准与臭氧一级标准之间臭氧浓度的定量关系，确立臭氧三级传递标准与臭氧一级标准之间臭氧浓度的定量关系。

3.14

臭氧监测三级校准 level-3 ozone monitoring calibration

臭氧三级传递标准校准臭氧四级传递标准的操作，通过臭氧三级传递标准与臭氧一级标准之间臭氧浓度的定量关系，确立臭氧四级传递标准与臭氧一级标准之间臭氧浓度的定量关系，并校准臭氧四级传递标准实际输出浓度。

3.15

工作标准 work standard

日常用于校准下级传递标准或现场臭氧分析仪的臭氧传递标准。

3.16

质控标准 quality control standard

用于定期与工作标准进行质控比对的臭氧传递标准，其与被比对的工作标准应为同一级别或上级的臭氧传递标准。

4 逐级校准体系

臭氧一级标准是臭氧监测校准的基准，臭氧传递标准根据其在逐级校准体系里的级别分为臭氧二级传递标准、臭氧三级传递标准和臭氧四级传递标准。通过对臭氧一级标准的量值进行逐级传递，最终传递至现场臭氧监测设备，各级传递标准和现场臭氧监测设备均可以溯源至臭氧一级标准。臭氧的量值传递通过逐级校准来实现，臭氧一级标准和各级传递标准构成臭氧监测的逐级校准体系（图 1）。

4.1 一级校准

根据 HJ 1099 的相关要求和臭氧监测一级校准方法，臭氧一级标准直接对臭氧二级传递标准进行校准，确立臭氧一级标准量值和臭氧二级传递标准示值之间的定量关系。

4.2 二级校准

二级传递标准应放置在臭氧质控实验室中，二级校准应在臭氧质控实验室进行，臭氧质控实验室至少配有两台臭氧二级传递标准。一台作为工作标准用于下级臭氧校准工作，一台作为质控标准用于定期与工作标准进行质控比对。通过臭氧二级传递标准的示值与臭氧三级传递标准的示值比对进行二级校准，确立臭氧一级标准量值和臭氧三级传递标准示值之间的定量关系。

4.3 三级校准

三级校准在臭氧质控实验室或空气站站房内进行，用于校准现场的臭氧四级传递标准。臭氧四级传递标准含有臭氧发生装置，发出固定浓度的臭氧样品气，通过臭氧四级传递标准与臭氧三级标准的示值比对进行三级校准，确立臭氧一级标准量值和臭氧四级传递标准之间的关系。

4.4 日常质控

日常质控按照 HJ 818 的要求对现场臭氧分析仪开展日常校准工作。较高级别的臭氧传递标准可对较低级别臭氧传递标准或现场臭氧分析仪进行质控检查。

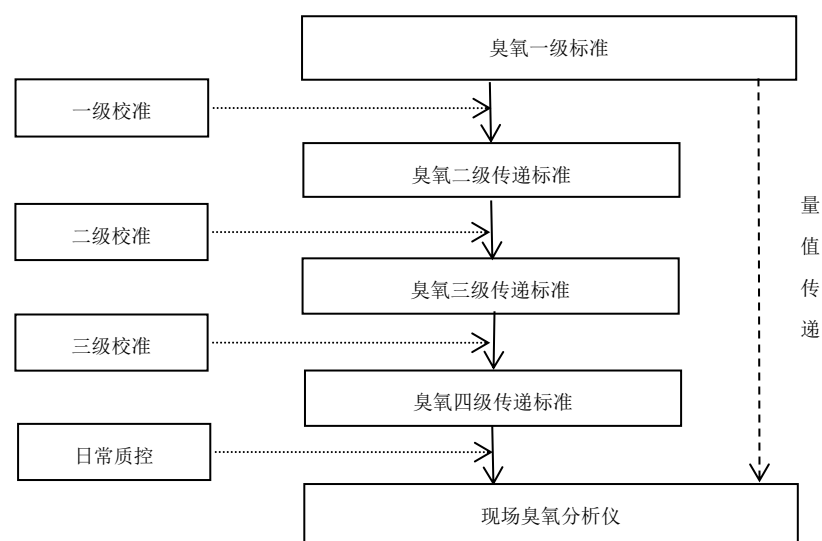


图 1 臭氧监测逐级校准体系示意图

5 逐级校准设施的组成与要求

5.1 逐级校准设施的组成

臭氧监测校准设施由臭氧传递标准、待校准的臭氧传递标准、零气发生装置、辅助设备、数据采集传输设备组成。

5.2 逐级校准的环境条件

臭氧监测二级校准应在臭氧质控实验室进行，臭氧监测三级校准可在臭氧质控实验室或空气站站房内进行。

- a) 温度：(15~30)℃，温度波动应不超过±1℃/h。
- b) 相对湿度：≤80%RH。
- c) 供电电压：AC220V±10%，(50±1)Hz。
- d) 应配置良好的通风设备和废气排出口，保持室内空气清洁。
- e) 实验室或者站房应配有电源过压、过载和漏电保护装置，应有良好的接地线路，接地线阻≤4Ω。

