

《环境空气臭氧监测逐级校准技术规范》

编制说明

《环境空气臭氧监测逐级校准技术规范》

标准编制组

二零二零年八月

目 录

1	项目背景	1
1.1	适应环境形势变化的新要求	1
1.2	相关环保标准和环保工作的需要	1
2	工作简况	2
2.1	任务来源	2
2.2	任务过程	2
3	国内外相关标准情况的研究	4
4	标准编制原则和主要内容	7
4.1	标准制订的基本原则	7
4.2	标准制订的技术路线	7
4.3	标准制修订的主要内容	9
5	标准分析报告	9
5.1	适用范围确定	9
5.2	规范性引用文件	9
5.3	标准术语说明	10
5.4	臭氧监测逐级校准原理	10
5.5	臭氧监测逐级校准设施的组成与要求	11
5.6	臭氧监测逐级校准方法	13
5.7	质量保证和质量控制	22
5.8	附录	23
5.9	臭氧监测逐级校准不确定度评定	23
5.10	方法验证	24
6	重大意见分歧及处理结果	27
7	实施地方标准的要求和措施建议	28
8	参考文献	28

1 项目背景

1.1 适应环境形势变化的新要求

臭氧的化学性质极其活泼，在常温常压下，稳定性较差，且氧化性极强，在游离时瞬间产生强力的氧化作用，是大气光化学反应的主要参与者之一，与其他一次与二次污染物混合后，可造成危害更大的酸雨、大气能见度、光化学烟雾等对流层污染现象^[1,2]。各种研究表明由于人类活动而产生的处在对流层中臭氧虽然仅占大气柱总量 10%左右，但是会严重损害人和动物的健康^[3]、影响植物生长和破坏建筑材料^[4,5]等。

随着城市规模的不断扩张，区域内城市连片发展，能源消费和机动车保有量的快速增长，排放了大量烟雾型污染气体，比如二氧化硫、氮氧化物与挥发性有机物等。这些物质在阳光照射的条件下，发生一系列光化学反应，生成以臭氧为主的光化学烟雾，严重威胁人们的健康和正常生活。从保护人体健康和自然生态系统的角度出发，需要对臭氧进行长期、准确的监测，为制定大气污染防治政策提供准确的参考分析数据，为研究臭氧形成、变化、传输规律提供基础数据。因此，在这种环境形势下，对臭氧监测工作提出了更高的要求，开展保证臭氧监测数据准确性、可比性的臭氧校准工作势在必行。

1.2 相关环保标准和环保工作的需要

2011 年 12 月国务院印发的《国家环境保护“十二五”规划》（国发〔2011〕42 号）将“在京津冀、长三角和珠三角等区域开展臭氧、细颗粒物等污染物监测”列为切实解决的突出环境问题之一^[6]。

2012 年 2 月 29 日原环境保护部和原国家质量监督检验检疫总局联合发布的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012），其中增设了臭氧 8 小时浓度限值监测指标，且要求分期实施。2012 年在京津冀、长三角、珠三角等重点区域以及直辖市和省会城市开展臭氧等项目监测，2013 年在 113 个环境保护重点城市和国家环境保护模范城市开展监测，2015 年覆盖所有地级以上城市。2016 年全国各地都要按照该标准监测和评价环境空气质量状况，并向社会公布监测结果。新的空气质量标准及《环境空气质量指数（AQI）技术规定（试行）》发布实施后，

臭氧由原来的只参与监测，不参与空气质量评价，调整为既参与监测又参与质量评价。

目前，我国已建成 1436 个国家环境空气质量自动监测站，主要监测臭氧、可吸入颗粒物、细颗粒物、二氧化硫、二氧化氮、一氧化碳等 6 项基本污染物，监测数据实时向社会公布。在实时监测和公布数据的同时，生态环境部根据国家有关法律法规和环境管理的需要，有计划、有步骤的建立健全环境空气自动监测质量控制体系，确保环境空气监测质控措施与监测活动同步实施，保障监测数据准确可靠。

与其他有标准物质的气态污染物不同，臭氧监测设备的校准方式比较特殊，类似于全球时间校准方式一样，通过一个全球认证的“格林威治时间”即美国 NIST 的臭氧 0 级标准设备 SRP 0 为基准，对所有臭氧设备进行校准。中国环境监测总站在要求各地开展臭氧监测的同时，也要求各地开展臭氧校准相关工作。为了保证湖南省臭氧自动监测数据的真准全，2014 年湖南省生态环境监测中心便按照相关要求建成了臭氧质控实验室，并在当年开展国控城市环境空气自动监测站的臭氧校准工作。我省开展臭氧量值传递工作起步尚早，在工作中不断探索与实践，发现进一步细化和完善臭氧校准技术与方法，对我省臭氧监测工作具有非常重要的意义。因此，为更有利于我省臭氧校准工作的实施，在已有的指导性文件和作业指导书的基础上进一步规范和细化臭氧校准工作极其重要。

2 工作简况

2.1 任务来源

《湖南省市场监督管理局关于公布 2019 年第 1 批地方标准制修订项目计划的通知》（湘市监办字〔2019〕59 号）下达了《环境空气臭氧监测逐级校准技术规范》地方标准制定项目，项目牵头单位为湖南省生态环境监测中心（原湖南省环境监测中心站）。

2.2 任务过程

2.2.1 成立标准编制组

2019年4月，湖南省生态环境监测中心接到标准编制任务后，立即成立了标准编制小组。根据《湖南省地方标准管理办法（试行）》（湘市监发〔2019〕1号）的相关规定，经过认真研究、分析、筛选，初步确定技术路线，展开方法实验研究工作，编写了开题论证报告和标准文本草案。

2.2.2 开题论证确定技术路线

2020年5月15日，湖南省生态环境厅会同湖南省市场监督管理局组织专家召开了开题论证会，与会专家就标准编制组提交的开题报告进行了质询和讨论，认为本标准的技术路线基本合理，开题报告格式规范，内容较全面，目标较明确，同时建议进一步论证本标准的必要性，强化与环境管理的衔接，明确标准制订的总体思路；优化标准技术路线，完善验证技术方案和内容；进一步梳理国内外相关方法的政策与标准，结合我省工作特征和实际，综合考虑本标准的制订需求和使用对象；进一步规范文本格式，精炼文字内容。会后，标准编制组按照专家提出的意见和建议对开题报告进行了修改。

2.2.3 方法验证工作

标准编制组研究、建立了本标准的校准方案，并进行方法验证。2020年4月至7月，组织了5家相关单位进行方法验证。2020年7月，标准编制组进行了各验证单位数据的汇总和数据的数理分析工作，完成了《环境空气臭氧监测逐级校准技术规范》方法验证报告。

2.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2020年7月，标准编制组根据研究方案及验证报告，编制完成了标准征求意见稿和编制说明。

2.2.5 技术审查征求意见稿和编制说明

2020年7月31日，湖南省生态环境厅会同湖南省市场监督管理局组织专家召开了开题论证会，与会专家就编制组提交的《技术规范》（征求意见稿）和编制说明进行了质询和讨论，认为本标准的内容全面，依据充分，资料详实，技术路线科学合理；本标准切合湖南省臭氧逐级校准的工作实际，臭氧逐级校准方法切实可行，并与《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》（HJ 1099-2020）形成

体系，相互衔接。专家一致同意《技术规范》（征求意见稿）通过审查，并建议按照国家相关要求修改文本，明确标准整体工作目的、原理和流程，补充编制说明中各项相关参数的数据说明以及实验室的相关比对情况。会后，标准编制组按照专家提出的意见和建议对《技术规范》（征求意见稿）和编制说明进行了修改。

3 国内外相关标准情况的研究

国际上关于臭氧实验室的环境要求、臭氧标准溯源体系、臭氧标准传递的方法等方面的标准和规范详见表 3-1。

国内关于臭氧实验室的环境要求、臭氧标准溯源体系、臭氧标准传递的方法等方面的标准和规范详见表 3-2。

本标准以国家《管理规定》和《实施方案》为指导，结合我省多年臭氧量值传递工作经验，综合比较国内外相关标准和文献资料，在《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》（HJ 1099-2020）和《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书（试行）》的基础上，对关于臭氧标准传递工作的程序和要求等内容进行了细化和补充，明确位于不同臭氧量值逐级传递位置的臭氧传递标准的校准要求、校准方法，进一步提升我省臭氧监测质量管理工作的系统性、科学性和规范性。

臭氧监测二级校准将参考 EPA-454/B-13-004、EPA-454/B-13-002、ISO 13964-1998、HJ/T 193-2005、HJ/T 590-2010、《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书（试行）》和《国家环境监测网作业指导书-环境空气自动监测分册》，臭氧监测三级校准将参考 EPA-454/B-13-004 和《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书（试行）》以及其它文献资料。

表 3-1 主要涉及国际组织的相关方法标准

序号	标准号	标准名称	方法简介	参考文献
1	EPA-454/B-13-002	《臭氧标准参考光度计的标准操作程序手册》	对臭氧标准参考光度计的安装、性能核查、参数设置、校准操作、质量保证等内容有明确的规定。	[7]
2	CA EPA-SOP 5720	《臭氧一级校准标准操作手册》	明确规定了 SRP 对传递标准进行检定和验证的标准作业流程。	[8]
3	EPA-454/B-13-004	《传递标准校准手册》	明确规定了 SRP 对二级传递标准的校准及各级传递标准间的校准。	[9]
4	EPA-454/B-13-003	《环境空气监测体系质量保证手册》	现场臭氧分析仪的日常质控工作。	[10]
5	ISO 13964-1998	《空气质量 环境空气中臭氧的测定 紫外分光光度法》	规定了环境空气中使用臭氧的紫外光度法的臭氧分析仪的校准方法。	[11]

表 3-2 国内臭氧监测和校准相关标准方法

序号	标准号	标准名称	方法简介	参考文献
1	/	《环境空气自动监测臭氧标准传递工作实施方案(试行)》	规范国家环境空气臭氧自动监测量值溯源与传递工作程序,统一各级臭氧标准传递技术要求、核查技术要求和评价方法。	[12]
2	HJ 193-2013	《环境空气气态污染物(SO ₂ 、NO ₂ 、O ₃ 、CO)连续监测系统安装和验收技术规范》	规定了环境空气气态污染物连续监测系统的安装、调试、试运行和验收的技术要求。	[13]
3	HJ 654-2013	《环境空气气态污染物(SO ₂ 、NO ₂ 、O ₃ 、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》	规定了环境空气气态污染物连续监测系统的组成结构、技术要求、性能指标和检测方法	[14]
4	HJ 590-2010	《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》	规定了环境空气监测中臭氧分析仪的校准与质量保证。	[15]
5	HJ 630-2011	《环境监测质量管理技术导则》	内容涉及环境监测使用的仪器设备的量值溯源与使用的基本要求。	[16]
6	HJ 818-2018	《环境空气气态污染物(SO ₂ 、NO ₂ 、O ₃ 、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》	规定了环境空气气态污染物连续监测系统的组成结构、技术要求、性能指标和检测方法。	[17]
7	HJ 1099-2020	《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》	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监测一级校准的要求、臭氧一级标准校准臭氧传递标准的方法及其质量保证与质量控制、臭氧基准实验室的要求。	[18]
8	JJG 1077-2012	《臭氧气体分析仪》	内容主要针对臭氧气体分析仪制定出通用的技术规范和检定解决方案,计量项目主要包括示值误差、重复性、响应时间和稳定性等。	[19]
9	/	《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书(试行)》	规定了校准环境空气紫外光度法臭氧传递标准的操作规程。	[20]

4 标准编制原则和主要内容

4.1 标准制订的基本原则

本标准制订参考国内外标准及文献的方法技术，兼顾国内现有监测机构的能力和实际情况，确保标准的科学性、先进性、普适性和可操作性，并符合《湖南省地方标准管理办法（试行）》（湘市监发〔2019〕1号）的要求。

(1) 本标准按照 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。

(2) 本标准校准过程及主要参数参考国内相关标准方法，确保方法之间相衔接和一致性。本标准主要参考《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》（HJ 1099-2020）、《环境空气臭氧的测定紫外光度法》（HJ 590-2010）和《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书(试行)》。

(3) 满足相关环保标准和环保工作的要求，确保标准的科学性、可行性和可操作性。

(4) 方法选用的仪器使用面广，符合国家相关要求。

4.2 标准制订的技术路线

标准编制组在对国内外相关标准和文献调研的基础上，提出标准研究的技术路线和主要研究内容，编制开题论证报告和方法标准草案，组织专家论证。根据专家论证意见，开展标准方法实验研究，确定标准主要技术内容，完成标准征求意见稿和编制说明，征求意见并汇总，在此基础上编制标准文本送审稿和编制说明，审查通过后，最终提交标准报批稿。本标准制订研究的技术路线如图 4-1 所示。

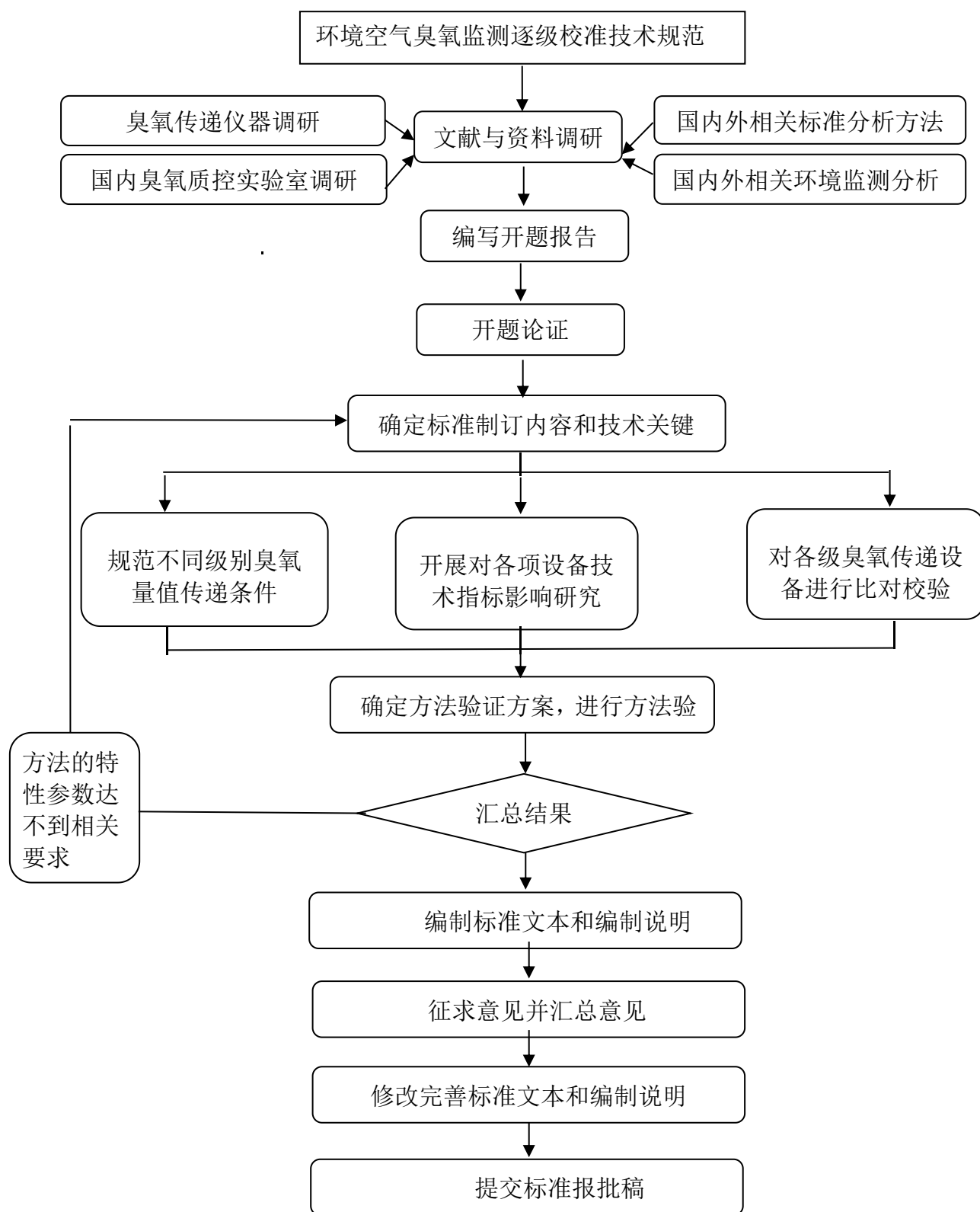


图 4-1 标准制订研究的技术路线

4.3 标准制修订的主要内容

《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》（HJ 1099-2020）今年已经出台，该标准规定了环境空气臭氧监测一级校准的要求、臭氧一级标准校准臭氧传递标准的方法及其质量保证与质量控制。臭氧监测一级校准参照《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》（HJ 1099-2020）执行。

因此，本标准的内容主要包括臭氧监测二级校准和臭氧监测三级校准设施的组成与要求、臭氧监测二级校准和臭氧监测三级校准的校准方法、质量保证与质量控制。此外在附录中给出了臭氧传递标准的性能指标、臭氧监测二级校准报告模板、臭氧监测三级校准报告模板。

臭氧监测二级校准和臭氧监测三级校准设施的组成与要求中明确了臭氧监测二级校准和臭氧监测三级校准设施时仪器设备的组成，同时对于校准时的环境要求、仪器设备的技术要求与性能指标给出了明确的规定。

臭氧监测二级校准的校准方法中明确了仪器预热、管路与信号连接、饱和仪器管路、参数调整、多点校准、结果分析与计算和复校时间间隔等内容；臭氧监测三级校准的校准方法中明确了仪器预热、管路连接、饱和仪器管路、初次校准（标定）、再校准（标定）和复校时间间隔等内容。

质量保证与质量控制包括日核查、季核查、半年检查、仪器检定或校准的内容。

5 标准分析报告

5.1 适用范围确定

本标准规定了臭氧监测二级校准、臭氧监测三级校准设施的组成与要求、校准方法及其质量保证与质量控制。

本标准适用于臭氧监测二级校准、臭氧监测三级校准及其质量保证与质量控制。

5.2 规范性引用文件

本文件引用的文件有 4 个。臭氧监测一级校准方法和要求引用了《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》（HJ 1099-2020）；对现场臭氧分析仪进行日常质

控工作引用了《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃和CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）；零气发生器的性能指标引用了《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 654-2013）；零气发生器的维护引用了《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）。

5.3 标准术语说明

为对标准中的术语进行统一规范的定义，在本部分对重要术语进行了定义和解释，包括“校准、量值溯源、臭氧量值逐级传递、臭氧传递标准、臭氧二级传递标准、臭氧三级传递标准、臭氧四级传递标准、臭氧监测二级校准、臭氧监测三级校准、工作标准、质控标准、零气”。主要参考了《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》(HJ 1099-2020)和《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书(试行)》的定义。

5.4 臭氧监测逐级校准原理

由于臭氧校准的特殊性，需要进行逐级校准，从而实现量值的逐级传递。臭氧逐级校准体系主要由臭氧一级标准和各级臭氧传递标准构成。臭氧标准参考光度计（SRP）为臭氧一级标准。臭氧传递标准根据其在逐级校准链上的位置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。

臭氧逐级校准合格标准见表 5-1。

表 5-1 环境监测系统臭氧逐级校准信息汇总

类别	校准级别	周期	合格标准	相关规范
臭氧二级传递标准	臭氧监测一级校准	1 年 1 次	线性回归方程的斜率为 1.00 ± 0.03 ，截距为 ± 3 nmol/mol	EPA-454/B-13-004 HJ 1099-2020
臭氧三级传递标准	臭氧监测二级校准	6 个月 1 次	线性回归方程的斜率为 1.00 ± 0.05 ，截距为 ± 5 nmol/mol	EPA-454/B-13-004 HJ 590-2010
臭氧四级传递标准	臭氧监测三级校准	分析型动态校准仪 6 个月 1 次；发生型动态校准仪 3 个月 1 次	臭氧发生浓度偏差应控制在 2 nmol/mol 范围内或相对偏差控制在 2% 范围内。	《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书(试行)》

5.5 臭氧监测逐级校准设施的组成与要求

本标准明确了臭氧监测二、三级校准设施的组成与要求。

5.5.1 臭氧监测二级校准设施的组成与要求

5.5.1.1 臭氧监测二级校准设施的组成

臭氧监测二级校准设施由臭氧二级传递标准、零气发生装置、辅助设备、臭氧三级传递标准、臭氧发生装置和数据采集传输设备组成。

5.5.1.2 臭氧监测二级校准设施的要求

(1) 环境要求

臭氧监测二级校准宜在臭氧质控实验室进行，环境要求是参考《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 818-2018），本标准规定温度控制在（20~30）℃，温度波动应不超过±1℃/h；相对湿度控制在 80%以下，必要时配备空调系统或除湿、加湿装置等。臭氧二级校准可以设定执行自动比对，所以建议实验室应配置良好的通风设备和废气排除口，及时排走臭氧校准过程所产生的过剩臭氧。实验室稳压变压器应能够提供稳定电源 220V，电压波动不能超过±10%。实验室供电系统应配有电源过压、过载和漏电保护装置。

(2) 仪器设备要求

零气发生装置参考《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 654-2013）和《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》（HJ 1099-2020）。零气或样品空气中二氧化氮、二氧化硫和烃类化合物达到一定浓度会对臭氧的测定产生干扰，影响校准。样品空气中一氧化氮在气体管路停留期间可能会与臭氧发生某种程度的反应，影响对臭氧校准。因此，在校准过程中，应保证零气质量满足 HJ 654-2013 附录 A 中的相关要求。

零气中的颗粒物如未被去除，可能在气体管路中产生累积，影响校准结果，因此零气发生器中应装有颗粒物过滤设备。

零气中的水分会对臭氧的测定产生干扰。因此，在空气相对湿度较高的地区或时段，零气发生器应加装在线脱水装置。

零气发生系统输出的零气流量应满足臭氧发生装置和所有紫外光度计的用气需求，系统供给的零气总流量应大于臭氧发生装置的设定流量、参与校准的各台紫外光度计的采样流量总和 1 L/min 以上。

温湿度计、大气压计均能记录每天的温湿度、大气压力，避免仪器在极端环境中运行，另外，在对臭氧传递标准进行校准时，需要用到温湿度计、大气压计和流量计。实验室稳压变压器应能够提供稳定电源 220 V，电压波动不能超过 $\pm 10\%$ 。实验室供电系统应配有电源过压、过载和漏电保护装置。

臭氧二级传递标准宜采用臭氧校准仪，臭氧三级传递标准宜采用臭氧校准仪或去除内置臭氧涤除器的臭氧分析仪，臭氧校准仪如 TE 49ips、EC 9811、API T703 等属于带有臭氧发生器的臭氧分析型传递标准，臭氧分析仪如 TE 49i、EC 9810 等属于不带有臭氧发生器的分析型传递标准。本标准主要是参考了《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 654-2013），同时结合我国臭氧监测的现状、相关仪器的性能指标、说明书以及与我们实验室的实际经验。臭氧校准仪和臭氧分析仪性能指标应符合附录 A。

臭氧质控实验室至少配有一台工作标准和一台质控标准。工作标准和质控标准均应在校准有效期内。工作标准和质控标准均只能用于臭氧量值传递工作，不得用于测定环境空气。质控标准除定期向上级标准溯源外，不外出进行量值溯源工作。

臭氧发生装置宜采用具有臭氧发生器的仪器，可通过调节其汞灯功率在量程范围内产生固定浓度的臭氧样品空气。臭氧发生器性能指标应符合 HJ 654 的要求。

数据采集和传输设备主要用于采集、处理和储存数据。

5.5.2 臭氧监测三级校准设施的组成与要求

5.5.2.1 臭氧监测三级校准设施的组成

臭氧监测三级校准设施由臭氧三级传递标准、零气发生装置、辅助设备、臭氧四级标准组成。

5.5.2.2 臭氧监测三级校准设施的要求

（1） 环境要求

臭氧监测三级校准宜在臭氧质控实验室或空气自动站站房内进行，臭氧质控实验室环境标准参考臭氧监测二级校准环境要求，空气自动站站房环境要求是参考《环境空气（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统安装验收技术规范》（HJ 193-2013）：温度控制在（15~35）℃；相对湿度控制在 85% 以下，必要时配备空调系统装置等。站房供电系统应配有电源过压、过载保护装置，电源电压波动不超过 AC（220±22）V，频率波动不超过（50±1）Hz。

（2）仪器设备要求

零气发生装置和辅助设备同臭氧监测二级校准要求。

臭氧四级传递标准宜采用多元气体动态校准仪，多元气体动态校准仪分为发生型动态校准仪和分析型动态校准仪。

多元气体动态校准仪的性能指标包括稀释比例、流量线性误差、臭氧发生浓度误差。指标主要参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013）中对于多元气体动态校准仪的要求，并结合仪器厂商提供的参数。性能指标符合附录 A。

5.6 臭氧监测逐级校准方法

5.6.1 臭氧监测二级校准的校准方法

臭氧监测二级校准的方法与要求是参考了美国 EPA、《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）和《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书（试行）》。

本标准规定臭氧监测二级校准的方法分为仪器预热、管路与信号连接、饱和仪器管路、参数调整、多点校准、结果计算与分析、复校时间间隔。

5.6.1.1 仪器预热

根据使用说明书充分预热臭氧传递标准，使仪器达到稳定工作状态。大部分商品化的传递标准经过最多 1 h 充分预热后可达到稳定状态，具体见各品牌说明书。

5.6.1.2 管路与信号连接

臭氧监测二级校准根据被校准臭氧传递标准的品牌不同，管路连接方式会有所不同，但基本的连接方式如标准中图 2 所示。连接时使用的管线材质参考 HJ

590 的要求材质应采用不与臭氧发生化学反应的惰性材料，如硅硼玻璃、聚四氟乙烯等。同时参考美国 EPA 与 NIST 的要求，增加了管线的长度等长且小于 1 m 的建议，主要是减少管路对于臭氧校准的可能影响。参考 HJ 590 的要求，本标准中要求向臭氧传递标准提供的零气必须与校准臭氧浓度时臭氧发生装置所用的零气为同一来源，防止不同零气源可能含有不同的残余物质从而产生不同的紫外吸收，干扰臭氧校准结果。

臭氧传递标准仪器有串口连接和模拟信号连接两种方式。串口连接方式：用数据线连接臭氧传递标准仪器的串口端口和电脑端口。根据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：用信号线连接臭氧传递标准仪器的模拟信号端口。根据臭氧传递标准模拟信号的电压与量程范围进行参数设置。根据开发的臭氧软件选择合适的数据读取连接方式。

5.6.1.3 饱和仪器管路

符合 HJ 1099-2010 5.4 相关规定。

5.6.1.4 参数调整

《环境空气臭氧的测定紫外光度法》(HJ 590-2010)、国际标准化组织(ISO)和美国环保署(EPA)分别对臭氧三级传递标准的零跨点检查的指标做出了规定，见表 5-2。

表 5-2 三级传递标准零跨点检查的指标对比

标准	指标
HJ 590-2010	零点漂移 $\leq 2\%$ ；跨度点漂移 $\leq 15\%$
ISO 13964	未给出
USEPA 40CFR	零点漂移 $\leq 3 \text{ nmol/mol}$ ；跨度点漂移在满量程的 $\pm 7\%$

根据表 5-2 可以看出，EPA 规定零点漂移 $\leq 3 \text{ nmol/mol}$ ，最为严格，因此本标准在零点校准时要求臭氧监测三级传递标准的零点漂移 $\leq 3 \text{ nmol/mol}$ ，否则要调整参数（截距），使其合格。

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，应重新对仪器进行校准。

5.6.1.5 多点校准

《环境空气臭氧的测定紫外光度法》(HJ 590-2010)、国际标准化组织(ISO)

和美国环保署(EPA)分别对臭氧三级传递标准的校准频率和指标做出了规定，见表 5-3。

表 5-3 三级传递标准校准频率和指标对比

标准	频率	指标
HJ 590-2010	每隔 6 个月进行一次多点校准。浓度点数量为 0 点+5 个浓度点，其中最大浓度点为满量程点。	校准曲线斜率为 0.95~1.05，截距为 -5~5nmol/mol，各质量浓度点的线性误差在±5%范围，相关系数>0.999。
ISO 13964	每隔 3~4 个月进行一次多点校准。浓度点数量为 0 点+5 个浓度点，其中最大浓度点为满量程点。	计算得到臭氧三级传递标准的浓度值。95%的置信区间内，重复性精密度在±5%范围内；准确度在测量结果的±4%范围内。
EPA-454/B-13-004	每隔 6 个月进行一次多点校准。浓度点数量为 5 个浓度点，其中最大浓度点为满量程的 80%~90%。每个点重复读数 6 次。	斜率需位于之前 6 次（日）比对斜率平均值在（1.00±0.05）范围内，最近 6 日斜率的相对标准差≤3.7%，截距的标准差≤1.5 nmol/mol。

综合《环境空气臭氧的测定紫外光度法》(HJ 590-2010)、ISO 13964 和 EPA-454/B-13-004 的规定，在臭氧传递标准满量程范围内，设置每次校准浓度点个数应该不小于 6 个，包含一个零点和 5 个不同梯度的浓度点，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，参考选择 0 nmol/mol、50 mol/mol、100 nmol/mol、200 nmol/mol、300 nmol/mol、400 nmol/mol 浓度点进行校准操作。在进行每个浓度点的读数前，需稳定(5~20) min，待臭氧二级传递标准和臭氧三级传递标准均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(0.5~2) min，各台传递标准需同时读数。仪器至少进行 3 组多点校准。每次校准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。

5.6.1.6 结果计算与分析

(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（ $n \geq 6$ ）。计算每个浓度点的标准偏差 SD_i 对其示值的稳定性进行评价。 $SD_i \leq 2$ nmol/mol，则该浓度点稳定性合格，该浓度点为有效浓度。稳定性指标参考了 EPA-454/B-13-004 和《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》（HJ 1099-2020）。

对 5 台臭氧三级传递标准进行各浓度点示值的稳定性测定。5 台臭氧三级传递标准与臭氧二级传递标准在 0 nmol/mol、50 mol/mol、100 nmol/mol、200

nmol/mol、300 nmol/mol、400 nmol/mol 浓度点进行示值比对。每个浓度点读数前均稳定 20 min，每个浓度点进行 6 次重复读数，每次读数之间间隔 1 min。计算每个浓度点的示值标准偏差。结果见图 5-1，臭氧二级传递标准和臭氧三级传递标准的标准偏差均 ≤ 2 nmol/mol，均合格。

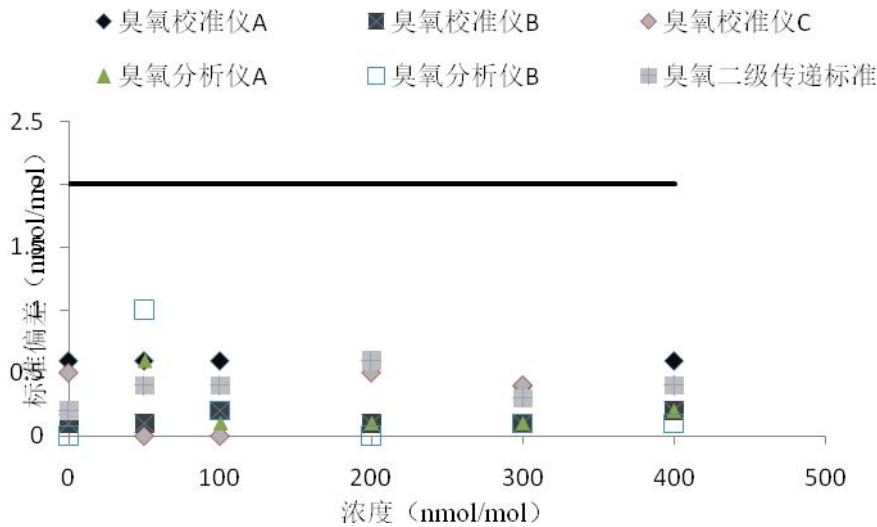


图 5-1 臭氧二级传递标准和臭氧三级传递标准示值稳定性结果

(2) 臭氧三级传递标准示值与一级标准量值的量值关系

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 各浓度点的示值全部符合示值的稳定性评价的要求，则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，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 C_{Ai} 回溯至一级标准在该浓度点的量值 C_{SRPi} ；根据 C_{SRPi} 和臭氧三级传递标准 B 在各浓度点的平均浓度 C_{Bi} ，建立 $Y=a \times X+b$ 的校准曲线，其中 Y 为一级标准的量值， X 为臭氧三级传递标准 B 的示值， a 为斜率， b 为截距。

结合《环境空气臭氧的测定紫外光度法》(HJ 590-2010)和 EPA-454/B-13-004 对所得校准曲线的斜率截距和相关系数的要求（见表 5-3），本标准采用的校准指标为所得校准曲线斜率范围为 0.95~1.05，截距范围为 -5~5 nmol/mol，相关系数 >0.999 ，标准曲线多组循环斜率的相对标准偏差 $S_a \leq 3.7\%$ ，截距的标准偏差 $S_b \leq 1.5$ nmol/mol。

由于臭氧监测二级校准多点校准至少进行 3 轮次有效比对，因此，需计算多

轮次校准的平均斜率 $\bar{a}$ 和平均截距 $\bar{b}$ ，斜率的相对标准偏差和截距的标准偏差采用极差法计算。

若校准曲线符合要求，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 （一级标准臭氧测定值，nmol/mol）= $\bar{a} \times X$ （臭氧三级传递标准响应 nmol/mol）+ $\bar{b}$ （nmol/mol）。

5.6.1.7 复校时间间隔

臭氧监测二级校准应 6 个月进行 1 次。主要是参考了《环境空气臭氧的测定紫外光度法》(HJ 590-2010)和 EPA-454/B-13-004 和《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书（试行）》的规定。

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量、仪器使用年限等诸多因素所决定，因此，送校单位也可根据实际使用情况自主增加校准频次。若出现仪器校准参数进行过调整、仪器进行过影响量值的维修、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）后怀疑该标准量值出现了明显偏差的情况，则马上需要重新校准。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别质控标准对其进行比对。如发现量值发生了明显变化，应对其外出期间的工作结果及时进行排查和纠正。

王帅斌^[22,23]团队发表了臭氧二级校准相关研究，结果表明在环境臭氧监测工作中应至少每6个月对臭氧三级传递标准进行一次臭氧监测二级校准。

本标准编制组对 12 个月稳定性考察期内臭氧三级传递标准的斜率和截距进行分析，结果如图 5-2，图 5-3 所示。在 12 个月稳定性实验中，所有校准均在同一实验室，同一零气源下进行，所有仪器不调整参数，也不对仪器进行任何硬件或软件更改。臭氧校准仪 A 的斜率变化在 0.98872~1.00451 之间，截距的变化在（-0.4~1.4） nmol/mol 之间；臭氧校准仪 B 的斜率变化在 0.88972~0.98959 之间，截距的变化在（-0.5~0.7） nmol/mol 之间；臭氧分析仪 A 的斜率变化在 0.99677~0.983346 之间，截距的变化在（-1.4~1.8） nmol/mol 之间；臭氧分析仪 B 的斜率变化在 0.9158~1.0067 之间，截距的变化在（-0.7~0.9） nmol/mol 之间。臭氧校准仪稳定性优于臭氧分析仪。结果表明，在 6 个月的实验周期内，臭

氧校准仪和臭氧分析仪主要技术指标均稳定性良好,超过6个月,臭氧分析仪校准的斜率和截距波动较大。综上所述,建议臭氧三级传递标准至少每6个月进行1次臭氧校准。

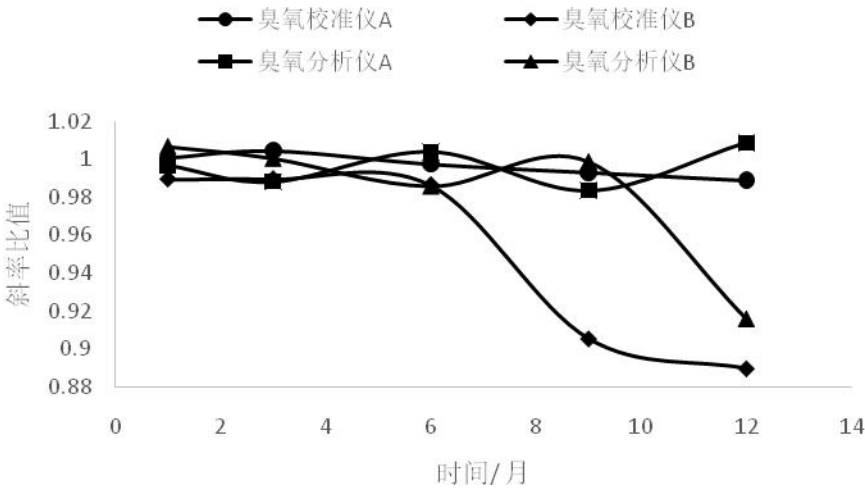


图 5-2 臭氧三级传递标准时间稳定性斜率变化趋势

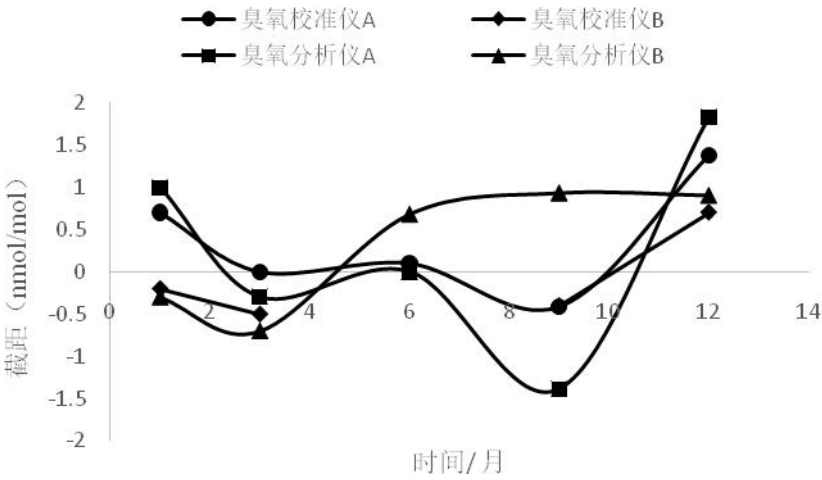


图 5-3 臭氧三级传递标准时间稳定性截距变化趋势

5.6.2 臭氧监测三级校准的校准方法

本标准规定臭氧监测三级校准的方法分为仪器预热、管路连接、饱和仪器管路、初次校准（标定）、再校准（标定）和复校时间间隔。

5.6.2.1 校准要求

臭氧四级传递标准应定期对其各输出浓度点进行校准（标定），标定过程中，应记录零气流量、环境气压、环境温度等参数。

5.6.2.2 仪器预热

仪器预热方法参见臭氧监测二级校准规定。

5.6.2.3 管路连接

臭氧监测三级校准根据被校准臭氧传递标准的品牌不同，管路连接方式会有所不同，但基本的连接方式如标准中图 3 所示。

5.6.2.4 饱和仪器管路

饱和仪器管路方法参见臭氧监测二级校准规定。

5.6.2.5 初次校准（标定）

初次校准（标定）参考了 EPA-454/B-13-004 和《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书（试行）》。

根据相关单位工作需要选择被标定的输出浓度，每个浓度点一般稳定(5~20) min 后，至少进行 6 次重复读数，每次读数之间间隔 (0.5~2) min。臭氧三级传递标准的示值回溯至一级标准浓度量值 C_{ij} 。

对初次校准（标定）的输出浓度点的示值稳定性进行评价。评价方法和合格标准同臭氧监测二级校准示值稳定性评价方法和合格标准。

对不同轮次臭氧发生浓度重复性评价。标定流程需重复进行 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标定。各轮次输出浓度点示值的稳定性合格后，各浓度点的臭氧发生浓度在 3 轮次的标定过程中偏差与相对偏差应满足： $-2 \text{ nmol/mol} \leq E_{ij} \leq 2 \text{ nmol/mol}$ 或 $-2\% \leq RE_{ij} \leq 2\%$ 。

若不同轮次臭氧发生浓度重复性合格后，实际输出浓度为输出浓度的每轮次浓度计算的平均浓度。臭氧四级传递标准使用这些标定过的实际输出浓度对现场臭氧分析仪进行质控操作。

分析型动态校准仪是指内置有臭氧发生器和紫外光度计的动态校准仪，能在发出臭氧的同时直接根据紫外光度计反馈的臭氧浓度实时动态调整发出臭氧的浓度，发生型动态校准仪是指只带有臭氧发生器而没有带有紫外光度计的动态校准仪，只能根据预先设置的紫外灯光强度或电压发出不同浓度的臭氧^[24]。

本标准编制组对 5 台动态校准仪的示值稳定性进行了验证。具体操作如下：对 5 台动态校准仪发出浓度为满量程 0、20%、40%、50%、60%和 80%的臭氧，

进行校准（标定），每个浓度点稳定 20 min 后，至少进行 6 次重复读数，每次读数之间间隔 1 min。结果如图 5-4，所有动态校准仪的示值稳定性均符合要求，但是也存在一些问题，部分动态校准仪的跨度漂移较大，建议对动态校准仪进行跨度校准后再开始传递。

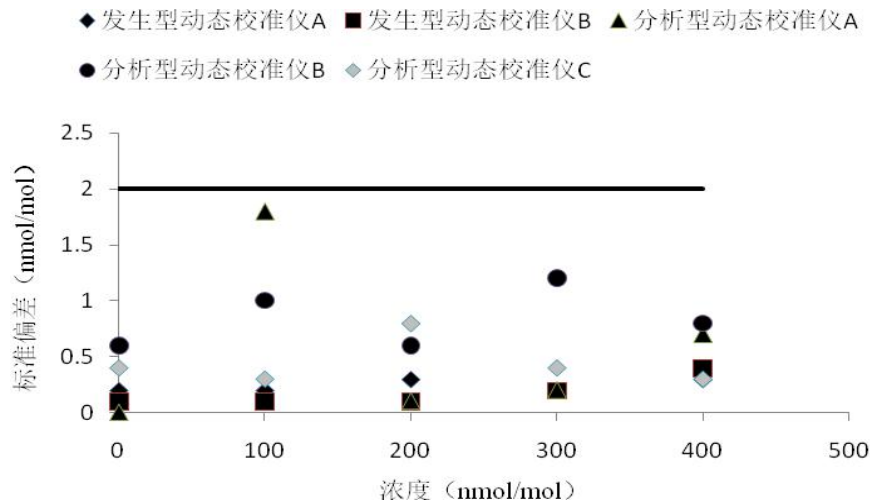


图 5-4 动态校准仪校准（标定）各浓度点示值的稳定性结果

动态校准仪进行跨度校准后，重复进行 3 个轮次校准（标定），每轮次具体操作同示值稳定性验证操作，结果如图 5-5。所有动态校准仪臭氧发生重复性符合要求。

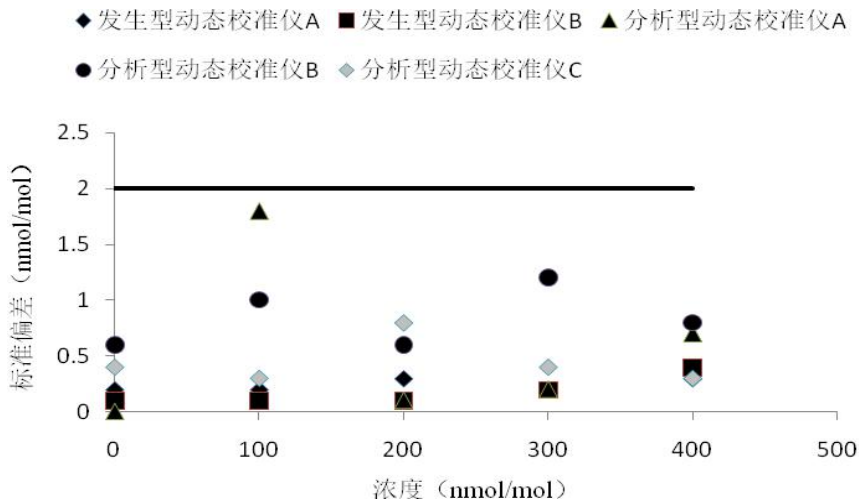


图 5-5 动态校准仪校准（标定）臭氧发生重复性结果

5.6.2.6 再校准（标定）

在校准有效期内，需对各输出浓度点进行再标定。再标定只进行一轮次，流程同初次校准（标定），各浓度点示值的稳定评价方法与合格标准同初次校准(标定)。若输出浓度点示值的稳定性合格，计算本轮校准中各浓度点臭氧输出浓度相对于上轮校准后各浓度点标定的实际输出浓度的误差与相对误差（公式 8、9），误差与相对误差应满足： $-2\text{ nmol/mol} \leq E_{ij} \leq 2\text{ nmol/mol}$ 或 $-2\% \leq RE_{ij} \leq 2\%$ 。合格后，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（公式 7），并将其标定为臭氧四级传递标准在该浓度点的实际输出浓度。臭氧四级传递标准使用这些新标定过的实际输出浓度对现场臭氧分析仪进行质控操作。若不合格，则对仪器性能进行检修后重新进行初次校准（标定），初校准流程参考初次校准标定。

5.6.2.7 复校时间间隔

臭氧监测三级校准应 3 个月进行一次。《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书（试行）》规定臭氧监测传递标准间分析型臭氧传递标准 6 个月传递一次，发生型臭氧传递标准 3 个月传递一次。但鉴于动态校准仪的使用情况、使用者、仪器本身质量、仪器使用年限和校准环境的影响，加上整个湖南省统一管理的便利性，建议臭氧监测三级校准增加校准频次，统一为 3 个月传递一次，执行更加严格的要求。而且，动态校准仪量值波动较大，应尽可能增加其校准频次。若出现动态校准仪体流速、紫外灯温度、气压等重要参数发生显著改变、校准参数进行过调整、仪器进行过影响臭氧发生准确性的维修，则需要马上重新校准。

本标准编制组对 5 台动态校准仪进行了 12 个月的臭氧校准追踪，前密后疏，每隔 1-3 个月进行一组多点校准，这 12 个月中未对动态校准仪参数进行任何调整，也不对仪器进行任何维修或零件、耗材更换。对 12 个月稳定性考察期内臭氧传递的跨度漂移进行分析，结果如图 5-6 所示。5 台仪器均出现了不同程度的跨度漂移，且均为负的相对误差。动态校准仪均在前 3 个月符合相对误差 $\leq 2\%$ 的要求，超过 3 个月，跨度的相对误差均呈增大趋势。发生型动态校准仪在前 3 个月都相对比较稳定，分析型动态校准仪前 6 个月比较稳定。发生型动态校准仪比分析型动态校准仪复现性较差，可能是与发生型动态校准仪臭氧组件自身的稳

定性以及没有实时馈系统有很大关系。综上所述，建议动态校准仪至少每 3 个月进行 1 次臭氧校准，且当发现跨度漂移较大时，增加校准频次。

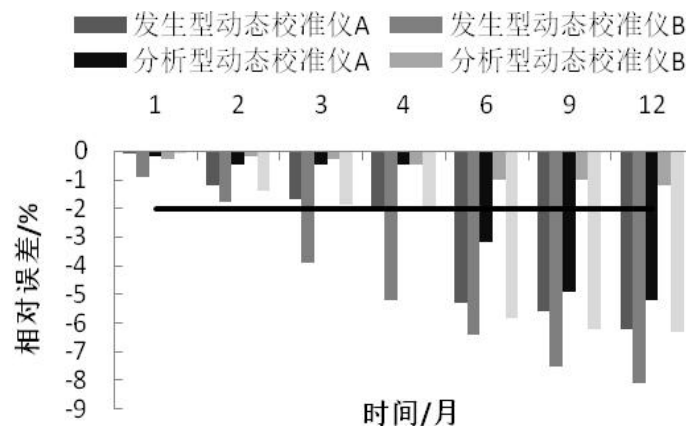


图 5-6 动态校准仪时间稳定性跨度相对误差变化趋势

5.7 质量保证和质量控制

质量保证与质量控制主要是参考了《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》（HJ 1099-2020）、《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃和CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）、《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 654-2013）和《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）的相关要求。

5.7.1 运行日核查

由于臭氧质控实验室需要保持实验室内温度、相对湿度和大气压力的稳定性，所以本标准要求每日检查实验室环境的温度、湿度与大气压力。

5.7.2 运行季核查

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。质控标准除定期向上级标准溯源外，不外出进行校准工作。工作标准每三个月应与质控标准（或上级标准）运行一次比对。如发现工作标准和质控标准之间量值存在较大偏差，不能使用质控标准对同级别工作标准进行校准，应及时将工作标准和质控标准送至上级臭氧标准处重新进行校准。工作标准如因工作需要外出进行校准工作，应在外出后使用质控标准对其量值进行检查。

5.7.3 运行半年检查

校准前应保证零气质量。应按 HJ 590 和零气发生器说明书要求每隔 6 个月更换一次用于涤除各类干扰物质的耗材, 并且固定周期排出空气压缩机积累的水分。

5.7.4 仪器检定或校准

用于监控实验室环境和仪器设备状态的相关配套设备应定期进行检定, 涉及大气压力计、温度计、湿度计、电压测量表、流量计应按照要求周期性去相关计量机构进行定期的检定或校准。

5.8 附录

臭氧校准仪、臭氧分析仪和多元气体动态校准仪性能指标主要参考《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013) 中对于环境空气气态污染物臭氧分析仪的要求和多元气体动态校准仪的要求。

5.9 臭氧监测逐级校准不确定度评定

(1) 臭氧监测二级校准的相对合成不确定度见下表 5-4。

表 5-4 臭氧监测二级校准的相对合成不确定度

测量重复性	标准气体和零气	环境变化	仪器分辨率	标准曲线拟合	相对合成不确定度
$u_{rel}(c_i)$ %	$u_{rel}(k_1)$ %	$u_{rel}(k_2)$ %	$u_{rel}(k_3)$ %	$u_{rel}(k_4)$ %	u_{rel} %
0.09	1.17	0.08	0.06	0.09	1.18

扩展不确定度 $U=k \times u \times c$, 取 $k=2$, 故扩展不确定度 $U=2 \times 1.18\% C=2.36\% C$ 。

(2) 臭氧监测三级校准的相对合成不确定度见下表 5-5。

表 5-5 臭氧监测三级校准的相对合成不确定度

测量重复性	标准气体和零气	环境变化	仪器分辨率	相对合成不确定度
$u_{rel}(c_i)$ %	$u_{rel}(k_1)$ %	$u_{rel}(k_2)$ %	$u_{rel}(k_3)$ %	u_{rel} %
0.09	1.17	0.75	0.06	1.39

扩展不确定度 $U=k \times u \times c$, 取 $k=2$, 故扩展不确定度 $U=2 \times 1.39\% C=2.79\% C$ 。

5.10 方法验证

为了验证本标准的制定的合理性，项目委托郴州生态环境监测中心、永州生态环境监测中心、中节能天融科技有限公司、安徽蓝盾光电子股份有限公司、青岛吉美来科技有限公司。对《环境空气臭氧监测逐级校准技术规范》进行了方法验证。五家方法验证单位给出的结果与本方法验证结果一致，结果表明本标准规定臭氧监测逐级校准方法操作性强，统计计算方法与合格标准科学可行。

表 5-6 臭氧监测二级校准结果

验证单位	比对次数	斜率	斜率不确定度	截距 (nmol/mol)	截距不确定度 (nmol/mol)	相关系数	标准残差
永州生态环境监测中心	1	1.041	0.0005	0.769	0.12	1	0.39
	2	1.04199	0.0005	0.479	0.13	1	0.40
	3	1.04107	0.0004	0.583	0.10	1	0.32
	平均值	1.04135	0.0005	0.609	0.11	1	0.37
	斜率的相对标准偏差/截距的标准偏差	0.05%	/	0.14	/	/	/
	与标准比较结果	合格		合格		合格	
郴州生态环境监测中心	1	1.02891	0.0005	1.024	0.11	0.99999	0.36
	2	1.02838	0.0003	0.759	0.08	1	0.24
	3	1.0282	0.0003	0.746	0.07	1	0.21
	平均值	1.0285	0.0004	0.843	0.09	1	0.27
	斜率的相对标准偏差/截距的标准偏差	0.04%	/	0.20	/	/	/
	与标准比较结果	合格		合格		合格	
中节能天融科技有限公司	1	1.0078	0.00235	0.2724	0.5748	0.9999348	1.82
	2	1.0097	0.00140	0.0442	0.3437	0.9999785	1.09
	3	1.0090	0.00255	0.3150	0.6219	0.9999558	1.97
	平均值	1.0088	0.0021	0.2105	0.5135	0.9999564	1.63
	斜率的相对标准偏差/截距的标准偏差	0.11%	/	0.16	/	/	/
	与标准比较结果	合格		合格		合格	
安徽蓝盾光电子股份有限公司 (T703-6)	1	0.9977	0.0003	-0.75	0.08	0.999996	0.28
	2	0.9980	0.0006	-1.28	0.14	0.999987	0.52
	3	0.9979	0.0005	-0.94	0.12	0.99999	0.44
	平均值	0.9979	0.0005	-0.99	0.11	0.999991	0.41

14)	斜率的相对标准偏差/截距的标准偏差	0.02%	/	0.27	/	/	/
	与标准比较结果	合格		合格		合格	
安徽蓝盾光电股份有限公司 (LGH240-5544)	1	0.9990	0.0007	-0.55	0.16	0.999983	0.59
	2	1.0052	0.0005	-0.84	0.1	0.999993	0.38
	3	1.0005	0.0005	-1.18	0.12	0.999991	0.44
	平均值	1.0016	0.0006	-0.86	0.13	0.99998	0.47
	斜率的相对标准偏差/截距的标准偏差	0.32%	/	0.31	/	/	/
	与标准比较结果	合格		合格		合格	
青岛吉美来科技有限公司	1	0.997	0.0002	-0.2	0.057	0.999998	/
	2	0.9998	0.0009	0.01	0.23	0.99998	/
	3	1.001	0.0011	-0.19	0.27	0.99997	/
	平均值	0.9993	0.0007	-0.13	0.186	0.999983	/
	斜率的相对标准偏差/截距的标准偏差	0.36%	/	0.11	/	/	/
	与标准比较结果	合格		合格		合格	
评价标准		每组斜率均应在 0.95~1.05 之间, 每组截距均应在±5 nmol/mol 之间; 斜率的相对标准偏差应≤3.7%, 截距的标准偏差应≤1.5 nmol/mol; 相关系数 r > 0.999。					

表 5-7 臭氧监测三级校准结果

验证单位	标定浓度 (nmol/mol)	电压/浓度 1	电压/浓度 2	电压/浓度 3	电压/浓度 4	电压/浓度 5	电压/浓度 6
永州生态环境监测中心	已标定的输出浓度 (旧)	0.7	51.6	99.9	200	301	401
	本轮校准第 1 轮次浓度	1.4	53.4	104.2	208.6	311.8	415.8
	本轮校准第 2 轮次浓度	0.9	53.2	104.2	208.3	311.1	415.2
	本轮校准第 3 轮次浓度/再校准浓度	1.6	53.5	104.3	208.4	311.1	415.8
	平均值	1.3	53.4	104.2	208.4	311.3	415.6
	标准偏差	0.4	0.2	0.1	0.2	0.4	0.3
	相对标准偏差%	-	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
	误差	0.9	1.9	4.4	8.4	10.1	14.8
	相对误差	-	3.7	4.4	4.2	3.4	3.7

验证单位	标定浓度 (nmol/mol)	电压/ 浓度 1	电压/ 浓度 2	电压/浓度 3	电压/浓度 4	电压/浓度 5	电压/浓度 6
	与标准比较结果	合格	合格	误差和相对误差 不合格, 重新进行三 轮次校准, 三 轮次校准合 格。	误差和相对 误差不合格, 重新进行三 轮次校准, 三 轮次校准合 格。	误差和相对 误差不合格, 重新进行三 轮次校准, 三 轮次校准合 格。	误差和相对 误差不合格, 重新进行三 轮次校准, 三 轮次校准合 格。
郴州生态环境 监测中心	已标定的输出浓 度 (旧)	-	-	-	-	-	-
	本轮校准第 1 轮 次浓度	0.1	50.4	98.2	197.9	297	396
	本轮校准第 2 轮 次浓度	0.2	51.3	98.9	198.2	296	395
	本轮校准第 3 轮 次浓度	0.2	51.4	99.2	198.7	297.5	396
	平均值	0.2	51	98.8	198.3	296.8	395.7
	标准偏差	0.1	0.6	0.5	0.4	0.8	0.6
	相对标准偏差	0	1%	0.52%	0.2%	0.26%	0.15%
	误差	-	-	-	-	-	-
	相对误差	-	-	-	-	-	-
	与标准比较结果	合格	合格	合格	合格	合格	合格
中节能天融科 技有限公司	已标定的输出浓 度 (旧)	/	/	/	/	/	/
	本轮校准第 1 轮 次浓度	0.3	49.3	99.2	198.8	298.4	399.8
	本轮校准第 2 轮 次浓度	0.2	49.7	99.6	198.6	298.6	400
	本轮校准第 3 轮 次浓度	0.5	49.8	99.9	198.9	299.1	399.4
	平均值	0.3	49.6	99.6	198.8	298.7	399.9
	标准偏差	0.12	0.21	0.28	0.12	0.29	0.25
	相对标准偏差 (%)	0.15%	0.26%	0.35%	0.15%	0.36%	0.31%
	误差	/	/	/	/	/	/
	相对误差	/	/	/	/	/	/
	与标准比较结果	合格	合格	合格	合格	合格	合格
安徽蓝盾	已标定的输出浓 度 (旧)	\	\	\	\	\	\

验证单位	标定浓度 (nmol/mol)	电压/ 浓度 1	电压/ 浓度 2	电压/浓度 3	电压/浓度 4	电压/浓度 5	电压/浓度 6
光电子股份有限公司	本轮校准第 1 轮次浓度	-1.0	47.9	96.8	195.6	293.8	392.7
	本轮校准第 2 轮次浓度	-1.0	48.1	97.6	195.3	294.4	392.9
	本轮校准第 3 轮次浓度	-1.0	48.9	97.6	196.4	295.1	393.2
	平均值	-1.0	48.3	97.3	195.8	294.4	393.0
	标准偏差	0.0	0.5	0.5	0.6	0.7	0.3
	相对标准偏差 (%)	0.00	1.11	0.49	0.31	0.23	0.06
	误差	\	\	\	\	\	\
	相对误差	\	\	\	\	\	\
	与标准比较结果	合格	合格	合格	合格	合格	合格
青岛吉美来科技有限公司	已标定的输出浓度 (旧)	0	50	100	200	300	400
	上次校准第 2 轮次浓度	0	49	99	201	300	400
	上次校准前第 3 轮次浓度	0	50	101	200	301	401
	再校准浓度	0	50	101	201	301	401
	平均值	0	50	100	201	301	401
	标准偏差	/	0.6	1.2	0.6	0.6	0.6
	相对标准偏差%	/	1.2	1.2	0.3	0.2	0.1
	误差	/	0	1.0	1.0	1.0	1.0
	相对误差%	/	0	1.0	0.5	0.3	0.2
	与标准比较结果	合格	合格	合格	合格	合格	合格
评价标准		同一浓度点相对 3 轮均值的偏差或相对偏差应 $\leq \pm 2$ nmol/mol 或 $\pm 2\%$; 同一浓度点再校准轮次浓度与已标定的输出浓度 (旧) 误差或相对误差应 $\leq \pm 2$ nmol/mol 或 $\pm 2\%$ 。					

6 重大意见分歧及处理结果

无。

7 实施地方标准的要求和措施建议

本标准具备较高的普适性，拟在后期通过标准宣贯、技术交流等方式，实现该标准的贯彻实施。

8 参考文献

- [1]Screpanti A, Marco A.Corrosion on Cultural Heritage in Italy:A Role for Ozone?[J].
Environmental Pollution,2009,157(5):1513-1520.
- [2]钟流举,向运荣,区宇波等.区域空气质量监测网络系统的设计和实现[M].广州: 广东科技出版社,2012:156-179.
- [3]陈仁杰,陈秉衡,阚海东.上海市近地面臭氧污染的健康影响评价[J].中国环境科学,2010,30(5):603-608.
- [4]董韶妮,李博.臭氧污染的来源、特征及开展臭氧监测的意义[J].环境与发展,2019:189-191.
- [5]张明顺.欧盟臭氧污染监测现状及我国开展臭氧污染监测的建议[J].环境监测管理与技术,2011,23(6):17-20.
- [6]《国家环境保护“十二五”规划》（国发〔2011〕42号）.
- [7]US Environmental Protection Agency.EPA Operations Manual, Standard operating procedures for verification of EPA’s Ozone standard reference photometer: USEPA 454/B-13-002:2013[S].
- [8]California Environmental Protection Agency.Standard Operating Procedures for Verification and Certification of Ozone Primary and Transfer Standards Using Standard Reference Photometer: California EPA 5720-2:2013[S].
- [9]US Environmental Protection Agency.EPA Technical Assistance Document, Transfer Standards For The Calibration of Ambient Air Monitoring Analyzers For Ozone: USEPA 454/B-13-004:2013[S].
- [10]US Environmental Protection Agency. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems Volume II: USEPA 454/B-13-003:2013[S].
- [11] International Organization for Standardization Ambient Air-Determination of Ozone-Ultraviolet Photometric Method: ISO 13964: 1998 (reviewed in 2010) [S]. Geneva: Switzerland, 2003.
- [12]《环境空气自动监测臭氧标准传递工作实施方案（试行）》.
- [13]《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续监测系统安装和验收技术规范》（HJ 193-2013）[S].

- [14]《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013) [S].
- [15]《环境空气臭氧的测定紫外光度法》(HJ 590-2010) [S].
- [16]《环境监测质量管理技术导则》(HJ 630-2011) [S].
- [17]《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续监测系统安装和验收技术规范》(HJ818-2018) [S].
- [18]《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》(HJ 1099-2020)[S].
- [19]《臭氧气体分析仪》的检定规程(JJG 1077-2012)[S].
- [20]《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书(试行)》.
- [21]International Organization for Standardization Ambient Air-Determination of zone-Ultraviolet Photometric Method:ISO13964:1998(reviewed in 2010)[S]. Geneva: Switzerland, 2003.
- [22]王帅斌,李宁,田文等. 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.
- [23]王帅斌,钱萌,杜健等.臭氧监测实验室校准及稳定性测试[J].中国环境监测,2017,34(1):93-98.
- [24]张伟,芮冬梅,孙思思.多元气体动态校准仪在环境空气臭氧量值传递中的应用[J].自动化与仪器仪表,2017,207(1):133-135.