

## 附件 4

# 环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书

(试行)

**警告：**本方法需要使用有毒的臭氧气体，过剩的臭氧应进行有效处理

### 1 适用范围

本指导书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。

本指导书适用于操作经校准合格的臭氧传递标准对下级臭氧传递标准进行校准工作。

本指导书适用于校准有效量程在 1~500 nmol/mol 之内的臭氧传递标准。

### 2 规范性引用文件

本指导书引用了下列文件或其中的条款。凡未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本规范。

HJ 590 环境空气 臭氧的测定 紫外光度法

HJ 193 环境空气气态污染物 (SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO) 连续自动监测系统安装验收技术规范

HJ 654 环境空气气态污染物 (SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO) 连续自动监测系统技术要求及检测方法

JJG 1077 臭氧气体分析仪检定规程

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1 臭氧传递标准

指依据相关操作规程，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。

注：臭氧传递标准可根据工作原理分为发生型传递标准、分析型传递标准和带有臭氧发生器的分析型传递标准。可根据在臭氧量值逐级传递中的位置分为二级传递标准、三级传递标准和四级传递标准。

#### 3.2 发生型传递标准

该类传递标准仅含有臭氧发生器、不含有臭氧光度计，通过调节发生器的功率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校准现场臭氧分析仪，不适用于校准分析型传递标准。

### 3.3 分析型传递标准

该类传递标准含有臭氧光度计，能够实时测定臭氧发生器发生的臭氧浓度。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有臭氧发生器，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的反馈调节。

### 3.4 臭氧量值逐级传递

臭氧一级标准的臭氧量值经过传递标准的逐级传递，最终传递至现场臭氧分析设备（图1）。

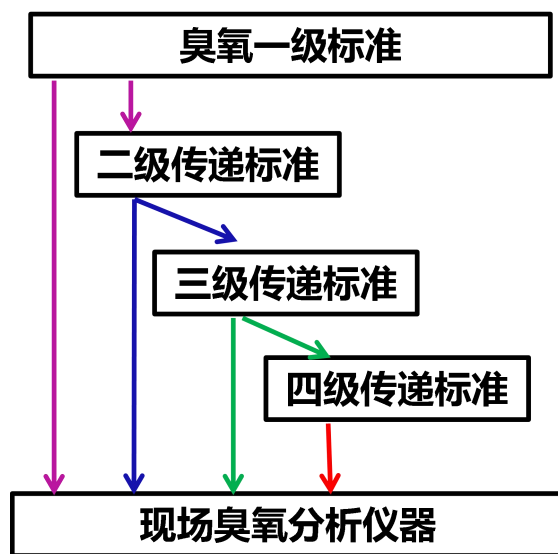


图1 臭氧量值逐级传递链示意图

### 3.5 二级传递标准

由臭氧一级标准进行校准的传递标准，量值可直接溯源到一级标准。二级传递标准建议使用带有臭氧发生器的分析型传递标准<sup>注</sup>。

注：建议二级传递标准在专门的臭氧校准实验室中开展量值传递工作，除定期向上级标准溯源外，不外出进行量值传递工作。

如因工作需要外出进行量值传递工作，应在外出后使用质控标准或一级标准对其量值进行检查，以保证量值稳定。

### 3.6 三级传递标准

由二级传递标准进行校准的传递标准，量值通过二级传递标准间接溯源到一级标准。三级传递标准建议使用分析型传递标准。

### 3.7 四级传递标准

由三级传递标准进行校准的传递标准，量值通过三级、二级传递标准间接溯源到一级标准。四级传递标准应带有臭氧发生器。

### 3.8 工作标准

日常用于校准下级传递标准或臭氧现场分析仪的臭氧传递标准。

### 3.9 质控标准

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的臭氧传递标准（一级标准的质控标准可为二级传递标准）。当同一级别的工作标准无法使用时，可使用质控标准校准下级传递标准或臭氧现场分析仪。

### 3.10 零气

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。零气质量合格标准见附录 A。

### 3.11 标准状态

温度为 273K，压力为 101.325kPa 时的状态。本文中的污染物浓度均为标准状态下浓度。

## 4 系统组成与原理

校准系统可分为校准分析型传递标准的系统和校准发生型传递标准的系统。

### 4.1 校准分析型传递标准的系统

校准系统由零气发生器、臭氧发生器、上级传递标准 A 的光度计（经更高级别臭氧标准校准合格）、待校准传递标准 B 的光度计等组成（图 2）。零气和臭氧样品空气分别通入零气和样品空气输出多支路管，零气输出多支路管气体出口分别连接至传递标准 A 光度计和 B 光度计前端的零气电磁阀、样品空气输出多支路管气体出口发分别连接至传递标准 A 和 B 光度计前端的样品空气电磁阀。在电磁阀的控制下，零气和样品空气交替进入传递标准的光度计，并根据朗伯-比尔定律（公式 1）计算，分别得到传递标准 A 和 B 测定的臭氧浓度  $C_A$  和  $C_B$ ，并将  $C_A$  回溯至臭氧标准参考光度计测定标准浓度  $C_{SP}$ 。通过比较  $C_B$  和  $C_{SP}$ ，对待校准传递标准 B 进行校准。

$$C = -\frac{1}{\sigma \times L_{opt}} \times \frac{T}{P} \times \frac{R}{N_A} \times \ln(D) \times 10^{15} \quad (1)$$

式中：C—气体中臭氧浓度， nmol/mol；

D—样品的总透过率；

$\sigma$ —标准状态下臭氧在 253.7nm 处的吸收系数，  $1.1476 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ ；

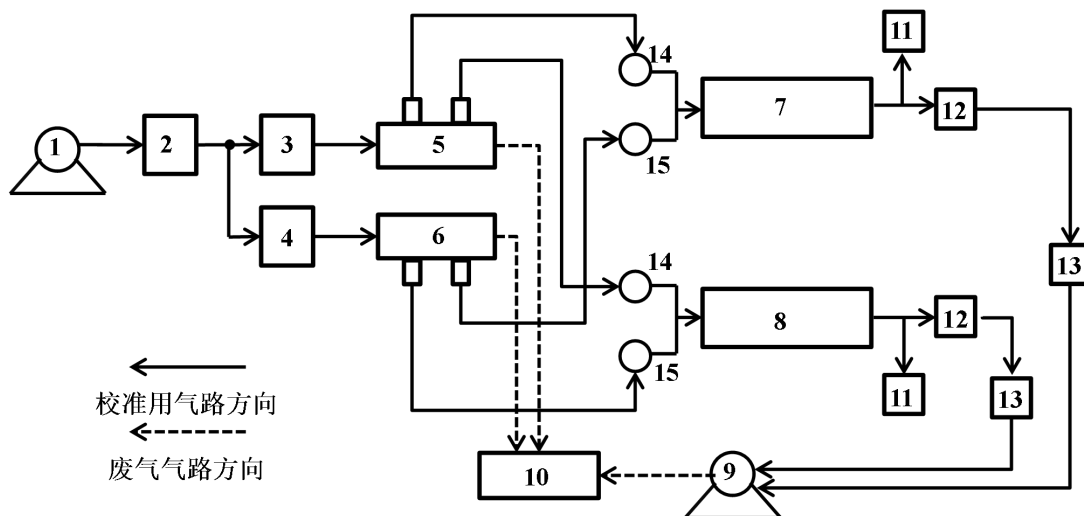
$L_{opt}$ —光池总长度,cm；

T—光池温度,K；

P—光池气压,Pa；

R—气体常数， $6.022142 \times 10^{23}$ ；

$N_A$ —阿佛加德罗常数， $8.314472 \text{ J/mol} \times \text{K}$ ；



1. 空压机；2. 零气发生器；3. 臭氧发生器；4. 流量控制装置；5. 样品空气输出多支路管；6. 零气输出多支路管；7. 上级传递标准A光度计；8. 被校准传递标准B光度计；9. 采样泵；10. 排气管路；11. 压力、温度传感器；12. 流量传感器；13. 流量控制器；14. 样品空气电磁阀；15. 零气电磁阀

图 2 校准分析型传递标准的系统气路示意图

注：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，在校准过程中，向参与校准过程的各台紫外光度计提供的零气必须与臭氧发生器所用的零气为同一来源。

注：流量控制装置可为质量流量控制器、针阀等。

#### 4.2 校准发生型传递标准的系统

校准系统由空压机、零气发生器、上级传递标准 A（经更高级别臭氧标准校准合格）的光度计、待校准发生型传递标准 B 等组成（图 3）。零气分别通入发生型传递标准 B 和零气输出多支路管中，发生型传递标准 B 产生的臭氧样品空气通入样品空气输出多支路管中。零气输出多支路管气体出口连接至上级传递标准 A 的零气电磁阀、样品空气输出多支路管气体出口连接至上级传递标准 A 的样品空气电磁阀。调节传递标准 B 中的紫外灯的功率，记录不同功率下上级传递标准 A 的测定的浓度  $C_A$ ，并将  $C_A$  回溯至臭氧标准参考光度计测定标准浓度  $C_{\text{srp}}$ ，对待校准传递标准 B 进行校准。

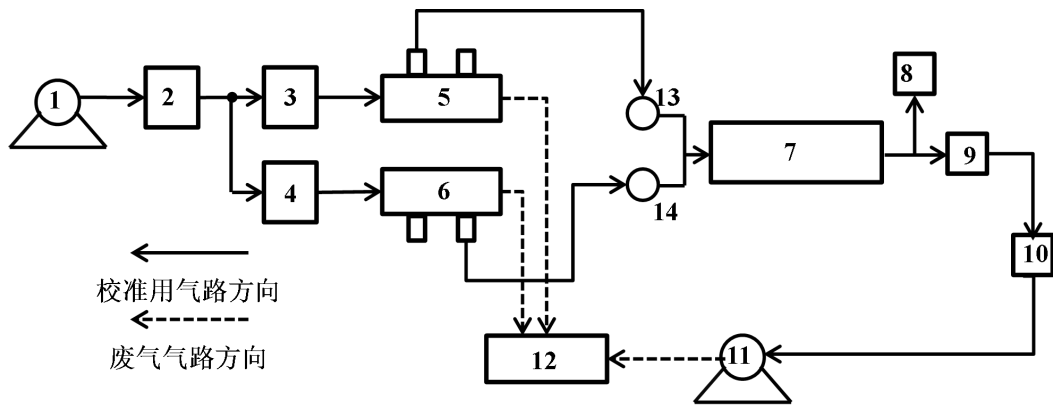


图3 校准发生型传递标准的系统气路示意图

注：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，在校准过程中，向参与校准过程的各台紫外光度计提供的零气必须与臭氧发生器所用的零气为同一来源。

注：流量控制装置可为质量流量控制器、针阀等。

## 5 干扰及消除

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本文附录 A 中的要求。

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。

## 6 试剂和材料

### 6.1 气路管线

气路管线需采用硼硅玻璃、聚四氟乙烯等不与臭氧起化学反应的惰性材料。气路管线应保证不存在泄露。

### 6.2 零气

符合附录 A 要求的零气由零气发生器产生，为保证零气质量，应按零气发生器说明书要求按时更换各类用于涤除各类干扰物质的耗材。

注：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，在校准过程中，向参与校准过程的各台紫外光度计提供的零气必须与校准使用的臭氧发生器所用的零气为同一来源。

### 6.3 涤除罐

用于装填各类涤除用的填料，需采用聚四氟乙烯等惰性材料制造，两端需加装 PE 棉以过滤涤除填料或空气中的颗粒物。

注：涤除罐需要承受较大的气压，使用前确认所用罐体能够承受空压机产生的气压。

### 6.4 氧化剂

装填于涤除罐中，组成氧化室，用于将空气中的一氧化氮氧化生成二氧化氮。可采用高锰酸钾氧化铝等作为填料，失效后需要及时更换。

### 6.5 吸附剂

装填于涤除罐中，组成清除室，用于清除空气中的二氧化硫、二氧化氮、烃类、臭氧等。常采用碘化活性炭等作为填料，失效后需要及时更换。

### 6.6 脱水装置

脱水装置可采用水气分离器、罐装干燥剂（分子筛、变色硅胶）等，失效后需要及时更换。

注：使用水气分离器前确认空压机产生的气压是否在其适用范围内。

## 7 仪器和设备

### 7.1 臭氧传递标准

#### 7.1.1 不带有臭氧发生器的分析型传递标准

不带有臭氧发生器的分析型传递标准主要由以下部分组成。典型的不带有臭氧发生器的分析型传递标准见图 4。

##### （1）紫外光度计

紫外光度计由紫外吸收池、紫外光源灯和紫外检测器三部分构成，用于分别测定 253.7nm 下样品空气和零气的光强度。紫外光源灯发射 253.7nm 的紫外光，并屏蔽 185nm 的紫外光。紫外吸收池由不与臭氧反应的惰性材料制成，具有良好的机械稳定性。紫外检测器能定量接收波长 253.7nm 处辐射的 99.5%，电子组件和传感器的响应稳定。

##### （2）电磁阀

切换样品空气和零气交替进入紫外光度计中的紫外吸收池；

##### （3）采样泵

采样泵安装在气路的末端；

##### （4）流量控制器

流量控制器安装在采样泵的前端，用于控制采样流量；

##### （5）流量传感器

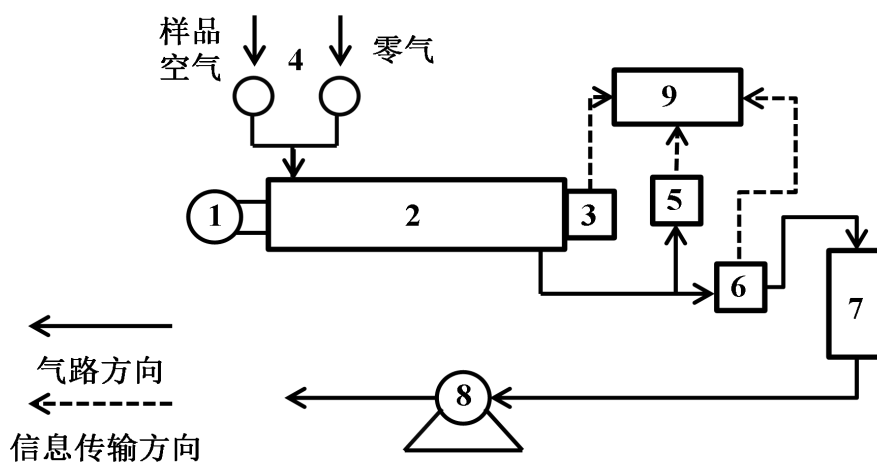
流量传感器安装在流量控制器前端，用于测定采样流量；

(6) 温度传感器

温度传感器用于测量紫外吸收池中的温度；

(7) 压力传感器

压力传感器用于测量紫外吸收池中的气压。



1. 紫外光源灯；2. 紫外吸收池；3. 紫外检测器；4. 电磁阀；5. 温度、气压传感器；6. 流量传感器；7. 流量控制器；8. 采样泵；9. 信号处理器；

图 4 典型的不带有臭氧发生器的分析型传递标准示意图

分析型臭氧传递标准的构造和原理与环境空气臭氧分析仪相似，但必须去除环境臭氧分析仪内置的臭氧漆除器，保证提供给分析型传递标准的零气与臭氧发生器的零气为同一来源。

注 1：分析型传递标准的紫外光度计用于臭氧量值传递工作，只允许使用洁净的经过零气发生器过滤合格的零气，禁止用于测定环境空气。

注 2：保证提供给紫外光度计的零气与供给臭氧发生模块的零气为同一来源。

### 7.1.2 发生型臭氧传递标准

发生型臭氧传递标准与零气发生器接通后，可通过调节其汞灯功率在量程范围内准确产生固定浓度的臭氧样品气体，臭氧发生浓度误差 $\leq \pm 2\%$ 或  $2 \text{ nmol/mol}$ 。该类型传递标准多用于校准现场点位的环境空气臭氧分析仪。

发生型臭氧传递标准主要由以下部分组成。

(1) 流量控制器

流量控制器用于控制输入或输出的气体流量；

(2) 流量传感器

流量传感器安装在流量控制器后端，用于测量输入或输出的气体流量；

### (3) 臭氧发生腔

臭氧发生腔通过紫外汞灯等产生固定浓度的臭氧。

#### 7.1.3 带有臭氧发生器的分析型臭氧传递标准

带有臭氧发生器的分析型臭氧传递标准可在产生固定浓度的臭氧的同时，测定产生的臭氧浓度，是发生型臭氧传递标准和分析型臭氧传递标准的结合。该仪器通入零气后，可通过调节汞灯功率产生固定浓度的臭氧样品气体。产生的臭氧样品气体经过输出多支路管，一部分进入该仪器自带的紫外光度计用于测定产生的臭氧浓度，并根据测定的浓度对臭氧发生器进行反馈调节；另外一部分通入分析型传递标准、其他带有臭氧发生器的分析型臭氧传递标准或环境空气臭氧分析仪中的紫外光度计用于校准或比对。

带有臭氧发生器的分析型传递标准主要由以下部分组成。典型的带有臭氧发生器的分析型传递标准见图 5。

#### (1) 臭氧发生模块

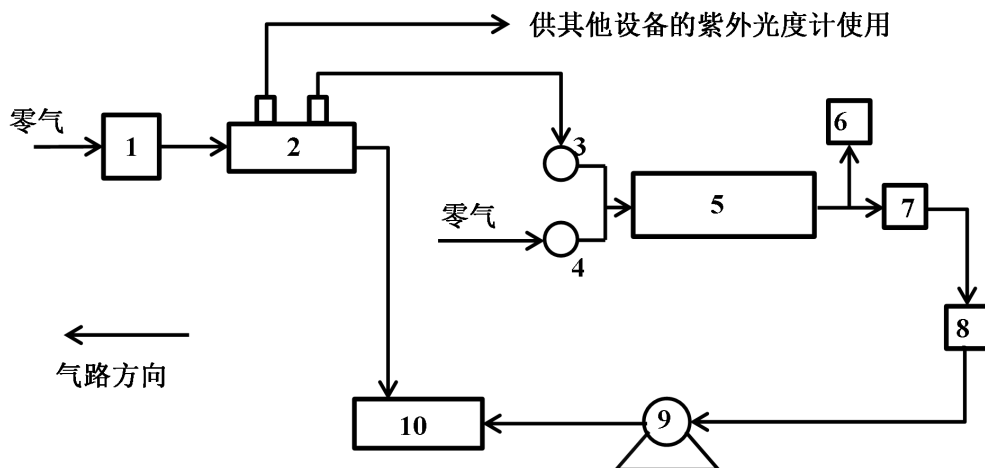
结构与发生型臭氧传递标准相同；

#### (2) 臭氧浓度检测模块

结构与分析型臭氧传递标准相同；

#### (3) 输出多支路管

详见 7.3 中内容。



1. 臭氧发生模块；2. 输出多支路管；3. 样品空气电磁阀；4. 零气电磁阀；5. 紫外光度计；6. 压力、温度传感器；7. 流量传感器；8. 流量控制器；9. 采样泵；10. 排气管路；

图 5 典型的带有臭氧发生器的分析型臭氧传递标准示意图

注 1：带有臭氧发生器的分析型传递标准的紫外光度计用于臭氧量值传递工作，只允许使用洁净的经过零气发生器过滤合格的零气，不得用于测定环境空气。

注 2：保证提供给紫外光度计的零气与供给臭氧发生模块的零气为同一来源。



## 7.2 零气发生系统

零气发生系统主要由以下部分构成。典型的零气发生系统见图 5。

### 7.2.1 空气压缩机

简称空压机，为校准提供足够流量的气流。

### 7.2.2 脱水装置

串联在空压机的后端，用于清除压缩机产生的气体中的水分。典型的脱水装置由水气分离器、分子筛涤除器和变色硅胶涤除器组成，结构见图 6。气候干燥的地区可不加装脱水装置，实验室空气相对湿度 $>50\%RH$ 的地区和时段需加装脱水装置。

### 7.2.3 零气发生器

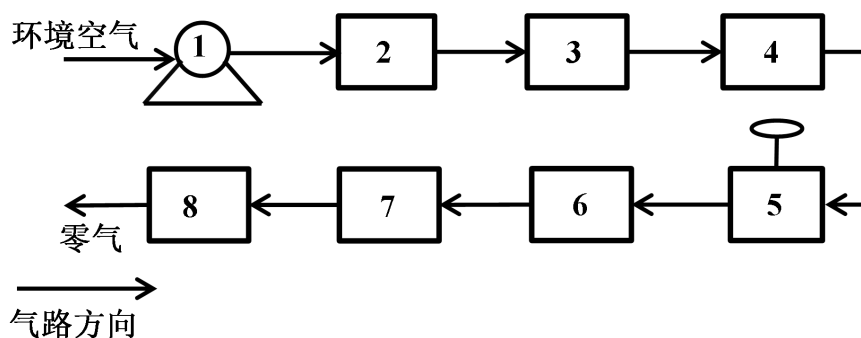
串联在系统后端，用于清除空气中的  $SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $NO$ 、 $O_3$ 、 $CO$  和化合物等干扰校准过程的气态污染物。典型的零气发生器由以下部分构成，结构见图 6。

(1) 压力调节装置，可通过调节气压的大小进而调整输出的零气流速；

(2) 氧化催化反应室，通过内部的高温催化反应将  $CO$  氧化成为  $CO_2$ ，将化合物及甲烷氧化成水和  $CO_2$ ；

(3) 氧化室，填装有氧化剂（如高锰酸钾氧化铝），将  $NO$  氧化成为  $NO_2$ ；

(4) 清除室，填装有吸附剂（如碘化活性炭），通过吸附作用清除  $NO_2$ 、 $SO_2$ 、 $O_3$ 、化合物等。



1. 空压机；2. 水气分离器；3. 分子筛涤除器；4. 变色硅胶涤除器；  
5. 压力调节装置；6. 氧化催化反应室；7. 氧化室；8. 清除室

图 6 典型的零气发生系统示意图

## 7.3 输出多支路管

零气发生系统与臭氧发生器产生的零气和臭氧样品气体分别通入不同的输出多支路管中，并经由输出多支路管的不同排气口分配给不同的臭氧紫外光度计，以保证不同的光度计同时使用相同的零气作为参比气体并测量相同的臭氧样品气体。

输出多支路管的材质应采用不与臭氧起反应的惰性材料，如硼硅玻璃、聚四氟乙烯等，

多支路管应有足够的直径和排气口。为防止环境空气倒流入多支路管中，在校准过程中可封闭适当数量的空闲排气口。

## 8 技术要求

### 8.1 臭氧校准实验室要求

各省级环境监测站或运维单位应至少配备 1 间环境空气臭氧校准实验室，要求如下：

#### 8.1.1 环境要求

臭氧校准实验室应满足以下环境要求：

(1) 温度：15-30℃

(2) 相对湿度：≤80%RH

注：相对湿度>50%RH 的时段或地方应在零气发生系统中加装脱水装置，详见 7.2.2。

(3) 实验室温度和相对湿度应保持均匀、恒定，空调等设备的出气口不能直对设备。建议臭氧校准期间实验室内温度波动≤1℃/h。

(4) 实验室应配置良好的通风设备和废气排出口，保持室内空气清洁。

#### 8.1.2 供电要求

实验室应保证供电电压保持在 220V ± 10%，频率保持在 (50±1) Hz。实验室供电系统应配有电源过压、过载和漏电保护装置，实验室要有良好的接地线路，接地电阻<4Ω。

#### 8.1.3 仪器设备要求

实验室内建议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。

实验室内应配有独立的零气发生系统，可产生足量、合格的零气供校准使用；

实验室内应配有适合的输出多支路管；

实验室内常用校准用设备见表 1。

表 1 臭氧校准实验室常用设备推荐清单

编号	仪器名称	技术要求	数量	用途
1	流量计	0-10 L/min (可溯源至国家标准)	1	测量各条气路流速
2	气压计	准确度±0.1kPa 以内 (可溯源至国家标准)	1	测量实验室气压 校准传递标准中的气压传感器
3	温湿度计	温度计：准确度±0.1℃以内 湿度计：准确度±1%以内	1	测量实验室温湿度 校准传递标准中的温度传感器

### 8.2 臭氧校准系统

#### 8.2.1 外观要求

系统中各组成部分应满足以下要求：

- (1) 具有产品铭牌，铭牌上应标有仪器名称、型号、生产单位、出厂编号、制造日期等信息；
- (2) 表面完好无损，无明显缺陷，各零部件连接可靠，操作键、按钮灵敏有效；
- (3) 各类型传递标准主机面板显示清晰，字符、标识易于识别。

## 8.2.2 工作条件

校准系统在以下条件应能正常工作：

- (1) 环境温度：15-30℃；
- (2) 相对湿度：≤80%；
- (3) 大气压：85-110kPa；

注：个别高海拔地区应选择适应其低气压特殊环境的臭氧传递标准。

- (4) 供电电压：AC220V ± 10%，(50±1) Hz。

## 8.2.3 安全要求

### 8.2.3.1 绝缘电阻

在环境温度为(20-30)℃，相对湿度≤80%RH条件下，仪器电源端子对地或机壳的绝缘电阻不<20MΩ。

### 8.2.3.2 绝缘强度

在环境温度为(20-30)℃，相对湿度≤80%RH条件下，仪器在1500V（有效值）、50Hz正弦波实验电压下持续1min，不应出现击穿或飞弧现象。

## 8.2.4 气路连接要求

在连接臭氧校准系统的过程中，应遵循以下要求：

- (1) 各气路管线均应采用硼硅玻璃、聚四氟乙烯等不吸附臭氧且不与臭氧反应的惰性材料制作；
- (2) 应采用尽量短的气路管线以减少样品空气在管线中的保留时间。在内径为13mm的硼硅玻璃或聚四氟乙烯管路中，保留时间≤10s不会对臭氧浓度产生显著影响；
- (3) 各连接处应连接紧密，不发生漏气、脱落现象。

## 8.2.5 功能要求

### 8.2.5.1 零气发生系统

零气发生系统应满足以下要求：

- (1) 零气发生系统的输出压力可调节；
- (2) 若实验室相对湿度>50%RH，应在系统中加装脱水装置。

### 8.2.5.2 发生型传递标准（臭氧发生器）

臭氧发生器输出的流量、臭氧浓度在量程范围内可通过仪器面板进行调节。

### 8.2.5.3 分析型传递标准

分析型传递标准的紫外光度计与相关的数据显示、设定和传输设备应满足以下要求：

(1) 仪器面板能够显示实时测定的臭氧浓度、所有校准参数（例如斜率、截距）、实时采样流速、吸收池内实时温度和压强、紫外灯实时温度、紫外检测器实时光强等状态参数，便于操作人员查询；

(2) 通过仪器面板操作能够修改紫外光度计的校准参数（例如斜率、截距），便于操作人员进行校准操作；

(3) 温度和气压传感器可校准；

(4) 计算固定时间内臭氧浓度平均值的可设置的最小时间间隔应 $\leq 1\text{min}$ ；

(5) 光度计前端零气和样品空气电磁阀可使用外部提供的零气和样品空气；

(6) 实时测定的臭氧浓度可通过通讯线路实时传输至个人电脑。

## 9 性能要求

### 9.1 零气发生系统

零气发生系统输出的零气流量应满足臭氧发生器和所有紫外光度计的用气需求，系统供给的零气总流量应 $\geq$ 臭氧发生器的设定流量+各台紫外光度计的采样流量总和+1L/min。

发生的零气质量应符合附录 A 的要求。

### 9.2 发生型传递标准（臭氧发生器）

输出的臭氧流量应满足所有紫外光度计的用气需求，供给的臭氧样品空气总流量应 $\geq$ 参与校准的各台紫外光度计的采样流量总和+1L/min。

量程范围：(0~500) nmol/mol。

臭氧发生器基础性能应符合 HJ 654-2013 中 6.1.2 的要求。

### 9.3 分析型传递标准

测量范围：(0~500) nmol/mol，最小显示单位 1 nmol/mol。

臭氧分析仪基础性能应符合 HJ 654-2013 中 6.1.1 的要求。

### 9.4 带有臭氧发生器的分析型传递标准

输出的臭氧流量应满足所有紫外光度计的用气需求，供给的臭氧样品空气总流量应 $\geq$ 参与校准的各台紫外光度计的采样流量总和+1L/min。

产生臭氧量程范围：(0~500) nmol/mol。

测量范围：(0~500) nmol/mol，最小显示单位 1 nmol/mol。

臭氧发生器基础性能应符合 HJ 654-2013 中 6.1.2 的要求。

臭氧分析仪基础性能应符合 HJ 654-2013 中 6.1.1 的要求。

## 10 分析型传递标准校准流程

分析型传递标准的校准流程如下，流程图见图 7。分析型传递标准校准气路连接参考 4.1。

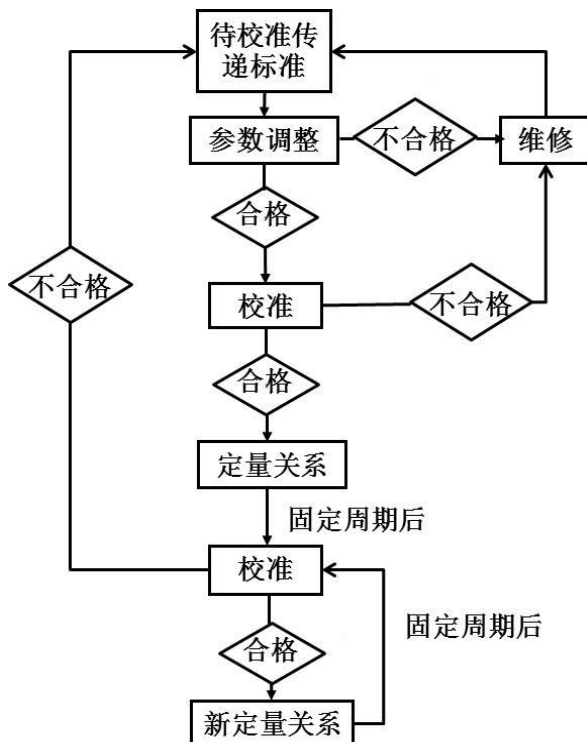


图 7 分析型传递标准的校准流程示意图

### 10.1 参数调整

参数调整一旦完成后，不允许被校准传递标准所属单位擅自调整校准参数。校准参数一旦发生改变，需重新对仪器进行校准。

#### 10.1.1 零点校准

(1) 开机预热、臭氧老化完成后，将臭氧发生器输出的臭氧浓度调为 0 nmol/mol，待上级传递标准 A 和被校准传递标准 B 示值均稳定后，记录 A 和 B 的测定的浓度  $C_A$  和  $C_B$ ；

(2) 根据上级传递标准 A 示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测定标准浓度  $C_{sp}$ ，参考  $C_{sp}$ ，调节传递标准 B 的相关校准参数（截距），零点偏移量应  $(|C_B - C_{sp}|) \leq 3 \text{ nmol/mol}$ 。

#### 10.1.2 跨度校准

(1) 零点校准完成后，将臭氧发生器输出的臭氧浓度调为 400 nmol/mol 左右，待上级传递标准 A 和被校准传递标准 B 示值均稳定后，记录 A 和 B 的测定的浓度  $C_A$  和  $C_B$ ；

(2) 根据传递标准 A 量值与标准参考光度计量值的线性关系，将  $C_A$  回溯至臭氧标准参

考光度计测定标准浓度  $C_{srp}$ ，参考  $C_{srp}$ 。调节传递标准 B 的相关校准参数（斜率），跨度点偏移量应  $(|C_B - C_{srp}|) \leq 5 \text{ nmol/mol}$ 。

### 10.1.3 零点检查

(1) 跨度校准完成后，重新将臭氧发生器输出的臭氧浓度调为  $0 \text{ nmol/mol}$ ，读数稳定后，重新计算零点偏移量；

(2) 若新零点偏移量  $\leq 3 \text{ nmol/mol}$ ，零点检查合格，进入初校准。若新零点偏移量  $> 3 \text{ nmol/mol}$ ，重复 10.1.1 和 10.1.2 步骤，直至检查合格；

(3) 多轮次校准后若零点检查仍不合格，检查气路连接，若气路连接无问题，则仪器需要维修或不适用于传递臭氧标准。

## 10.2 校准

### 10.2.1 校准操作要求

(1) 校准由至少 1 轮次有效比对构成。每次有效比对之前，参与校准的各台传递标准需经过充分的预热和臭氧老化；

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

注：如仅包含 6 个浓度点，参考选择  $0 \text{ nmol/mol}$ 、 $50 \text{ nmol/mol}$ 、 $150 \text{ nmol/mol}$ 、 $250 \text{ nmol/mol}$ 、 $350 \text{ nmol/mol}$ 、 $450 \text{ nmol/mol}$  浓度点进行校准操作。

(3) 在进行每个浓度点的读数前，需稳定  $5\sim 20 \text{ min}$ ，待上级传递标准和被校准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  $0.5\sim 2 \text{ min}$ ，各台传递标准需同时读数。

### 10.2.2 校准各项指标的计算过程与合格标准

#### 10.2.2.1 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 ( $n \geq 6$ )。计算第  $i$  个浓度点的平均浓度  $C_i$ （公式 2）。

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

其中， $C_{ij}$  为分析型传递标准第  $i$  个浓度点的第  $j$  次重复读数。

该浓度点通过其标准偏差  $SD_i$ （公式 3）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  $SD_i \leq 2 \text{ nmol/mol}$ 。若稳定性合格，则  $C_i$  为该浓度点的有效浓度。

$$SD_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (C_{ij} - C_i)^2}{n-1}} \quad (3)$$

注：若上级传递标准与被校准传递标准读数稳定性均不合格，建议对气路连接、臭氧发生器性能、零气质量、气体流量等校准系统的各个环节进行检查，寻找系统不稳定的原因。

### 10.2.2.2 校准曲线

该轮次的全部浓度点示值读取完毕后，若上级传递标准 A 与被校准传递标准 B 在各浓度点示值全部符合 10.2.2.1 的要求，通过最小二乘法建立该轮次被校准传递标准 B 示值与一级标准量值的线性关系，计算过程如下：

(1) 根据上级传递标准 A 示值与一级标准量值的线性关系，将上级传递标准 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  $C_{SRPi}$ ；

(2) 根据  $C_{SRPi}$  和被校准传递标准 B 在各浓度点的平均浓度  $C_{Bi}$ ，建立  $Y = aX + b$  的校准曲线，其中  $Y$  为一级标准的量值， $X$  为传递标准 B 的示值， $r$  为相关系数；

(3) 在该轮次（日）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  $r > 0.999$ ；

$0.95 \leq \text{斜率 } a \leq 1.05$

$-5 \text{ nmol/mol} \leq \text{截距 } b \leq 5 \text{ nmol/mol}$ 。

### 10.2.2.3 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 10.2.2.2 的要求，则被校准传递标准示值与一级标准量值的量值关系为：  
 $Y$ （一级标准臭氧浓度值，nmol/mol）=  $a \times X$ （被校准传递标准示值，nmol/mol）+  $b$ （nmol/mol）。

### 10.2.3 校准的有效期

校准有效期为 6 个月，校准完成 6 个月之后，需进行再次校准。有效期内，若出现以下情况需重新进行校准：

(1) 仪器校准参数进行过调整；

(2) 仪器进行过影响量值的维修；

(3) 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。

注：对于外出对现场点位进行量值传递的传递标准，可加密校准频次，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期间核查，检查量值是否由于外出工作发生了重大变化。如量值发生了明显的变化，应及时对两次校准或期间核查之间由其传递的下级标准或现场臭氧分析仪进行重新传递。

## 11 发生型传递标准校准（标定）流程

发生型传递标准需要定期对其各输出浓度点进行校准（标定），标定过程中，需记录流速、环境压强、环境温度、紫外灯温度、海拔等参数。推荐在发生型传递标准的工作地点或附近环境差异较小的实验室进行。标定发生型传递标准气路连接参考 4.2。

### 11.1 初次校准（标定）

#### 11.1.1 校准（标定）流程

(1) 每轮次标定之前，参与校准的各台传递标准需经过充分的预热和臭氧老化；

(2) 被标定的输出浓度点根据相关单位的实际工作进行选择；

(3) 变更发生型传递标准输出浓度后，需稳定 5~20min，待上级分析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。

#### 11.1.2 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 10.2.2.1。

#### 11.1.3 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均应满足 11.1.2 的要求。根据公式 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  $RE_{ij}$ ：

$$E_{ij} = C_{ij} - \bar{C}_i \quad (4)$$

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

其中， $C_{ij}$  为  $i$  浓度点在  $j$  轮的臭氧发生浓度（一级标准浓度，非分析型传递标准示值）， $\bar{C}_i$  为  $i$  浓度点 3 轮次的平均浓度，计算方法参考公式 6：

$$\bar{C}_i = \frac{\sum_{j=1}^3 C_{ij}}{3} \quad (6)$$

各轮次中，各浓度点的臭氧发生浓度偏差  $E_{ij}$  或相对偏差  $RE_{ij}$  应满足：

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

#### 11.1.4 实际输出浓度

如各轮次各浓度点臭氧发生浓度偏差满足 11.1.3 的需求，则将平均值  $\bar{C}_i$  标定为发生型传递标准在  $i$  浓度点输出的实际浓度。发生型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校准操作。



## 11.2 再校准（标定）

### 11.2.1 输出浓度点示值的稳定性评价

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 11.1，各浓度点示值的稳定评价方法与合格标准同 11.1.2。

### 11.2.2 不同轮次臭氧发生浓度重复性评价

若 11.2.1 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（ $\bar{C}_{\text{旧}}$ ）的误差与相对误差（公式 4、5），合格标准与 11.1.3 相同。

### 11.2.3 实际输出浓度

若 11.2.2 合格，计算 $i$ 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（ $\bar{C}_{\text{新}}$ ，公式 6），并将其标定为发生型传递标准在各浓度点的实际输出浓度。发生型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校准操作。

### 11.2.4 再校准（标定）不合格

若新一轮次 11.2.1 或 11.2.2 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 11.1，并对其校准的现场臭氧分析仪重新进行零跨检查/校准。

## 11.3 发生型臭氧传递标准校准（标定）有效期

校准（标定）有效期为 3 个月。有效期内，若出现以下情况需进行重新校准（标定）：

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

注：发生型臭氧传递标准量值波动较大，应尽可能加密其校准（标定）频次。

## 12 质量保证与质量控制

### 12.1 上级传递标准的校准

上级传递标准应能溯源至臭氧一级标准，且在校准有效期内。

### 12.2 开机预热与臭氧老化

校准操作开始前，传递标准需经开机预热至各项状态参数稳定<sup>注</sup>。开机预热完成后，需通入高浓度（ $\geq 400$  nmol/mol）臭氧对系统进行老化。

注：大部分商品化的传递标准经过最多 1h 充分预热后可达到稳定状态。

### 12.3 传递标准温度、气压传感器的校准

每年需要使用温度标准和气压标准对传递标准的温度和气压传感器进行校准，校准结果

应满足：温度传感器准确度 $\leq\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

压力传感器准确度 $\leq\pm 0.2\text{kPa}$ 。

流量传感器准确度合格标准参考 HJ/T 193-2005《环境空气质量自动监测规范》中附录 C 的相关要求。

#### 12.4 零气

校准前需保证零气质量符合附录 A 的要求，零气流量满足校准需求，相对湿度较高的地区或时段应加装除湿装置：

##### 12.4.1 排水

按照仪器说明书中规定的固定周期排出空压机积累的水分。

##### 12.4.2 涤除器的更换

按照零气发生器要求的固定周期更换涤除器以保证零气质量。

#### 12.5 流量检查

校准开始前，使用流量计对关键环节的气体流量进行测定，参考 9.1 和 9.4 的要求保证零气和臭氧样品空气的供应满足校准需求。

#### 12.6 质控比对

周期性比对工作标准与质控标准（或上级标准）的量值<sup>注1</sup>，如发现工作标准和质控标准之间量值存在较大偏差，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<sup>注2</sup>。

注 1：建议在工作标准外出工作前后与质控标准进行比对，以评估外出工作对工作标准量值的影响。

注 2：质控标准仅用来检查工作标准量值是否出现严重偏差，其与工作标准为同一级别的传递标准，不能使用其量值对工作标准进行校准。

## 附录 A

(资料性附录)

# 零气发生器与臭氧发生器的 QA/QC

## A.1 零气质量的合格标准

用于臭氧传递标准间校准的零气应符合如下标准:

- (1)  $\text{CO} < 0.025 \text{ ppm}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_3 < 0.5 \text{ nmol/mol}$ ，化合物  $< 0.02 \text{ ppm}$ ;
- (2) 零气压力稳定，气压大小符合臭氧发生器的要求，零气流量满足校准系统需求。

## A.2 零气质量的 QA/QC

### A.2.1 设备

超高纯零气(钢瓶气);待确认的零气发生系统;臭氧发生器;气体校准仪;高分辨率  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_3$  分析仪各一台。

### A.2.2 零气发生器中各类涤除器的检查

按照说明书的要求,按时检查、维护、更换零气发生器脱水装置(水气分离器、分子筛涤除器和变色硅胶涤除器)、氧化剂(高锰酸钾氧化铝)、吸附剂(碘化活性炭)等,保证零气发生器工作正常。

### A.2.3 气态污染物含量的检查

如条件允许,可定期对零气中各类气态污染物含量进行检查。以超高纯零气为零气,以零气发生系统发生的零气为样品空气,将其通入可溯源的高分辨率气态污染物分析仪中检测零气中气态污染物的含量。

## A.3 臭氧发生器稳定性的检查

臭氧发生器中发生高浓度的臭氧,通入  $\text{O}_3$  光度计中检测发生的臭氧浓度,气路连接参考 4.2。若光度计示值波动较大,可能为高浓度零气发生系统输出零气的压力不稳定或发生臭氧的紫外灯异常,需加装或更换气压调节装置,并对臭氧发生器紫外灯进行检查。

附录 B

(资料型附录)

臭氧传递标准间校准报告 (模板)

# 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：测量范围： nmol/mol

表 B.1 校准分析型传递标准用记录表格（模板）

被校准传递标准信息

型号：	出厂编号：	生产厂家：	量程：	级别：	斜率：	截距：	最近溯源时间：
本次校准前与一级标准量值的定量关系： $Y$ （一级标准臭氧浓度值，nmol/mol）=（ ） $\times X$ （传递标准示值，nmol/mol）+（ ）（nmol/mol）							

上级传递标准信息

型号：	出厂编号：	生产厂家：	量程：	级别：	最近溯源时间：
与一级标准量值的定量关系： $Y$ （一级标准臭氧浓度值，nmol/mol）=（ ） $\times X$ （传递标准示值，nmol/mol）+（ ）（nmol/mol）					

校准信息

多点校准		重复读值						均值	示值稳定性	
		1	2	3	4	5	6		SD	是否合格
浓度点 1： ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	一级标准									

浓度点 2: ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	一级标准									
浓度点 3: ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	一级标准									
浓度点 4: ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	一级标准									
浓度点 5: ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	一级标准									
浓度点 6: ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	一级标准									
校准曲线斜率:		校准曲线截距:			校准曲线相关系数:			本次校准是否合格:		
是否合格:		是否合格:			是否合格:					

校准结果

本次校准后与一级标准量值的定量关系: $Y$ (一级标准臭氧浓度值, nmol/mol) = ( ) $\times X$ (传递标准示值, nmol/mol) + ( ) (nmol/mol)					
校准地点:	温度:	气压:	相对湿度:	校准时间:	有效期至:

操作人:

校核人:

审核人:

日期:

日期:

日期:

表 B.2 校准发生型传递标准用记录表格（模板）

被校准传递标准信息

仪器型号:	出厂编号:	生产厂家:	发生流量:	量程:	级别:	最近溯源时间:
历史标定浓度	电压 1:	电压 2:	电压 3:	电压 4:	电压 5:	电压 6:
	已标定的输出浓度	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol
	本次校准前 1 轮浓度	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol
	本次校准前 2 轮浓度	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol	( ) nmol/mol

上级传递标准信息

仪器型号:	出厂编号:	生产厂家:	有效量程:	级别:	最近溯源时间:
与一级标准量值的定量关系: $Y$ (一级标准臭氧浓度值, nmol/mol) = ( ) $\times X$ (传递标准示值, nmol/mol) + ( ) (nmol/mol)					

校准信息

多点校准		重复读值						本轮均值	示值稳定性		臭氧发生误差			更新后的 标定浓度
		1	2	3	4	5	6		SD	是否合格	误差	相对误差	是否合格	
电压 1	上级标准示值													
	一级标准量值													
电压 2	上级标准示值													
	一级标准量值													
电压 3	上级标准示值													
	一级标准量值													
电压 4	上级标准示值													
	一级标准量值													

电压 5	上级标准示值													
	一级标准量值													
电压 6	上级标准示值													
	一级标准量值													

校准环境信息

校准地点:	温度:	气压:	相对湿度:	校准时间:	有效期至:
-------	-----	-----	-------	-------	-------

操作人:

校核人:

审核人:

日期:

日期:

日期: