

附件 5

《环境空气臭氧传递标准逐级校准技术规范 (征求意见稿)》编制说明

《环境空气臭氧传递标准逐级校准技术规范》

标准编制组

二〇二〇年六月

项目名称：《环境空气臭氧传递标准逐级校准技术规范》

项目统一编号：2017-22

项目承担单位：中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心、山东省环境信息与监控中心

编制组主要成员：师耀龙、吕怡兵、吴晓凤、李彦、景宽、周洁、焦夕钰、吴红敏、金萌

环境标准研究所技术负责人：曹宇、余若祯

生态环境监测司项目负责人：滕曼、楚宝临

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 制订的必要性.....	2
2.1 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.2 国内外研究与管理现状.....	3
3 国内外相关分析方法研究.....	4
3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	4
3.2 国内相关标准分析方法研究.....	6
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	7
4.1 标准制订的基本原则.....	8
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	8
4.3 标准制订的技术路线.....	8
5 主要技术内容说明.....	9
5.1 适用范围.....	9
5.2 规范性引用文件.....	9
5.3 术语和定义.....	9
5.4 方法原理.....	10
5.5 分析型传递标准校准流程.....	12
5.6 发生型传递标准校准（标定）流程.....	14
5.7 质量保证和质量控制情况检查.....	16
6 标准验证.....	16
7 参考文献.....	17
附 1 各类型设备前后两次校准（间隔 6 个月左右）校准曲线斜率截距变化.....	25
附 2 各类型设备校准曲线斜率、截距和相关系数.....	27

《环境空气臭氧传递标准逐级校准技术规范(征求意见稿)》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为规范环境空气臭氧量值溯源工作，2017年原环境保护部科技标准司发布《关于开展2017年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函[2017]413号），《环境空气臭氧自动监测二级校准技术规范》标准列入2017年标准制订项目，项目统一编号为2017-22，中国环境监测总站承担标准编制工作，合作单位为北京市生态环境监测中心和山东省环境信息与监控中心。2017年4月原环保部监测司与中国环境监测总站签订了项目任务合同书。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

中国环境监测总站于2016年6月，即成立了标准编制组。于2016年7月接到标准制修订任务后，召开了标准制修订工作启动会。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

在前期申报的过程中，编制组对方法进行了文献调研和初步研究。接到本标准编制任务后，标准编制组按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，根据标准制修订项目计划的要求，收集国内、外关于环境空气臭氧校准的研究现状、相关方法及其存在的问题，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，于2016年7月编制了标准草案和开题论证报告。

（3）标准验证

2017年10月，以此为基础的标准文本作为环境空气臭氧传递标准逐级校准作业指导书由监测司印发全国，国家环境空气监测网城市站6家运维公司（河北先河、河南鑫属、安徽蓝盾、武汉天虹、青岛吉美来、厦门隆力德）、2家现场检查公司（聚光和华测）均按照该标准文本为基础的臭氧逐级校准作业指导书开展逐级校准工作，各省级环境监测站也依据作业指导书开展了各省级环境空气监测网的臭氧逐级校准工作。通过总结相关运维公司、检查公司和省级环境监测站的验证工作，结果表明该标准科学可行，可有效规范臭氧逐级校准工作。

（4）专家研讨会

2017年11月14日，标准编制单位科技处组织召开了专家研讨会，对标准的研究进展和开题材料进行了审查。与会专家听取了标准编制组关于标准前期调研、技术路线和研究内容等的汇报，认为标准的开题报告和文本齐全，技术路线科学可行，研究内容合理，能满足环境空气臭氧量值溯源工作的需求。建议进一步确认实验室环境条件和供电条件等要求，补充相关依据；梳理并简化零气发生器的描述；简化对臭氧校准系统、相关仪器的描述，突出技术要求；优化修改发生型传递标准的校准记录表；进一步检查并修改文字和图表，注意重

复出现的内容；将标准名称改为“环境空气 臭氧传递标准间的逐级校准 紫外光度法”。会后标准编制组对照专家意见，对标准文本和开题报告进行了修改。

（5）开题论证会

2018年2月2日，原环境保护部环境监测司组织召开标准开题论证会，论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，认为标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整、格式较规范，制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足臭氧监测量值传递的要求，论证委员会通过该标准的开题论证，建议将标准题目改为《环境空气 臭氧传递标准的逐级校准 紫外光度法》；补充完善国内外相关标准情况及本标准与现有标准的关系，注意与《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》的一致性；进一步研究确定分析型传递标准的比对次数，量化质控标准与工作标准比对的合格标准，统一对零气和零气发生器进行表述，补充零气发生器不同模块的连接顺序示意图；规范标准文本中的文字描述。会后编制组根据专家意见，对标准文本进行了修改，编制形成《环境空气臭氧传递标准的逐级校准 紫外光度法》（征求意见稿）和《环境空气 臭氧传递标准的逐级校准 紫外光度法编制说明》。

（6）专家研讨会

2019年1月16日，标准编制单位科技处组织召开了专家研讨会，对标准的征求意见稿和编制说明进行了审查。经质询、讨论，认为标准编制组提供的材料齐全、内容较完整、格式较规范，制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足臭氧监测逐级量值溯源/传递的需求，建议：1）以本标准替代 HJ 818-2018 中关于臭氧逐级校准的内容；2）进一步明确与《环境空气臭氧一级校准技术规范》的关系，明确各级臭氧传递标准的定义与校准量程和浓度点；3）参照 HJ 565 进一步规范标准文字与文本格式。

（7）征求意见稿技术审查会

2020年3月26日，生态环境部生态环境监测司组织召开了征求意见稿技术审查会，对标准的征求意见稿和编制说明进行了审查。经质询、讨论，认为标准编制组提供的材料齐全、内容完整，制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足环境空气中臭氧监测逐级量值传递的需求。审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：1）建议标准名称修改为《环境空气臭氧传递标准逐级校准技术规范》，适用范围确定为校准紫外光度法的臭氧传递标准；2）完善系统组成与原理、仪器设备、技术要求等章节内容的文字描述；3）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 制订的必要性

2.1 相关环保标准和环保工作的需要

为进一步加强国家环境空气监测工作，原环境保护部和原国家质量监督检验检疫总局于2012年2月联合发布了新修订的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）^[1]，其中增设了 O₃ 8小时平均浓度限值，并于2016年1月1日起在全国范围内开始实施。为配套新修订的《环

境空气质量标准》，各地均已开展了环境空气臭氧自动监测工作。

中共中央办公厅、国务院办公厅联合印发的《关于深化环境监测改革提高环境监测数据质量的意见》（厅字〔2017〕35号）中明确要求“健全国家环境监测量值溯源体系”，陈吉宁部长在中国环境监测总站调研时，要求建立全国环境监测质控体系，设定统一标准、统一方法、统一程序，提高监测数据质量。不同于SO₂、NO₂、CO等气态污染物采用气体标准样品（钢瓶气）的方式进行量值溯源与传递，臭氧由于其自身的不稳定性，易发生分解，在量值溯源/传递和设备校准过程中均不使用钢瓶气，而是通过由臭氧发生器、分析仪构成的传递标准进行逐级的量值传递。一套统一、有效的臭氧量值逐级溯源/传递体系是环境空气臭氧自动监测质量控制工作的必要保障。

目前，由于我国在国家层面尚缺少一套科学、统一且适应我国O₃自动监测现状的臭氧量值传递体系，各省、市监测站及运维公司相关人员操作不同品牌、不同型号的臭氧传递标准开展各自负责区域的臭氧逐级校准工作，环境空气臭氧量值传递链在臭氧逐级校准环节的不确定度难以进行控制，不同地区、不同单位、不同时间臭氧监测数据的准确性，可比性和可溯源性难以保证。因此，尽快制订《环境空气臭氧传递标准逐级校准技术规范》，衔接《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》（HJ 1099-2020）和《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）之间的臭氧传递标准逐级校准环节，构成一条不间断的从现场臭氧分析仪至臭氧标准参考光度计（SRP）的量值溯源链，已成为臭氧监测量值溯源与质量控制工作的当务之急。

2.2 国内外研究与管理现状

（1）国内研究与管理现状

臭氧污染已经成为我国重要的大气环境污染物之一，随着城市化的加快，机动车数量的继续增长，我国地面臭氧污染问题将愈加突出。现有国内研究主要关注于臭氧的产生与危害，针对臭氧连续自动监测质量控制和现场核查方面鲜有研究。

近年来，我国夏季臭氧污染有加剧趋势，臭氧作为首要污染物备受重视，增加了开展臭氧自动监测量值传递工作的压力。在原环保部公益项目“国家环境监测网空气自动监测（PM_{2.5}；O₃）质量保证与质量控制技术研究示范”的支持下，中国环境监测总站依托国家环境保护环境监测质量控制重点实验室建立了国家环境空气监测网臭氧一级校准实验室，开展了环境空气臭氧自动监测质量控制关键技术、国家网臭氧自动监测量值传递技术等研究工作。通过环境空气臭氧自动监测一级校准工作，校准了包括49iPS、API T700/703/750、EC9811、Sabio 2030、MGC101P在内的共计100余台的臭氧传递标准，基本覆盖到了国内环境监测系统常用的各类臭氧传递标准。在积累校准数据同时，总站在臭氧传递标准校准用气路连接与改造、仪器端口通讯设置、数据汇总统计、制定校准合格标准等方面开展了大量基础研究工作，积累了丰富的经验，编制了《各类型臭氧传递标准光度计校准操作手册》和《环境空气臭氧一级校准技术规范（草稿）》，撰写了《美国环境空气臭氧量值传递的经验与启示》等论文著作。基于这些工作，总站已指导一些地方站工作人员进行臭氧逐级校准相关工作。

随着2016年国家环境监测网事权上收工作的推进，内部技术规定形式已经无法满足环

境臭氧自动量值传递工作的需要，2017年10月，在本标准文本的基础上，原环境保护部发布了《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书（试行）》，初步规范了国家电网运维公司、检查公司和各省级环境监测站开展的臭氧逐级校准工作，但仍迫切需要形成标准化的校准技术规范。

（2）其他国家研究与管理现状

美国国家标准与技术研究院（NIST）与美国环保署（USEPA）与1983年合作研制臭氧一级标准-臭氧标准参考光度计（SRP）。美国环保署经过长时期、大范围的对环境空气臭氧的连续自动监测，充分认识到环境空气臭氧量值逐级传递在臭氧自动监测中的重要性，在建立臭氧连续自动监测系统的运行与质控规范体系的同时，建立了一条以臭氧参考光度计（SRP）为源头的4级臭氧量值逐级传递体系，以保证环境空气臭氧监测数据的准确性、可比性和可溯源性。美国环保署要求各质控机构根据其实际工作需要建立至少由1台二级臭氧传递标准和多台三级臭氧传递标准或四级传递标准组成的臭氧量值传递体系，经过逐级校准的三级或四级传递标准对监测现场的臭氧分析仪进行现场校准^[2]。

为保证各机构环境空气臭氧二级及以下校准的进行，美国环保署在其《环境空气监测体系质量保证手册》（Quality assurance handbook for air pollution measurement systems, Volume II, 2008）^[3]与环境空气臭氧自动监测相关的联邦管理法规（40 CFR Part 50/53/58）的基础上专门为环境空气臭氧二级及以下校准出台了《传递标准校准手册》（Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone, EPA-454/B-13-004）^[7]以指导和规范各质控机构进行逐级的臭氧量值传递工作的进行。

英国自动城乡网（AURN）是英国的基本环境空气自动监测网，该监测网的臭氧标准可溯源至英国国家物理实验室（NPL）的SRP20。经SRP20校准过的臭氧传递标准每3个月校准一次监测现场的臭氧分析仪。

由此可见，美国、英国均制定了环境空气臭氧自动监测量值溯源与传递相关规定，对于我国的环境空气自动监测质量控制和质量监督规范的制定具有一定的借鉴意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

（1）美国环保署的臭氧逐级校准方法

美国环保署在其《环境空气监测体系质量保证手册》（Quality assurance handbook for air pollution measurement systems, Volume II, 2008, EPA-454/B-13-003）、环境空气臭氧自动监测相关的联邦管理法规（40 CFR Part 50/53/58）和《SRP标准操作手册》（Standard operating procedures for verification of EPA's Ozone standard reference photometer, EPA-454/B-13-002）的基础上专门为环境空气臭氧二级及以下校准出台了《传递标准校准手册》（Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone, EPA-454/B-13-004）。传递标准间进行初次验证时采用6×6比对（比对进行6日，每日比对一次，每次比对超过6个浓度点（包括零点）），最高浓度点应位于（90% ± 5%）×量程范围内，合格标准见表1，采用最近六日斜率与截距的平均值构建传递标准读值与SRP读值间的定量关系。

传递标准间的再验证需每 6 个月进行一次，或分别在工作周期的开始和结束后进行。再验证只比对 1 次（日），采用最新 1 次（日）比对和之前 5 次（日）的斜率和截距平均值构建新的定量关系（表 1）。

表 1 美国环境监测系统臭氧量值传递和溯源体系信息汇总

量值传递和溯源要求	周期	合格标准	相关规范/其他信息
研发中心 SRP			
与 NIST 的 SRP 进行比对验证	1 次/1 年	线性回归斜率位于 1.00 ± 0.01 范围内，截距 $\leq \pm 1 \text{ppb}$	EPA-454/B-13-002
区域中心 SRP			
与研发中心的 SRP 进行比对验证	1 次/1 年	线性回归斜率位于 1.00 ± 0.01 范围内，截距 $\leq \pm 1 \text{ppb}$	EPA-454/B-13-002
2 级臭氧传递标准			
与 SRP 的比对验证	1 次/1 年	线性回归斜率位于 1.00 ± 0.03 范围内，截距 $\leq \pm 3 \text{ppb}$	EPA-454/B-13-004
与 SRP 的 6×6 比对验证	仪器验收合格或调整后	每次比对循环的斜率与截距合格标准可放宽至 1.00 ± 0.04 和 $0.00 \pm 4.00 \text{ppb}$ 范围；6 日线性回归斜率的相对标准差 $\leq 3.7\%$ ，截距的标准差 $\leq 1.5 \text{ppb}$	EPA-454/B-13-004; EPA-454/B-13-002
加州环境保护局规定的验证 (verification)	1 次/1 年	线性回归斜率位于 1.00 ± 0.03 范围内，截距 $\leq \pm 3 \text{ppb}$ ，相关系数 > 0.9999	CA EPA-SOP5720
加州环境保护局规定的 6×6 检定 (certification)	仪器验收合格或调整后	每日线性回归斜率位于 1.00 ± 0.05 范围内，截距 $\leq \pm 1\% \times \text{量程}$ ，相关系数 > 0.9999 ，与上日斜率漂移小于 1%；6 日斜率相对标准偏差 $\leq 1.5\%$ ，截距的标准偏差 $\leq 0.5\% \times \text{量程}$ ，截距的平均值 $\leq 3 \text{ppb}$	CA EPA-SOP5720
加州环境保护局规定的再检定	1 次/6 个月	同上，6 日改为最近 6 日	CA EPA-SOP5720
3 级以下臭氧传递标准			
与上级传递标准的 6×6 比对验证	仪器验收合格或调整后	6 日线性回归斜率的相对标准差 $\leq 3.7\%$ ，截距的标准差 $\leq 1.5 \text{ppb}$	EPA-454/B-13-004
与上级传递标准的再验证	1 次/6 个月	斜率需位于之前 6 次（日）比对斜率平均值 $\times (1.00 \pm 0.05)$ 范围内，最近 6 日斜率的相对标准差 $\leq 3.7\%$ ，截距的标准差 $\leq 1.5 \text{ppb}$	EPA-454/B-13-004
现场臭氧分析仪			

续表

量值传递和溯源要求	周期	合格标准	相关规范/其他信息
单点质控检查	1次/2周	相对偏差 $\leq\pm 7\%$ 年精确度：变异系数（CV）的90%置信上限 $\leq 7\%$ ； 年准确度：偏差（bias）的95%置信上限 $\leq 7\%$	40 CFR Part 58 App A
零点检查/校准（非自动校准）	1次/2周	零点漂移 $\leq\pm 5.0\text{ppb}$	EPA-QA Handbook Volume 2 Section 12.3 (6/3/2014)
量值传递和溯源要求	周期	合格标准	相关规范/其他信息
零点检查/校准（自动校准）	1次/24h	零点漂移 $\leq\pm 3.0\text{ppb}$	EPA-QA Handbook Volume 2 Section 12.3 (6/3/2014)
跨度点检查/校准	1次/2周	跨度点漂移 $\leq\pm 7\%$	EPA-QA Handbook Volume 2 Section 12.3
年度多点审核	1次/1年； 25%的站点 1次/1季度	1级和2级区间：偏差 $\leq\pm 1.5\text{ppb}$ 或 $\pm 15\%$ ； 3级-10级区间 $\leq\pm 15\%$	40 CFR Part 58 App A Sec 3.2.2
联邦审查（NPAP）	20%的参与审核站点 1次/1年	1级和2级区间：偏差 $\leq\pm 1.5\text{ppb}$ ；其他区间相对偏差 $\leq\pm 10\%$	1) 40 CFR Part 58 App A Sec 2.4; 2) NPAP QAPP/SOP; 3) NPAP adequacy requirements

（2）与本技术规范的关系

本规范的制定过程中参考美国环保署臭氧量值传递的部分内容。将结合量值传递的浓度点设置、循环设置与合格标准要求，在我国臭氧校准工作实际能力、现实需求和结果统计的基础上，确定我国臭氧逐级校准工作的合格判定标准。

3.2 国内相关标准分析方法研究

（1）国内相关的标准规范

编制组查阅了国内关于环境空气臭氧自动监测质量控制与量值溯源/传递的相关标准规范，见表2。

原国家环境保护总局发布的《环境空气质量自动监测技术规范》（HJ/T 193-2005）中规定了臭氧自动监测进行量值传递的周期、方法等内容。但迄今我国尚未出台环境空气臭氧自动测量值传递相关的技术规范，各级监测站开展臭氧量值传递工作时缺乏相关指导。原国家环境保护部发布的《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》中有专门的章节明确对发生器与分析仪类型的传递标准的校准，但较为简单。而原国家质量监督检验检疫总局发布《臭氧气体分析仪检定规程》（JJG 1077-2012）仅对零跨检查、重复性和响应时间做出了相关规定，并不适用于各级臭氧传递标准的校准工作。

生态环境部目前已发布的《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》(HJ 1099-2020),主要针对臭氧量值传递体系“源头”臭氧标准参考光度计(SRP)和臭氧一级校准的相关技术规范研究。已发布的《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)规定了使用臭氧传递标准对现场分析仪校准的方法和周期等内容。

表2 国内环境空气臭氧自动监测质量控制和量值溯源相关标准规范

标准编号	标准名称	与臭氧自动监测量值传递相关内容
HJ/T 193-2005	环境空气质量自动监测技术规范	环境空气 O ₃ 连续监测系统的组成、安装、调试、试运行和验收的技术要求。与臭氧量值溯源相关内容: 1) 使用臭氧发生器对现场分析仪的校准方法; 2) 臭氧发生器标准传递的周期和传递单位。
HJ 193-2013	环境空气气态污染物(SO ₂ 、NO ₂ 、O ₃ 、CO)连续自动监测系统安装验收技术规范	环境空气 O ₃ 连续监测系统的组成、安装、调试、试运行和验收的技术要求。
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	环境空气 O ₃ 连续监测系统的组成、技术要求、性能指标和检测方法。
HJ 590-2010	环境空气 臭氧的测定 紫外光度法	规范紫外光度法的基本原理和仪器组成。提到了传递标准的校准, 但较为简单。
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与质控技术规范	环境空气 O ₃ 连续监测系统的运行维护和管理、监测过程中的质量保证和质量控制要求。规定了使用臭氧传递标准校准现场分析仪的相关要求。附录 A 中规定了校准工作标准的方法与合格标准
HJ 1099-2020	环境空气臭氧监测一级校准技术规范	主要规定使用臭氧参考光度计等一级标准校准臭氧二级传递标准的技术方法
JJG 1077-2012	臭氧气体分析仪检定规程	计量部门出台的臭氧气体分析仪的检定规程, 其对分析仪准确性要求较低, 在环境监测领域难以应用。

(2) 与本技术规范的关系

《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)附录 A 中对校准工作标准做出了规定, 与本标准中内容存在重叠, 臭氧传递标准的逐级校准应由本标准对其进行替代。本标准主要用于衔接《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》(HJ 1099-2020)和《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)之间的臭氧传递标准逐级校准环节, 构成一条不间断的从现场臭氧分析仪至臭氧标准参考光度计(SRP)的量值溯源链。本标准编制过程中, 编制组与《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统运行与质控技术规范》和《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》编制组进行了充分交流、研讨, 保证各技术细节科学合理, 标准规范间良好衔接, 使规范具有可操作性和时效性。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

1、既参考国外最新技术，又考虑国内监测机构现有环境空气臭氧量值溯源能力的实际情况和臭氧发生、分析仪器的水平，确保标准编制的科学性、先进性、可行性和可操作性。

2、满足国家环境空气臭氧量值溯源/传递的要求。

3、依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)开展标准研究工作。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

《环境空气 臭氧传递标准的逐级校准 紫外光度法》标准适用于臭氧传递标准间的逐级校准工作。

本标准的主要技术内容包含以下五个方面：

1、规范仪器：明确环境空气臭氧自动监测逐级校准中使用的上级传递标准和下级传递标准的性能指标要求。

2、兼容不同原理：充分考虑发生器类型传递标准、光度计类型传递标准和光度计+发生器类型传递标准在逐级校准工作中的应用，使本标准适用于我国环境空气臭氧自动监测领域内使用的各类型臭氧传递标准。

3、规范操作：明确环境空气臭氧自动监测逐级校准过程中多浓度点比对的浓度点数量、浓度选择、同一浓度点读数次数、校准有效时间等操作规程及其合格标准。

4、规范数据统计与评价：明确多浓度点比对中建立线性回归的算法、多浓度点比对的合格标准、下级传递标准与臭氧标准浓度定量关系的计算方法等。

4.3 标准制订的技术路线

标准制修订严格按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》和《环境保护标准编制出版技术指南》等要求开展，如图1。

(1) 调研国内外相关技术规范，调研我国臭氧自动监测现存问题，汇总各地臭氧传递标准类型、特点；

(2) 明确标准的适用范围、方法原理、试剂与材料、仪器和设备等，进行实验方案设计和仪器准备；

(3) 开展传递实验，通过汇总数据与统计分析，确定仪器与设备要求、现场比对操作规程、结果评价方法，制定科学、合理、可行的技术规范；

(4) 选择代表性的省级环境监测站或运维公司，开展不同地域、不同类型仪器的传递研究，收集数据，进行统计分析，验证规范中气路连接、校准浓度点选择与合格标准的合理性与可行性；

(5) 编制规范的征求意见稿和编制说明，提交管理部门。

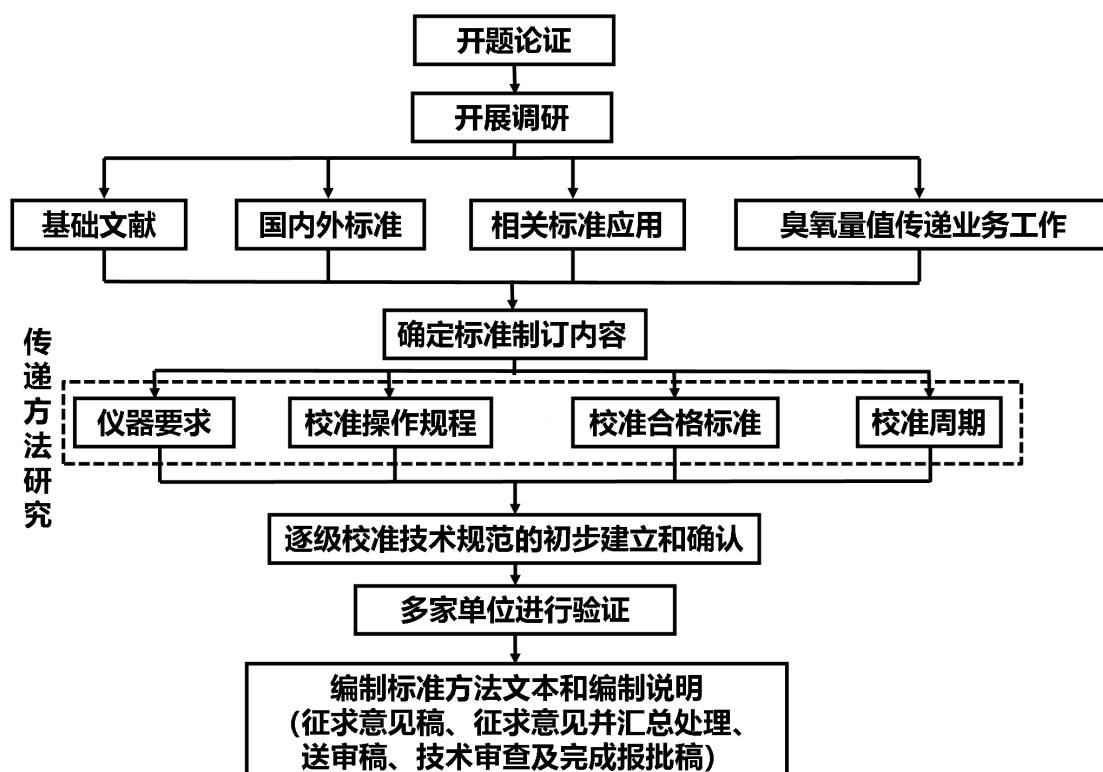


图 1 技术路线图

5 主要技术内容说明

5.1 适用范围

本标准规定了采用臭氧传递标准校准下级臭氧传递标准的操作规程。

本标准适用于校准环境空气紫外光度法原理的臭氧传递标准。

采用校准合格的臭氧传递标准校准下级臭氧传递标准时，适用范围为 1 nmol/mol~500 nmol/mol。

5.2 规范性引用文件

本文件引用的文件有 2 个。零气的质量要求等引用了《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)的要求。对臭氧传递标准的定义等引用了《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》(HJ 1099)。

5.3 术语和定义

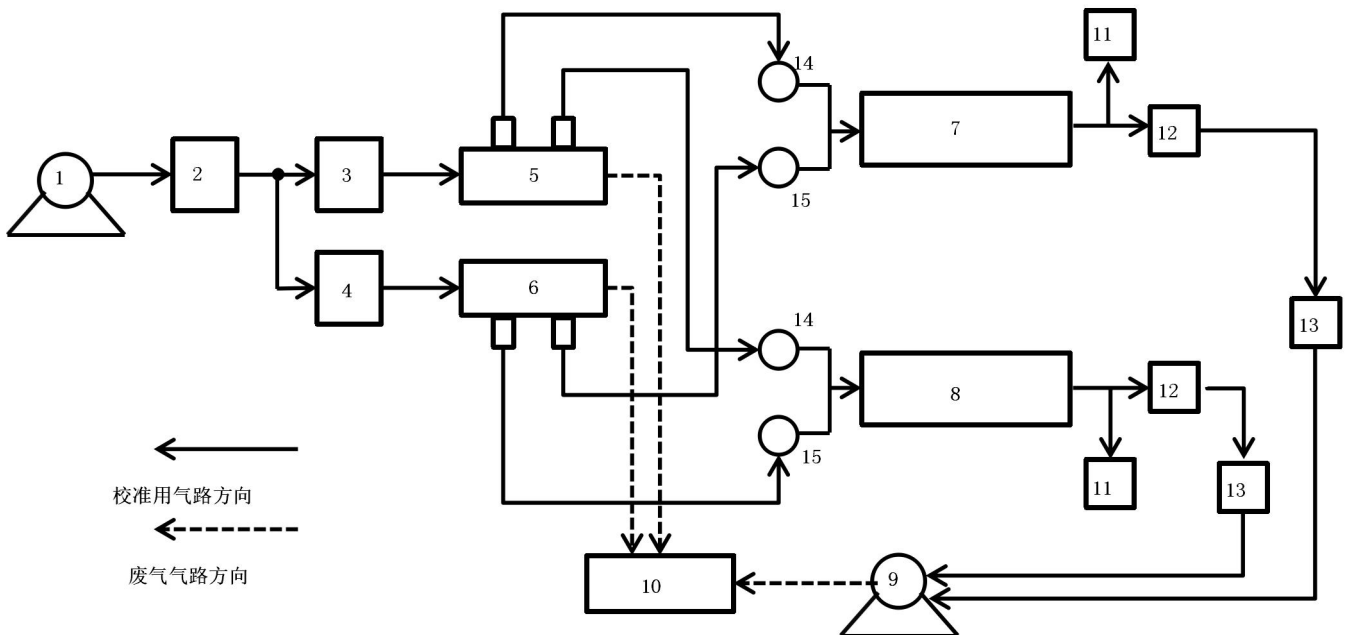
本规定术语和定义中，对臭氧传递标准、发生型传递标准、分析型传递标准、臭氧量值逐级传递、二级传递标准、三级传递标准、四级传递标准、工作标准、质控标准、零气、参比状态进行了定义。其中臭氧传递标准的定义参考了《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》(HJ 1099-2020)。

5.4 方法原理

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。

5.4.1 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。



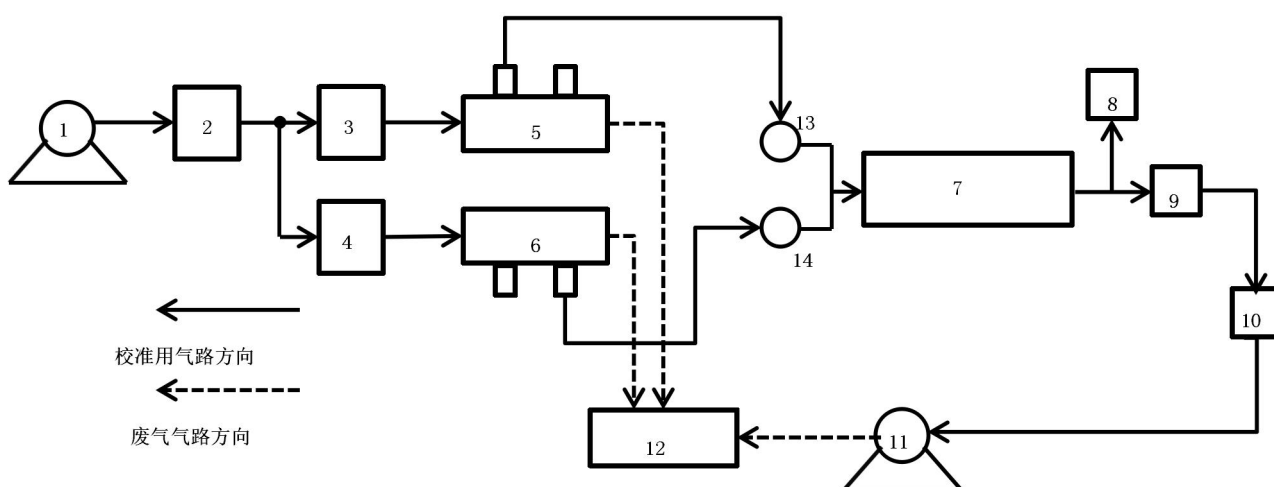
1. 空压机；2. 零气发生器；3. 臭氧发生器；4. 流量控制装置；5. 样品空气输出多支管；6. 零气输出多支管；7. 上级传递标准 A 光度计；8. 被校准传递标准 B 光度计；9. 采样泵；10. 排气管路；11. 压力、温度传感器；12. 流量传感器；13. 流量控制器；14. 样品空气电磁阀；15. 零气电磁阀

图 2 校准分析型传递标准的气路连接示意图

5.4.2 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_{spp} ，对待校准传递标准 B 进行校准。



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

图 3 校准发生型传递标准的气路连接示意图

5.4.3 零气发生单元

零气发生单元主要由以下部分构成。典型的零气发生单元见图 4。

5.4.3.1 空气压缩机

简称空压机，为校准提供足够流量的气流。

5.4.3.2 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、分子筛除器和变色硅胶除器组成，结构见图 4。气候干燥的地区可不加装脱水装置，建议实验室空气相对湿度 $>50\%RH$ 的地区和时段可加装脱水装置。

5.4.3.3 零气发生单元器

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。

- (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。

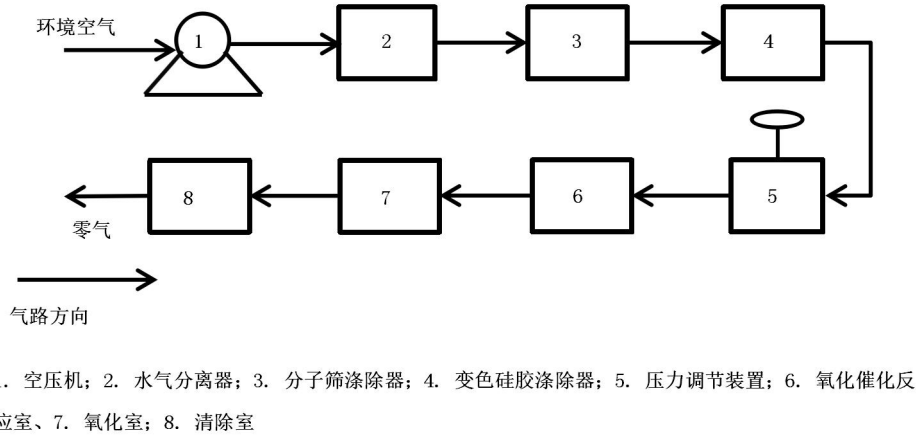


图4 典型的零气发生系统示意图

5.5 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5。

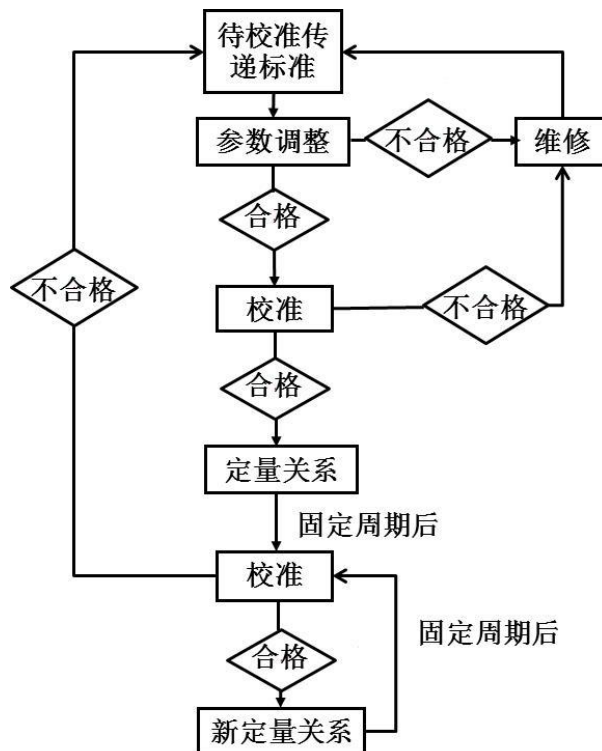


图5 分析型传递标准的校准流程示意图

在开展校准前应进行参数调整，通过零跨检查/校准保障待校准传递标准与上级传递校准量值较为接近。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动，需重新对仪器进行校准。

(1) 校准由至少1循环有效比对构成。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。验证数据（附件 1）表明现用主流的臭氧传递标准 API-T703/700 和 Thermo-49iPS 设备的期间稳定性很好，仪器在使用 6 个月后，仪器斜率漂移一般不超过 0.01（或跨度漂移不超过 1%），截距漂移一般不超过 2 nmol/mol。鉴于仪器期间稳定性较好，校准可仅进行 1 循环。

(2) 每循环比对至少包含 6 个浓度点，最低浓度点为 0 nmol/mol，最高浓度点为 400~450 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。该要求参考美国环保署《传递标准校准手册》（Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone, EPA-454/B-13-004）的要求。

(3) 在进行每个浓度点的读数前，需稳定 5~20 分钟，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 0.5~2 分钟，各台传递标准需同时读数。该要求参考美国环保署《传递标准校准手册》（Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone, EPA-454/B-13-004）的要求。

(4) 在同一循环的比对中，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 （式（1））。重复读数要求参考美国环保署《传递标准校准手册》（Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone, EPA-454/B-13-004）的要求。

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

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 （式（2））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。稳定性指标参考美国环保署《SRP 标准操作手册》（Standard operating procedures for verification of EPA's Ozone standard reference photometer, EPA-454/B-13-002）和《HJ 1099 环境空气臭氧监测一级校准技术规范》中对传递标准示值稳定性的要求。

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

(5) 该循环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（4）中示值稳定性的要求，通过最小二乘法建立该循环被校准传递标准 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 在该循环（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 $r > 0.999$ ；

$0.97 \leq \text{斜率 } a \leq 1.03$;

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

校准曲线合格标准参考美国环保署《传递标准校准手册》(Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone, EPA-454/B-13-004)的要求。

(6) 传递标准示值与一级标准量值的量值关系

若校准曲线的符合要求, 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)。

(7) 校准的有效期

校准有效期为 6 个月, 校准完成 6 个月之内, 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。

校准有效期和需要重新开展校准的情况参考美国环保署《传递标准校准手册》(Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone, EPA-454/B-13-004)的要求。

5.6 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图 3。

5.6.1 初次校准(标定)

(1) 校准(标定)流程

①每循环标定之前, 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 5~20 分钟, 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 0.5~2 分钟。

(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性评价方法与合格标准同分析型传递标准。

(3) 不同循环臭氧发生浓度重复性评价

标定流程需重复进行 3 循环, 每轮结束后应关机等待仪器冷却后再开机进行下一循环标定。各循环输出浓度点示值的稳定性均应满足要求。根据式(3)、(4)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} :

$$E_{ij} = C_{ij} - \bar{C}_i \quad (3)$$

$$RE_{ij} = \frac{E_{ij}}{C_i} \times 100\% \quad (4)$$

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), \overline{C}_i 为 i 浓度点 3 循环的平均浓度, 计算方法参考式 (5):

$$\overline{C}_i = \frac{\sum_{j=1}^3 C_{ij}}{3} \quad (5)$$

各循环中, 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:

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

臭氧发生浓度偏差 E_{ij} 或相对偏差 RE_{ij} 合格标准参考《HJ XXX 环境空气臭氧监测一级校准技术规范》中臭氧发生稳定性 (2%) 与《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) 中臭氧发生浓度误差 (2%) 的要求。

(4) 实际输出浓度

如各循环各浓度点臭氧发生浓度偏差满足需求, 则将平均值 \overline{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。

5.6.2 再校准 (标定)

(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。再标定只进行一循环, 流程同 5.6.1, 各浓度点示值的稳定评价方法与合格标准同初校准。

(2) 不同循环臭氧发生浓度重复性评价

若稳定性合格, 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 ($\overline{C}_{i \text{ 旧}}$) 的误差与相对误差 (式 (3)、(4)), 合格标准与初校准相同。

(3) 实际输出浓度

若重复性合格, 计算 i 浓度点最新一循环与最近两循环的臭氧输出浓度的平均值 ($\overline{C}_{i \text{ 新}}$, 式 (5)), 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。

(4) 再校准 (标定) 不合格

若新一循环稳定性或重复性不合格。则对仪器性能进行检修后重新进行初次校准 (标定), 并对其校准的现场臭氧分析仪重新进行零跨检查/校准。

5.6.3 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。

校准 (标定) 有效期和需要开展重新校准的情况参考美国环保署《传递标准校准手册》(Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone, EPA-454/B-13-004) 的要求。

5.7 质量保证和质量控制情况检查

5.7.1 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。
该项要求为保障臭氧量值溯源链的完整不间断。

5.7.2 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。开机预热完成后，需通入高浓度（ ≥ 400 nmol/mol）臭氧对系统进行老化。

通过老化降低系统误差。

5.7.3 传递标准温度、气压传感器的校准

每年需要使用可溯源至国家计量基/标准的温度和气压计量标准器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 $\leq 10\%$ 或符合仪器说明书要求。

参考《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》（HJ 818-2018）中对分析仪的相关要求。

5.7.4 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，保证零气和臭氧样品空气的供应满足校准需求。

如流量不足，可能导致光度计吸入环境空气，影响校准结果。

5.7.5 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，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。质控标准与工作标准比对的合格标准推荐为两者回溯至一级臭氧标准浓度后通过最小二乘法建立的回归曲线（质控标准为 X，工作标准为 Y）斜率在 1 ± 0.03 范围内，截距在 $0 \pm 3\text{nmol/mol}$ 范围内，相关系数大于 0.999。

斜率和截距合格标准参考《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》中的相关要求；相关系数与逐级校准合格要求一致。

6 标准验证

2017~2018 年，国家网运维单位、检查单位和各省级环境监测站采用本标准中规定的方法，在全国范围内开展了臭氧传递标准的逐级校准工作，累计开展超过 189 余台次传递标准的逐级校准工作，编制组汇总了部分运维单位和检查单位的逐级校准结果作为验证数据。

附件 1 中的验证结果表明，常用的商品化臭氧传递标准（T703/700、49iPS）臭氧光度计量值复现性较好，在使用 6 个月后，仪器斜率漂移一般不超过 0.01（或跨度漂移不超过 1%），截距漂移一般不超过 2nmol/mol，因此，校准可仅进行 1 循环的多点比对。

附件 2 中的结果表明，本标准规定臭氧传递标准的逐级校准方法简便可行；校准系统设置与校准要求设置合理；统计计算方法与合格标准科学可行。统计了 189 台次臭氧传递标准的逐级校准结果，校准曲线斜率范围在 0.984~1.018 范围内，截距在 -2.2 nmol/mol~1.3 nmol/mol 范围内，相关系数均大于 0.9999。

7 参考文献

- [1] 环境保护部. 环境空气质量标准：GB 3095-2012 [S]. 北京，中国环境科学出版社，2012：2-29.环境空气质量标准.

附录 A

(资料型附录)

臭氧传递标准间校准记录表格 (模板)

表 A.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:	仪器内置斜率:	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									

续表

	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 A. 2 初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:		紫外灯温度:		级别:		最近溯源时间:		
各浓度点信息		功率 1	功率 2		功率 3		功率 4		功率 5		功率 6			
	第一循环输出浓度	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol		
	第二循环输出浓度	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol		
	第三循环输出浓度	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() nmol/mol	() 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)														
第一循环校准信息														
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	偏差	相对偏差	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													
第二循环校准信息														

续表

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	偏差	相对偏差	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													
第三循环校准信息														
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	偏差	相对偏差	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													

续表

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:						

表 A.3 再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：		紫外灯温度：		级别：		最近溯源时间：			
各浓度点信息		功率 1		功率 2		功率 3		功率 4		功率 5		功率 6			
		本循环输出浓度		() nmol/mol		() nmol/mol		() nmol/mol		() nmol/mol		() nmol/mol		() nmol/mol	
		前一次循环输出浓度		() nmol/mol		() nmol/mol		() nmol/mol		() nmol/mol		() nmol/mol		() nmol/mol	
		前二次循环输出浓度		() nmol/mol		() 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）															
本循环校准信息															
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	偏差	相对偏差	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														

续表

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:						

附 1:

各类型设备前后两次校准（间隔 6 个月左右）校准曲线斜率截距变化

验证机构	仪器型号	2018 年上 半年校准曲 线斜率	2018 年上半 年校准曲线 截距	2018 年下半 年校准曲线 斜率	2018 年下 半年校准 曲线截距	斜率偏差	截距偏差
青岛吉美来	703E	0.999	-0.13	0.998	0.25	-0.001	0.38
青岛吉美来	T703	0.999	-0.92	0.999	0.15	0.000	1.07
青岛吉美来	T703	1.002	0.20	1.000	0.09	-0.002	-0.11
青岛吉美来	T703	0.999	0.04	0.998	-0.04	-0.001	-0.08
青岛吉美来	T703	1.001	0.23	1.002	0.18	0.001	-0.05
青岛吉美来	T703	0.997	0.74	1.000	-0.06	0.003	-0.80
青岛吉美来	T703	1.005	-1.73	0.998	-0.40	-0.007	1.33
青岛吉美来	T703	0.997	0.97	1.000	-0.05	0.003	-1.02
青岛吉美来	T703	0.998	0.00	1.001	0.41	0.003	0.41
青岛吉美来	T703	0.999	0.73	0.994	0.25	-0.005	-0.48
青岛吉美来	T703	1.001	-0.83	1.001	-0.25	0.000	0.58
青岛吉美来	T703	1.003	0.40	1.000	-0.06	-0.003	-0.46
青岛吉美来	T703	0.999	0.69	1.000	0.31	0.001	-0.38
青岛吉美来	T703	0.998	0.74	1.001	-0.08	0.003	-0.82
青岛吉美来	49iPS	0.998	0.62	0.999	0.24	0.001	-0.38
武汉天虹	TH-2003H	1.0001	0.0086	0.9991	0.1618	-0.0010	0.1532
武汉天虹	TH-2003H	0.9986	0.2299	0.9983	0.2357	-0.0003	0.0058
武汉天虹	TH-2003H	1.0001	0.3198	0.9978	0.2111	-0.0023	-0.1087
武汉天虹	49i	0.9992	0.2042	1.0015	-0.4679	0.0023	-0.6721
武汉天虹	T400	0.9988	0.8527	0.9930	2.0740	-0.0058	1.2213
武汉天虹	49i	0.9950	0.3470	1.0080	-0.6390	0.0130	-0.9860
武汉天虹	T400	0.9946	0.6026	0.9970	0.6090	0.0024	0.0064
武汉天虹	49i	0.9970	0.5980	1.0023	0.5475	0.0053	-0.0505

6 个月后传递标准跨度漂移

验证机构	仪器型号	6 个月后跨度漂移 (nmol/mol)
河南鑫属	49iPS	7
河南鑫属	49iPS	2
河南鑫属	49iPS	3
河南鑫属	49iPS	4
河南鑫属	49iPS	4
河南鑫属	49iPS	4
河南鑫属	49iPS	2
河南鑫属	49iPS	2
河南鑫属	49iPS	2
河南鑫属	49iPS	1
河南鑫属	49iPS	-2
河南鑫属	49iPS	3
河南鑫属	49iPS	2
河南鑫属	49iPS	4
河南鑫属	49iPS	2

附 2:

各类型设备校准曲线斜率、截距和相关系数

验证机构	型号	斜率	截距 (nmol/mol)	相关系数
河北先河	49iPS	1.0097	-0.3468	0.999994
河北先河	49iPS	1.0102	-0.0142	0.999989
河北先河	49iPS	1.0005	-0.1632	0.999996
河北先河	49iPS	0.9996	0.2089	0.999995
河北先河	49iPS	0.9997	0.2362	0.999990
河北先河	T700	1.0056	-1.5130	0.999990
河北先河	T700	1.0007	-0.1402	0.999996
河北先河	T700	1.0024	-0.4353	0.999989
河北先河	T700	1.0005	-0.2400	0.999997
河北先河	T700	0.9977	-0.3342	0.999996
河北先河	T700	1.0004	-0.3758	0.999992
河北先河	T700	1.0012	-0.6775	0.999995
河北先河	T700	0.9977	-0.9519	0.999996
河北先河	T700	1.0027	-0.8368	0.999986
河北先河	T700	0.9987	-0.1917	0.999998
河北先河	T700	0.9969	0.1281	0.999994
河北先河	T700	1.0053	-0.1427	0.999990
河北先河	T700	1.0070	-0.2831	0.999984
河北先河	T700	1.0081	0.3659	0.999995
河北先河	T700	1.0087	-0.1768	0.999984
河北先河	T700	1.0065	0.4139	0.999994
河北先河	T700	1.0176	-1.2365	0.999988
河北先河	T700	1.0089	-0.8247	0.999992
河北先河	T700	1.0003	-0.2830	0.999997
河北先河	T700	1.0010	-0.3380	0.999993
河北先河	T700	1.0008	-0.6468	0.999995
河北先河	T700	1.0003	-0.3942	0.999990
河北先河	T700	1.0012	-0.0538	0.999992
河北先河	T700	1.0031	-0.8176	0.999993
河北先河	T700	1.0024	-0.5404	0.999990
河北先河	T700	1.0048	-0.9580	0.999971
河北先河	T700	1.0034	-0.4222	0.999992
河北先河	T700	1.0008	-0.6468	0.999984
河北先河	T700	1.0017	-0.6398	0.999992
河北先河	T700	1.0038	-0.3848	0.999996
河北先河	T700	1.0052	-0.4082	0.999988
河北先河	T700	1.0006	-0.2210	0.999993
河北先河	T700	1.0089	-1.0238	0.999966

续表

验证机构	型号	斜率	截距 (nmol/mol)	相关系数
河北先河	T700	1.0022	0.2865	0.999997
河北先河	T700	1.0025	-0.3860	0.999990
河北先河	T700	1.0055	0.0981	0.999998
河北先河	T700	1.0013	0.0459	0.999990
河北先河	T703	0.9977	-0.4447	0.999996
河北先河	T703	0.9986	-0.8394	0.999995
河北先河	T703	1.0006	-0.6280	0.999995
河北先河	T703	1.0025	-0.2376	0.999984
河北先河	T703	1.0039	-0.4834	0.999995
河北先河	T703	1.0012	-0.5661	0.999993
河北先河	T703	1.0077	-0.1159	0.999997
河北先河	T703	1.0103	-0.7370	0.999989
河北先河	T703	1.0047	-0.2668	0.999997
河北先河	T703	1.0004	-0.4620	0.999995
河北先河	T703	1.0004	-0.7274	0.999988
河北先河	T703	1.0020	-0.5778	0.999988
河北先河	T703	1.0010	0.3287	0.999988
河北先河	T703	1.0003	-0.3942	0.999990
河北先河	T703	1.0007	-0.4678	0.999995
河北先河	T703	1.0036	-0.2492	0.999990
河北先河	T703	1.0021	-0.4394	0.999992
河北先河	T703	1.0021	-0.5641	0.999987
河北先河	T703	1.0038	-0.8725	0.999978
河北先河	T703	1.0016	-0.8362	0.999984
河北先河	T703	1.0037	-0.7145	0.999988
河北先河	T703	1.0015	-0.5807	0.999992
河北先河	T703	1.0034	-0.6500	0.999994
河北先河	T703	1.0027	-0.3673	0.999993
河北先河	T703	1.0030	-1.0435	0.999993
河北先河	T703	1.0029	-0.5029	0.999994
河北先河	T703	1.0013	-0.4902	0.999995
河北先河	T703	1.0046	-0.0200	0.999998
河北先河	T703	1.0026	-0.2316	0.999987
河北先河	T703	1.0043	-0.2008	0.999997
河北先河	T703	1.0130	-0.2037	0.999998
河北先河	T750	1.0046	-1.1620	0.999987
河北先河	T750	1.0060	-0.0001	0.999997
河北先河	T750	1.0041	-1.1684	0.999984
河北先河	T750	1.0029	0.0959	0.999993
河北先河	T750	1.0006	0.2796	0.999987
河北先河	XHCAL2000	1.0033	-0.5767	0.999991

续表

验证机构	型号	斜率	截距 (nmol/mol)	相关系数
安徽蓝盾	49iPS	1.0063	-2.0566	/
安徽蓝盾	49iPS	1.0010	-0.7850	/
安徽蓝盾	49iPS	1.0015	-0.0868	/
安徽蓝盾	T700	1.0070	0.8550	/
安徽蓝盾	T700	1.0042	-0.6826	/
安徽蓝盾	T700	1.0048	-0.6225	/
安徽蓝盾	T700	0.9896	-2.2628	/
安徽蓝盾	T700	0.9874	0.9315	/
安徽蓝盾	T703	0.9840	0.9780	/
安徽蓝盾	T703	1.0044	-0.4149	/
安徽蓝盾	T703	1.0005	0.4382	/
安徽蓝盾	T703	0.9904	0.3708	/
安徽蓝盾	T703	0.9999	-1.1186	/
安徽蓝盾	T703	0.9980	-0.1079	/
安徽蓝盾	T703	0.9907	-1.4956	/
安徽蓝盾	T703	0.9933	0.8241	/
安徽蓝盾	T750	1.0010	-1.1470	/
安徽蓝盾	T750	0.9957	1.1555	/
安徽蓝盾	T750	0.9934	0.6979	/
安徽蓝盾	T750	0.9920	0.7396	/
安徽蓝盾	T750	0.9981	-0.1102	/
安徽蓝盾	T750	1.0010	0.0471	/
厦门隆力德	T703	0.9910	-0.0083	/
厦门隆力德	T703	0.9996	0.2221	/
厦门隆力德	T703	0.9985	1.3457	/
厦门隆力德	T703	0.9981	0.0482	/
厦门隆力德	49iPS	0.9949	0.2275	/
厦门隆力德	T703	0.9963	0.1933	/
厦门隆力德	T703	0.9970	0.1220	/
厦门隆力德	49iPS	1.0011	-0.0901	/
厦门隆力德	T703	0.9941	0.4138	/
厦门隆力德	T703	0.9987	0.3344	/
厦门隆力德	T703	0.9982	-0.9993	/
厦门隆力德	T703	1.0021	-1.6200	/
厦门隆力德	T703	1.0005	-0.9945	/
厦门隆力德	T703	0.9998	-1.3787	/
厦门隆力德	T703	0.9992	-0.1867	/
厦门隆力德	T703	0.9997	0.7831	/
厦门隆力德	T703	1.0005	-0.9945	/
河南鑫属	49iPS	0.9971	-0.0377	/
河南鑫属	49iPS	1.0032	-0.8179	/

续表

验证机构	型号	斜率	截距 (nmol/mol)	相关系数
河南鑫属	49iPS	1.0053	-0.2163	/
河南鑫属	49iPS	1.0001	0.1045	/
河南鑫属	49iPS	1.0023	-0.4210	/
河南鑫属	49iPS	0.9999	-1.2586	/
河南鑫属	49iPS	1.0025	-0.4946	/
河南鑫属	49iPS	1.0016	-0.4419	/
河南鑫属	49iPS	1.0007	-0.4788	/
河南鑫属	49iPS	0.9996	-0.0567	/
河南鑫属	49iPS	1.0000	-0.0235	/
河南鑫属	49iPS	1.0003	-0.3338	/
河南鑫属	49iPS	1.0031	-1.7256	/
河南鑫属	49iPS	0.9995	-0.4345	/
河南鑫属	49iPS	1.0038	-1.2319	/
河南鑫属	49iPS	1.0031	-0.7332	/
河南鑫属	49iPS	1.0018	-0.5077	/
河南鑫属	49iPS	1.0041	-1.2584	/
河南鑫属	49iPS	1.0047	-1.2410	/
河南鑫属	49iPS	0.9995	-1.1280	/
青岛吉美来	703E	0.9990	-0.1300	/
青岛吉美来	T703	0.9990	-0.9200	/
青岛吉美来	T703	1.0020	0.2000	/
青岛吉美来	T703	0.9990	0.0400	/
青岛吉美来	T703	1.0010	0.2300	/
青岛吉美来	T703	0.9970	0.7400	/
青岛吉美来	T703	1.0050	-1.7300	/
青岛吉美来	T703	0.9970	0.9700	/
青岛吉美来	T703	0.9980	0.0000	/
青岛吉美来	T703	0.9990	0.7300	/
青岛吉美来	T703	1.001	-0.83	/
青岛吉美来	T703	1.0030	0.4000	/
青岛吉美来	T703	0.9990	0.6900	/
青岛吉美来	T703	0.9980	0.7400	/
青岛吉美来	49iPS	0.9980	0.6200	/
武汉天虹	49i	0.9991	0.1541	/
武汉天虹	49i	0.9967	0.4333	/
武汉天虹	T400	0.9996	0.1768	/
武汉天虹	TH-2003H	1.0001	0.0086	/
武汉天虹	TH-2003H	0.9986	0.2299	/
武汉天虹	TH-2003H	1.0001	0.3198	/
武汉天虹	49i	0.9992	0.2042	/
武汉天虹	49iPS	0.9992	0.0231	/

续表

验证机构	型号	斜率	截距 (nmol/mol)	相关系数
武汉天虹	T400	0.9910	0.9590	/
武汉天虹	T400	0.9988	0.8527	/
武汉天虹	49i	0.995	0.347	/
武汉天虹	T400	0.9946	0.6026	/
武汉天虹	TH-2003H	1.0039	0.2807	/
武汉天虹	TH-2003H	0.9969	0.0224	/
武汉天虹	TH-2003H	1.0022	0.1889	/
武汉天虹	T400	1.0027	0.1064	/
武汉天虹	T400	1.0021	0.2126	/
武汉天虹	49i	0.9938	0.6953	/
武汉天虹	49i	1.0018	0.2038	/
武汉天虹	49i	0.9935	0.3700	/
武汉天虹	49i	1.0050	0.1991	/
武汉天虹	49i	1.0067	0.4251	/
武汉天虹	49i	0.999	0.007	/
武汉天虹	TH-2003H	0.9970	0.3970	/
武汉天虹	49i	0.9970	0.5980	/
武汉天虹	49i	1.0030	0.9580	/
武汉天虹	49iPS	0.9930	0.0142	/
华测检测	49iPS	0.9905	0.7902	/
华测检测	49iPS	0.9940	0.1900	/
华测检测	49iPS	0.9980	-0.4100	/
华测检测	49iPS	0.9950	0.1780	/
华测检测	49iPS	1.0025	0.5755	/
华测检测	49iPS	0.9960	-0.0152	/
华测检测	49iPS	0.9901	0.5647	/
华测检测	49iPS	0.9975	0.2210	/
华测检测	49iPS	0.9974	0.2822	/
最大值		1.0176	1.3457	
最小值		0.9840	-2.2628	0.999966