5.3 逐级校准的仪器设备要求

5.3.1 零气发生装置

零气发生装置主要由空气压缩机和零气发生器组成。零气发生器应配置颗粒物涤除装置、臭氧等干扰物涤除装置和气体干燥装置。零气发生装置输出流量应大于参与校准的各台臭氧传递标准采样流量总和 1 L/min 以上且零气输出压力稳定。零气性能指标应符合 HJ 654 相关要求。

5.3.2 辅助设备

辅助设备用于环境的温度、湿度、压力和仪器各气路流量等的测量或调节，主要由温度计、湿度计、大气压力计、电压表和流量计等组成。

- a) 温度计：准确度：±0.1℃。
- b) 湿度计：准确度：±1%。
- c) 大气压力计准确度：±0.1 kPa。
- d) 电压表：准确度：±0.1 mV。
- e) 流量计：0 L/min~10 L/min。

5.3.3 臭氧传递标准

臭氧二级、三级传递标准应采用臭氧校准仪（分析型传递标准）。

臭氧四级传递标准可采用臭氧校准仪（分析型传递标准）或多元气体动态校准仪（发生型传递标准）。

臭氧校准仪、臭氧分析仪和多元气体动态校准仪的性能指标应符合附录 A。

注：a) 工作标准和质控标准均只能用于臭氧校准工作，不得用于测定环境空气。

b) 质控标准除定期向上级标准溯源外，不外出进行校准工作。

6 逐级校准方法

6.1 臭氧监测二级校准方法

臭氧二级传递标准与三级传递标准应采用分析型传递标准。传递标准的校准方法为通过调整待传递标准相关参数使其与一级传递标准存在符合要求的量值关系，具体见图 2：

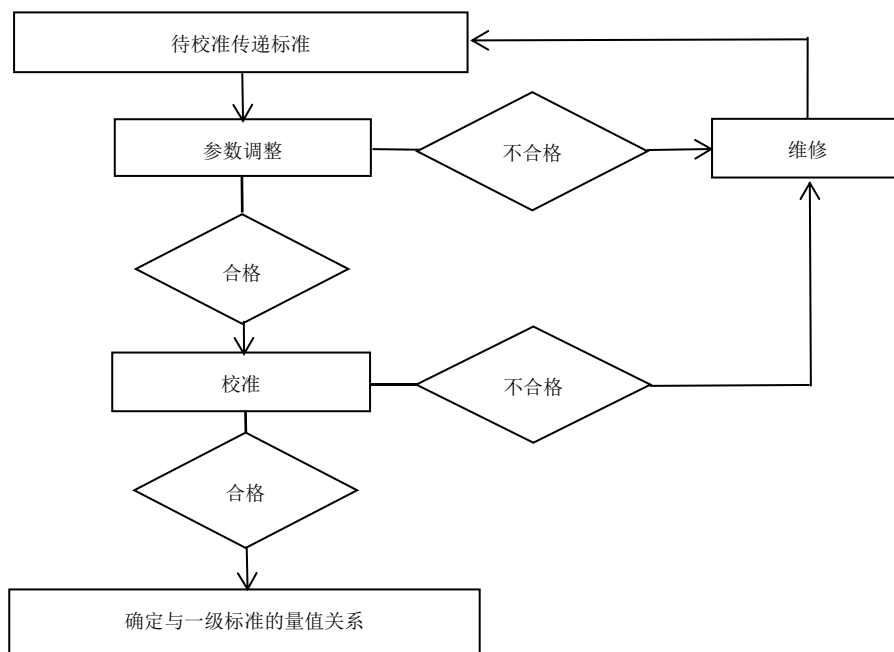


图 2 传递标准的校准方法示意图

6.1.1 校准流程

6.1.1.1 仪器预热

臭氧传递标准需预热至稳定状态，各项参数正常、无报警项，一般建议预热 1h 以上。

6.1.1.2 管路连接及气密性检查

按图 3 连接空气压缩机、零气发生器、上级臭氧传递标准、待校准臭氧传递标准之间的管路，按照各仪器说明书规范及相关国家标准规范进行气密性检查，各连接处应连接紧密，无漏气、脱落现象。管线的材质应采用不与臭氧发生化学反应的惰性材料，如硼硅酸盐玻璃、聚四氟乙烯等。连接至多支管的管线应等长，不超过 1m。臭氧传递标准与待校准臭氧传递标准应使用同一零气源。

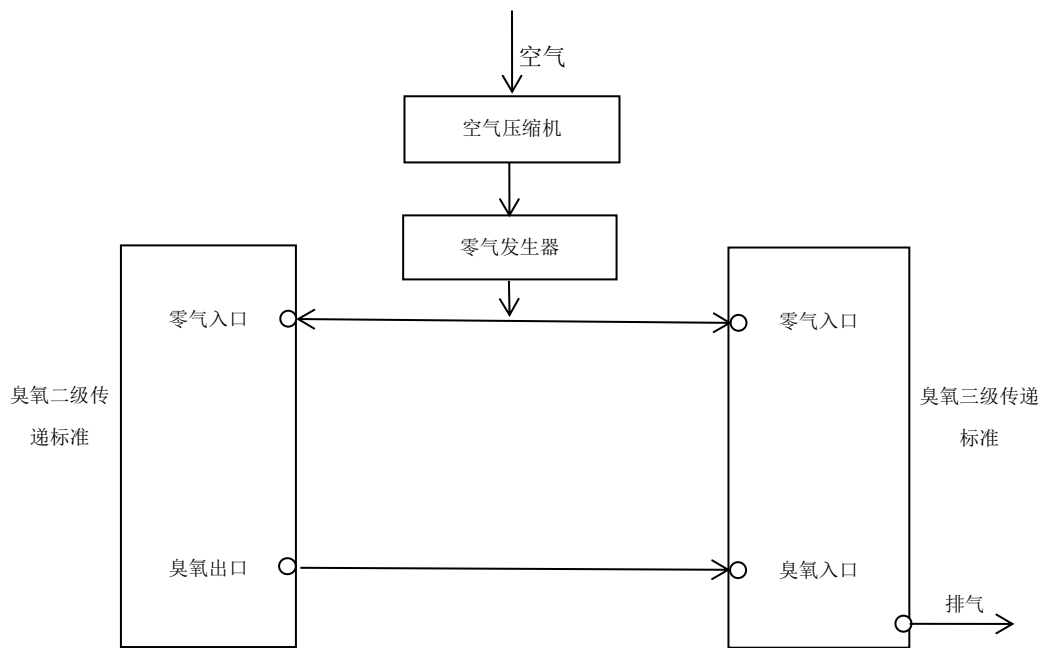


图3 分析型传递标准的管路连接示意图

6.1.1.3 饱和仪器管路

校准前应采用高浓度的臭氧对臭氧传递标准和校准管路进行饱和和处理。根据臭氧传递标准使用频率，设置相应的饱和浓度与饱和时间。

臭氧传递标准一段时间未使用时（通常是一周）或者使用了新的管线时应通入高浓度臭氧（ $\geq 400 \text{ nmol/mol}$ ）稳定饱和 60 min；一天内运行过或对于同一台仪器连续校准时每次校准前应通入高浓度臭氧（ $\geq 400 \text{ nmol/mol}$ ）稳定饱和 10 min；更换新臭氧发生灯应通入高浓度臭氧（ $\geq 400 \text{ nmol/mol}$ ）稳定饱和 120 min。

6.1.1.4 参数调整

6.1.1.4.1 零点校准

将臭氧二级传递标准（简称 A）输出臭氧浓度设置为 0 nmol/mol ，待臭氧三级传递标准（简称 B）示值稳定后，记录 B 的浓度数值（用“ C_{B0} ”表示）；调节 B 的相关校准参数，使 $|C_{B0}| \leq 3 \text{ nmol/mol}$ ，尽量接近 0 nmol/mol 。

6.1.1.4.2 跨度校准

零点校准完成后，将 A 输出臭氧浓度设置为 400 nmol/mol 或满量程的 80%，待 A 和 B 示值均稳定后，记录 A 和 B 测定的浓度 C_A 和 C_B 。

根据传递标准 A 的量值与臭氧一级标准量值的线性关系，将 C_A 回溯至臭氧一级标准浓度 C_{SRP} ，参考 C_{SRP} 的量值，调节传递标准 B 的相关校准参数，使 $|C_B - C_{SRP}| \leq 5 \text{ nmol/mol}$ ， C_B 尽量接近 C_{SRP} 。

6.1.1.4.3 零点检查

跨度校准完成后，重新将 A 输出的臭氧浓度设置为 0 nmol/mol，读数稳定后进行零点检查。若 $|C_{B0}| \leq 3$ nmol/mol，零点检查合格，若 $|C_{B0}| > 3$ nmol/mol，重复 6.1.1.4.1 和 6.1.1.4.2 步骤，直至检查合格。

若多次零点、跨度的校准检查仍不合格，应及时检查气路连接；若气路连接无问题，则仪器需要维修或其性能不适用于作为臭氧传递标准。

参数调整完成后，在本次校准有效期内不得调整臭氧传递标准的校准参数。校准参数发生改动，应重新对臭氧传递标准进行校准。

6.1.2 多点检查

每轮次比对至少包含 6 个浓度点，最低浓度点为 0 nmol/mol，最高浓度点为 400 nmol/mol~450 nmol/mol（或量程的 80%~90%），其他浓度点均匀分布在最低和最高浓度点之间。

在进行每个浓度点的读数前，应稳定 5~20min，待臭氧二级传递标准和臭氧三级传递标准示值稳定后再进行读数。

每个浓度点至少进行 6 次重复读数，每次读数之间间隔 0.5~2min，各台传递标准应同时读数。

注：多点检查至少进行 1 轮次多点有效比对，对于使用年限大于 6 年（以铭牌日期为准）的传递标准至少进行 2 轮次。

6.1.3 结果计算与分析

6.1.3.1 各浓度点示值的稳定性评价

在同一轮次的比对中，选择 m 个浓度点（ $m \geq 6$ ），每个浓度点重复读数 n 次（ $n \geq 6$ ）。按公式（1）计算第 i 个浓度点的平均浓度 C_i 。

$$C_i = \frac{\sum_{j=1}^n C_{ij}}{n} \quad (1)$$

式中：

C_i ——第 i 个浓度点的平均浓度，nmol/mol；

C_{ij} ——第 i 个浓度点的第 j 次重复读数，nmol/mol；

n ——每个浓度点重复读数 n 次， $n \geq 6$ 。

按公式（2）对该浓度点通过其标准偏差 SD_i 对其示值的稳定性进行评价，第 i 个浓度点的稳定性应符合 $SD_i \leq 2$ nmol/mol。若稳定性合格，则 C_i 为该浓度点的有效浓度。

$$SD_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (C_{ij} - C_i)^2}{n}} \quad (2)$$

式中：

SD_i ——第 i 个浓度点的标准偏差；

C_{ij} ——第 i 个浓度点的第 j 次重复读数，nmol/mol；

C_i ——第 i 个浓度点的平均浓度，nmol/mol；

n ——每个浓度点重复读数 n 次， $n \geq 6$ 。

6.1.3.2 校准曲线

该轮次的全部浓度点示值读取完毕后，若臭氧二级传递标准 A 与臭氧三级传递标准 B 在各浓度点示值全部符合 6.1.3.1 的要求，通过最小二乘法建立该轮次臭氧三级传递标准 B 示值与一级标准量值的线性关系，计算过程如下：

根据臭氧二级传递标准 A 示值与一级标准量值的线性关系，将臭氧二级传递标准 A 在各浓度点的平均浓度（用“ C_{Ai} ”表示）回溯至一级标准在该浓度点的量值（用“ C_{SRPi} ”表示）。

根据 C_{SRPi} 和臭氧三级传递标准 B 在各浓度点的平均浓度（用“ C_{Bi} ”表示），建立 $Y=aX+b$ 的校准曲线，其中 Y 为臭氧一级标准的量值，X 为臭氧三级传递标准 B 的示值，a 为曲线斜率，b 为曲线截距。

在该轮次比对中，所获得校准曲线公式中的各项指标应符合以下要求：

相关系数 $r>0.999$ ；

$0.97\leq a\leq 1.03$ ；

$-3\text{ nmol/mol}\leq b\leq 3\text{ nmol/mol}$ 。

6.1.3.3 臭氧三级传递标准示值与一级标准量值的量值关系

若校准曲线符合 6.1.3.2 中的要求，则臭氧三级传递标准示值与一级标准量值的量值关系为： $Y=aX+b$ 。其中 Y 为臭氧一级标准量值（nmol/mol），X 为臭氧三级传递标准示值（nmol/mol），a 为曲线斜率，b 为曲线截距。若进行多轮次检查，a、b 需计算均值，其量值关系为 $Y=\bar{a}X+\bar{b}$ 。

6.1.4 复校时间间隔

校准有效期为 6 个月。有效期内，若出现以下情况应重新进行校准：

a) 仪器校准参数进行过调整。

b) 仪器进行过影响量值的维修。

c) 使用单位通过内部质控活动（如工作标准-质控标准间的比对）后，确认量值出现了明显偏差。

d) 对于外出使用的传递标准，可增加校准频次，在一轮外出传递结束后对其重新进行校准；或采用上级标准或同级质控标准对其进行比对。如发现量值发生了明显偏差，应对其外出期间的工作结果及时进行排查和纠正。

6.2 臭氧监测三级校准方法

臭氧监测三级校准时，臭氧四级传递标准可使用分析型传递标准或发生型传递标准。若使用分析型传递标准，校准方法与二级校准一致，参考 6.1，本章节着重介绍使用发生型传递标准的方法，是通过调整传递标准内臭氧发生器的工作电压产生所需要的臭氧输出浓度来进行校准检查。

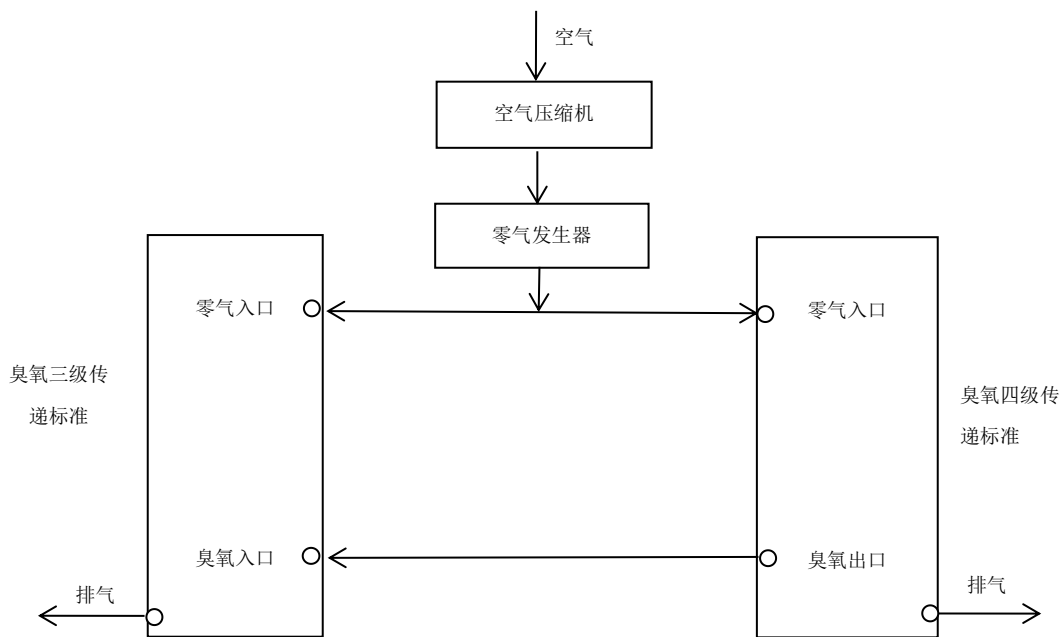


图 4 发生型传递标准的管路示意图

6.2.1 校准要求

6.2.1.1 发生型传递标准需定期对其各输出浓度点进行校准，校准过程中记录流量、环境压强、环境温度等参数。发生型传递标准应在工作地点或附近环境差异较小的实验室进行。仪器预热、气密性检查、饱和仪器管路规范参见 6.1.1。

6.2.1.2 校准前应采用按图 4 连接空气压缩机、零气发生器、臭氧四级传递标准、臭氧三级传递标准之间的管路，各连接处应连接紧密，不发生漏气、脱落现象，按照各仪器说明书规范及相关国家标准规范进行气密性检查。管线的材质应采用不与臭氧发生化学反应的惰性材料，如硼硅酸盐玻璃、聚四氟乙烯等。连接至多支管的管线应等长，不超过 1m。臭氧传递标准与待校准臭氧传递标准应使用同一零气源。

6.2.2 初次校准

6.2.2.1 校准流程

被校准的输出浓度点根据实际工作进行选择，一般为 0nmol/mol~500nmol/mol。

调整臭氧四级传递标准输出浓度后，应稳定 5~20min，待臭氧三级传递标准示值稳定后再进行读数。每个浓度点至少进行 6 次重复读数，每次读数之间间隔 0.5~2min。

记录臭氧三级传递标准示值回溯至一级标准浓度的量值 C_{ij} 。

6.2.2.2 输出浓度点示值的稳定性评价

各输出浓度点示值的稳定评价方法与合格标准同 6.1.3.1。

6.2.2.3 不同轮次臭氧发生浓度重复性评价

校准流程应重复进行 3 轮次，每轮结束后应关机等待仪器冷却后再开机进行下一轮次校

准。各轮次输出浓度点示值的稳定和臭氧发生稳定误差均应满足 6.2.2.2 的要求。

根据公式(3)、(4)、(5)

计算 i 浓度点在 j 轮的臭氧发生浓度偏差 E_{ij} 与相对偏差 RE_{ij} 。不同轮次中, 各浓度点的臭氧发生浓度偏差 E_{ij} 与相对偏差 RE_{ij} 应满足:

$-2 \text{ nmol/mol} \leq E_{ij} \leq 2 \text{ nmol/mol}$ 或 $-2\% \leq RE_{ij} \leq 2\%$ 。

$$\overline{C_i} = \frac{\sum_{j=1}^n C_{ij}}{n} \quad (3)$$

$$E_{ij} = C_{ij} - \overline{C_i} \quad (4)$$

$$RE_{ij} = \frac{E_{ij}}{\overline{C_i}} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

$\overline{C_i}$ ——第 i 个浓度点 n 轮的平均浓度, nmol/mol;

C_{ij} ——第 i 个浓度点在 j 轮的臭氧发生浓度值(即回溯的一级标准浓度量值), nmol/mol;

n ——校准轮数, $n \geq 3$;

E_{ij} ——第 i 个浓度点在 j 轮的臭氧发生浓度偏差, nmol/mol;

RE_{ij} ——第 i 个浓度点在 j 轮的臭氧发生浓度相对偏差。

6.2.2.4 实际输出浓度

如各轮次各浓度点臭氧发生浓度偏差符合 6.2.2.3 的要求, 则将平均值 $\overline{C_i}$ 校准为臭氧四级传递标准在该 i 浓度点的实际输出浓度。臭氧四级传递标准使用这些校准过的实际输出浓度对现场臭氧分析仪进行质控操作。

6.2.3 再校准

6.2.3.1 输出浓度点示值的稳定性评价

在校准有效期内, 应对各输出浓度点进行检查。再校准只进行一轮次, 流程及各浓度点示值的稳定评价方法与合格标准同 6.2.2.2 和 6.2.2.3。

6.2.3.2 不同轮次臭氧发生浓度重复性评价

若 6.2.3.1 合格, 计算本轮校准中各浓度点臭氧输出浓度回溯至一级标准在该浓度点的量值相对于上轮校准后各浓度点校准的实际输出浓度的偏差与相对偏差, 合格标准同 6.2.2.3。

6.2.3.3 实际输出浓度

若 6.2.3.2 合格, 按公式(3)计算第 i 个浓度点最新一轮次与最近两轮次的臭氧输出浓度的平均值, 并将其校准为臭氧四级传递标准在该 i 浓度点的实际输出浓度。臭氧四级传递标准使用这些新校准过的实际输出浓度对现场臭氧分析仪进行质控操作。

6.2.3.4 再校准不合格

若新一轮次 6.2.3.2 或 6.2.3.3 不合格，则对仪器性能进行检修后重新进行初次校准，流程同 6.2.2。并对其校准的现场臭氧分析仪重新进行零跨检查/校准。

6.2.4 复校时间间隔

校准有效期为 3 个月。有效期内，若出现以下情况应进行重新校准：

- a) 气体流量、紫外灯温度、气压等重要参数发生显著改变；
- b) 仪器进行过影响臭氧发生准确性的维修。

7 结果评价与校准周期

臭氧监测通过逐级校准实现对臭氧一级标准量值的逐级传递，最终传递至臭氧现场监测设备，按照本标准的校准方法，建立线性回归方程确定臭氧一级标准量值和各级传递标准示值之间的定量关系，各级传递标准均可以溯源至臭氧一级标准，臭氧监测逐级校准的评价指标和校准周期参考表 1。

表 1 臭氧监测逐级校准评价指标和校准周期

校准级别	被校准标准	评价指标	校准周期
臭氧监测二级校准	臭氧三级传递标准	线性回归方程的斜率为 1.00 ± 0.03 ，截距为 $\pm 3 \text{ nmol/mol}$	6 个月
臭氧监测三级校准	臭氧四级传递标准	分析型：线性回归方程的斜率为 1.00 ± 0.03 ，截距为 $\pm 3 \text{ nmol/mol}$	3 个月
		发生型：浓度偏差应控制在 $\pm 2 \text{ nmol/mol}$ 范围内，相对偏差控制在 $\pm 2\%$ 范围内	3 个月

8 质量保证与质量控制

8.1 传递标准的量值溯源

下级标准应能准确溯源到上级标准，各级传递标准应能直接或间接溯源至臭氧一级标准，且所有传递标准需在校准有效期内。

8.2 零气质量

零气质量参考 HJ 654 的要求。为保证零气质量，应按 HJ 590 的相关要求每隔 6 个月更换一次用于涤除各类干扰物质的耗材。

8.3 流量检查

使用标准流量计对零气流量、臭氧样品气体流量进行测定，保证零气和臭氧样品气体的供应流量满足校准需求。

8.4 温度、压力、流量传感器的校准

每次在传递工作进行前，需要使用在检定有效期内的温度计、大气压力计、电压测量表、流量计等计量标准器具对传递标准的温度、气压、流量传感器进行比对校准，其结果应满足：

- a) 温度传感器准确度 $\leq \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

- b)压力传感器准确度 $\leq \pm 0.2\text{kPa}$ 。
- c)流量传感器准确度 $\leq 10\%$ 或符合仪器说明书要求。
- d)电压测量表准确度 $\leq 0.1\text{mV}$ 。

8.5 运行检查

臭氧传递标准运行期间应每日按时检查实验室环境的温度、湿度和大气压力，若不符合相关要求，需及时调整环境控制设备。

8.6 期间核查

传递标准工作期间需定期使用质控标准对工作标准进行比对核查，确保工作标准的准确性。若核查结果不合格，则需通过检修或者重新传递及时解决相关问题。合格标准参照“7 结果评价与校准周期”。

附录 A

(资料性附录)

主要设备性能指标

表 A.1 臭氧传递标准性能指标

项目	性能指标
量程范围	(0~500) nmol/mol
零点噪声	≤ 1.0 nmol/mol
最低检出限	≤ 2.0 nmol/mol
示值误差	$\pm 4\%$ F.S.
响应时间	≤ 5 min
电压稳定性	$\pm 1\%$ 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	± 10 nmol/mol
臭氧发生浓度误差	$\pm 2\%$
注：F.S.表示满量程。	

表 A.2 多元气体动态校准仪性能指标

项目	性能指标
稀释比率	1:100~1:1000
流量线性误差	$\pm 1\%$
臭氧发生浓度误差	$\pm 2\%$

附录 B
(资料性附录)
校准报告模版

B.1 校准报告模版（分析型）

校准证书

证书编号：

所属单位：_____

器具名称：_____

型号/规格：_____

出厂编号：_____

生产厂商：_____

校准日期：_____

校准设备/实验室条件					
传递标准型号		传递标准编号			
证书编号		校准地点			
校准日期		有效截止期			
实验室大气压		零气发生器型号			
实验室湿度		实验室温度			
校准前检查					
校准点	传递标准示值(nmol/mol)	分析仪测量值(nmol/mol)			
零点					
80%FS					
校准后检查					
校准点	传递标准示值(nmol/mol)	分析仪测量值(nmol/mol)			
零点					
80%FS					
多点线性测试及验证结果					
日期	校准点	传递标准 浓度值 (nmol/mol)	分析仪 测试值 (nmol/mol)	标准偏差 (nmol/mol)	相对标准偏差 (%)
	1				
	2				
	3				
	4				
	5				
	6				
校准曲线验证					
日期	斜率	截距	相关系数		

一、基本信息				
所属单位			校准人	
型号			生产厂商	
编号			量程	
二、斜率校准结果				
校准前	斜率：		截距： (nmol/mol)	
校准后	斜率：		截距： (nmol/mol)	
三、传递标准溯源方程				
上一级标准溯源传递方程			校准日期：	
传递标准溯源方程			校准日期：	
四、校准结论				
备注：				

校准人：

复核人：

审核人：

年 月 日

年 月 日

年 月 日

B.2 校准报告模版（发生型）

校 准 证 书

证书编号：

运维单位：_____

器具名称：_____

型号/规格：_____

出厂编号：_____

生产厂商：_____

校准日期：_____

校准设备/实验室条件					
传递标准型号			传递标准编号		
证书编号			校准地点		
校准日期			有效截止期		
实验室大气压			零气发生器型号		
实验室湿度			实验室温度		
校准前检查					
校准点	回溯一级标准浓度值(nmol/mol)		传递标准浓度值(nmol/mol)		
零点					
80%FS					
校准后检查					
校准点	回溯一级标准浓度值(nmol/mol)		传递标准浓度值(nmol/mol)		
零点					
80%FS					
多点线性测试及验证结果					
日期	校准点	回溯一级标准 浓度值(nmol/mol)	传递标准 浓度值 (nmol/mol)	臭氧发生 浓度偏差 (± 2 nmol/mol)	相对偏差 ($\pm 2\%$)
	1				
	2				
	3				
	4				
	5				
	6				

一、基本信息						
所属单位				校准人		
型号				生产厂商		
编号				量程		
二、电压校准结果						
校准前						
校准后						
三、传递标准溯源方程与输出浓度						
上一级标准溯源传递方程				校准日期		
输出浓度						
四、校准结论						
备注：						

校准人：

复核人：

审核人：

年 月 日

年 月 日

年 月 日

附 录 C
(资料性附录)
校准记录模板

表 C.1 分析型传递标准校准记录模版

分析仪器型号				分析仪编号			
校准日期				实验室温度			
实验室湿度				实验室大气压			
多 点 线 性 测 试 结 果							
校准点		传递标准重复读值(nmol/mol)		均值	分析仪重复读值(nmol/mol)		均值
浓度点 1: () nmol/mol	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
	6						
浓度点 2: () nmol/mol	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
	6						
浓度点 3: () nmol/mol	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
	6						
浓度点 4: () nmol/mol	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
	6						
浓度点 5: () nmol/mol	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
	6						
浓度点 6: () nmol/mol	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
	6						

校准者:
日 期:

复核者:
日 期:

审核者:
日 期:

表 C.2 发生型传递标准校准记录模版（初次校准）

与一级标准的定量关系：Y(一级标准臭氧浓度值，nmol/mol)=（ ）×X（被传递标准示值，nmol/mol）+（ ）（nmol/mol）														
电压及浓度点			电压 1:		电压 2:		电压 3:		电压 4:		电压 5:		电压 6:	
			浓度 1:		浓度 2:		浓度 3:		浓度 4:		浓度 5:		浓度 6:	
			上级	一级	上级	一级	上级	一级	上级	一级	上级	一级	上级	一级
第 1 轮	重复读值 (nmol/mol)	1												
		2												
		3												
		4												
		5												
		6												
	均值 (nmol/mol)													
第 2 轮	重复读值 (nmol/mol)	1												
		2												
		3												
		4												
		5												
		6												
	均值 (nmol/mol)													
第 3 轮	重复读值 (nmol/mol)	1												
		2												
		3												
		4												
		5												
		6												
	均值 (nmol/mol)													

温度:

湿度:

压强:

日期:

与一级标准的定量关系： $Y(\text{一级标准臭氧浓度值, nmol/mol}) = (\quad) \times X(\text{被传递标准示值, nmol/mol}) + (\quad) (\text{nmol/mol})$													
电压及浓度点		电压 1:		电压 2:		电压 3:		电压 4:		电压 5:		电压 6:	
		浓度 1:		浓度 2:		浓度 3:		浓度 4:		浓度 5:		浓度 6:	
		上级	一级	上级	一级	上级	一级	上级	一级	上级	一级	上级	一级
第 1 轮均值 (nmol/mol)													
第 2 轮均值 (nmol/mol)													
第 3 轮均值 (nmol/mol)													
三轮均值 (nmol/mol)													
实际输出浓度 (nmol/mol)													
臭氧发生浓度偏差 ($\pm 2\text{nmol/mol}$)	第 1 轮												
	第 2 轮												
	第 3 轮												
臭氧发生浓度相对 偏差 ($\pm 2\%$)	第 1 轮												
	第 2 轮												
	第 3 轮												
示值稳定度 ($\pm 2\text{nmol/mol}$)	第 1 轮												
	第 2 轮												
	第 3 轮												

校准者:

日期:

复核者：

日期:

审核者:

日期:

