

附件 3

《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》
(征求意见稿)
编制说明

《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》标准编制组

二〇一八年五月

项目名称：环境空气臭氧监测一级校准技术规范

项目统一编号：2014-61

承担单位：环境生态部标准样品研究所

编制组主要成员：李宁、王帅斌、田文、倪才倩、杜健、范洁、宁红兵、杨静、田洪海

标准所负责人：赵国华

环境监测司负责人：李 江

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	2
2.1 环境形势的变化对标准提出新的要求.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3 标准的最新研究进展.....	4
3 国内外相关标准情况的研究.....	4
3.1 主要国家、地区及相关组织标准情况的研究.....	4
3.2 国内标准情况的研究.....	5
4 标准制修订的基本原则、技术路线和主要内容.....	6
4.1 标准制修订的基本原则.....	7
4.2 标准制修订的技术路线.....	7
4.3 标准制修订的主要内容.....	9
5 方法研究报告.....	9
5.1 适用范围确定.....	9
5.2 标准术语说明.....	9
5.3 臭氧监测一级校准设施的组成与要求.....	9
5.4 臭氧监测一级校准的校准操作.....	13
5.5 质量保证与质量控制.....	17
6 方法验证.....	25
7 征求意见情况.....	27
8 参考文献.....	28

《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2014 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411 号），原环境保护部科技标准司向环境保护部标准样品研究所下达了《臭氧标准参考光度计校准技术要求》的标准编制任务。该标准项目承担单位为：环境保护部标准样品研究所。项目统一编号为 2014-61。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组，查询国内外相关资料

2014 年，中日友好环境保护中心环境保护部标准样品研究所接受任务后，成立了标准的项目研究小组。查阅收集了国内外有关臭氧监测与校准的标准方法及文献资料，充分认识到目前国内对臭氧监测的校准方面还处于标准方法空缺、急需建立一套完善的臭氧校准体系的状况，同时细致研究了美国 EPA 相关的标准的方法内容，并在文献资料调研的基础上确定了本标准制定拟采用的原则、方法和技术依据，确定了本标准应成为适应我国环境监测及相关实验室臭氧标准参考光度计校准的标准规范的目标。

1.2.2 编写标准草案和开题报告

2014 年 12 月，本标准编制组经过大量文献调研和基础实验，建立了臭氧标准参考光度计校准的方法，编制完成了《臭氧标准参考光度计校准技术要求》标准草案和开题论证报告。

1.2.3 开题论证，确定标准制订的技术路线

2015 年 1 月，由原环境保护部科技标准司在北京召开了本标准的开题论证会，与会专家通过质询、讨论、认为本标准定位准确，使用范围合理，主要内容及编制规范的技术路线可行，同时提出了具体修改意见，论证意见主要有：根据标准的适用范围和主要内容更改标准的中文名称，并修改英文名称；修改规范性引用文件，仅在标准中作为执行文件的列为引用文件；术语和定义的内容需要修改，增加标准中所有新名词的术语解释，如臭氧控制标准；需要至少 3 家实验室方法验证，需明确验证的方法等。

1.2.4 开展实验研究工作，组织方法论证

编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，将本标准名称修改为《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》，并开展课题实验研究工作。对规范各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的技术内容等特性指标，在此基础上编写标准草案和编制说明。分别在中国环境监测总站、上海市环境监测中心站、江苏省环境监测中心站对规范进行了方法验证，编写方法验证报告。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

编制组于2016年10月编制完成并提交《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》征求意见稿、编写说明及方法验证报告。2016年11月采用函审的方式向江苏省环境监测中心站、山东省环境监测中心站、上海市环境监测中心站、天津市环境监测中心站、中国计量科学研究院、中国环境监测总站等单位征求意见。根据相关管理的需要，2017年6月原环境保护部环境监测司组织召开了《环境空气臭氧一级校准作业指导书（试行）》技术审查会，以作业指导书的形式发布。

1.2.6 标准征求意见稿技术审查会

2017年11月，原环境保护部环境监测司组织召开了标准征求意见稿的技术审查会，审查委员会听取了编制组关于标准文本征求意见稿和编制说明的内容说明，经质询、讨论，认为标准征求意见稿内容完整、修订依据充分，通过了标准征求意见稿的技术审查，建议对标准名称、校准的技术指标及结果评定、关键术语等内容修改完善后，提请公开征求意见。标准编制组根据专家意见对征求意见稿和编制说明进行了进一步修改完善。

2. 标准制订的必要性分析

2.1 环境形势的变化对标准提出新的要求

一次污染物氮氧化物和挥发性有机物在阳光下经光化学反应生成臭氧的同时，也生成了其他氧化性物质和二次颗粒物（细粒子和超细粒子），其混合物被称为光化学烟雾。20世纪40年代之后，随着全球工业和汽车业的迅猛发展，光化学烟雾污染在世界各地不断出现，如美国洛杉矶、日本东京、大阪、英国伦敦、澳大利亚、德国等大城市及中国北京、南宁、兰州均发生过光化学烟雾现象。近年来，一些乡村地区也有光化学烟雾污染的迹象。日益严重的光化学烟雾问题，逐渐引起人们的重视。研究表明臭氧的浓度升高是光化学烟雾污染的标志。世界卫生组织和美国、日本等许多国家已把臭氧或光化学氧化剂的水平作为判断大气环境质量的标准之一，并据以发布光化学烟雾的警报。

由于工业化和城市化的迅速发展，我国臭氧前体物排放量不断增加，地面臭氧污染问题尤为突出。在高速发展的城市群区域，地面臭氧已经成为主要的大气污染物之一。

臭氧（O₃）是大气中化学性质活泼的微量气体，同时也是氧化性气体的重要代表。各种研究表明近地面臭氧污染危害很大，老人儿童对它更敏感。臭氧强烈刺激人的呼吸道，造成咽喉肿痛、胸闷咳嗽、引发支气管炎和肺气肿，还能造成人的神经中毒、对人体皮肤中的维生素 E 起到破坏作用、破坏人体的免疫机能。同时，臭氧是一个强氧化剂，一旦浓度超标后会促使大气中的二氧化硫、氮氧化物，以及一些挥发性的污染物，向颗粒物转化，并加速转化的过程。其次臭氧对生态，特别是对农作物的影响也非常大，可以导致农作物减产。

我国 2016 年全面实施的新修订《环境空气质量标准》中，增设了环境臭氧 8 小时平均浓度限值，并要求各级环境监测站全部开展臭氧监测。如何通过臭氧标准参考光度计、臭氧传递标准等对臭氧监测仪逐级进行校准，以建立我国的环境空气臭氧量值传递体系和量值溯源体系已成为当务之急。目前为止我国已拥有 7 台臭氧标准参考光度计，其中部分臭氧标准参考光度计已开展了区域内的臭氧量值传递工作，但对规范操作臭氧标准参考光度计臭氧监测一级校准的标准还存在欠缺。

2.2 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（PM_{2.5}）等污染物监测”列为切实解决的突出环境问题之一。

2012 年 2 月 29 日原环境保护部和原国家质量监督检验检疫局联合发布的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012），其中增设了细颗粒物（PM_{2.5}）和臭氧 8 小时浓度限值监测指标，并且要求分期实施。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 PM_{2.5} 和 O₃ 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 1 月 1 日，是该标准在全国实施的关门期限，届时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。环境臭氧监测的开展，使得臭氧校准工作随之提上日程。

2.3 标准的最新研究进展

为获得准确可靠的臭氧监测数据，与二氧化硫等其他气态污染物监测一样，臭氧监测也需要对臭氧监测仪器定期进行校准。但由于臭氧具有强氧化性，现有技术条件下尚不能制备与二氧化硫气体标准样品相似的臭氧气体标准样品，因此，臭氧监测仪需要采用一种比较特别的计量标准进行校准。基于臭氧对特定波长（253.7nm）的紫外线具有显著吸收的原理，1983年，美国国家标准与技术研究院（NIST）与美国环保局（EPA）合作研制成臭氧计量基准器——臭氧标准参考光度计（SRP）。

迄今已有27个国家和地区的54个校准实验室将美国NIST研制的SRP作为所在国家或地区臭氧监测的计量基准器，SRP成为国际通用的臭氧监测计量基准。在一个国家内部，通过臭氧校准实验室定期对各个臭氧监测实验室的臭氧传递标准进行校准，臭氧监测实验室用经过校准的臭氧传递标准对其使用的臭氧监测仪逐一进行校准，实现国内臭氧监测实验室间计量标准的一致性。

目前，我国环保系统有6台臭氧标准参考光度计，分别为环境保护部标准样品研究所，编号为SRP 48；中国环境监测总站，编号为SRP 59；广东省环境监测中心、上海市环境监测中心站、江苏省环境监测中心、山东省环境监测中心作为地方实验室分别引进了4台SRP，编号为SRP 49、SRP 51、SRP 52和SRP 53，并开展区域臭氧检测的校准工作。

3. 国内外相关标准情况的研究

3.1 主要国家、地区及相关组织标准情况的研究

美国EPA目前拥有11台SRP，他们分布在EPA研究与发展计量实验室和各大区环保局实验室。EPA研究与开发计量实验室拥有的两台SRP溯源至NIST的SRP（美国臭氧校准的最高源头）；EPA研究和开发计量实验室（RTP）的一台SRP作为移动标准去各大区环保局现场比对SRP。通过SRP之间的量值传递，保证了各州臭氧监测校准的可比性。

美国EPA针对臭氧标准参考光度计（SRP）、臭氧传递标准的管理与使用、臭氧分析仪的管理与使用制定了完善的规范指南，其中臭氧标准参考光度计的标准主要是《臭氧标准参考光度计的标准操作程序手册》（Standard Operating Procedures for Verification of EPA's Ozone Standard Reference Photometer, Operation Manual）（EPA-454/B-13-002）。

《臭氧标准参考光度计的标准操作程序手册》（EPA-454/B-13-002）是由美国国家标准与技术研究院（NIST）与EPA共同起草的，于2013年发布。手册中对臭氧标准参考光

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。标准的制定与实施保证了美国臭氧一级基准的准确性与可比性，从而保证了臭氧监测数据的准确性。表 1 给出了《臭氧标准参考光度计的标准操作程序手册》（EPA-454/B-13-002）中针对不同校准需求的频率和指标要求。

表 1 臭氧校准/认证指标一览

需求	频率	指标
资格审核	作为传递标准接收时进行	$\pm 4\%$ 或者 4 nmol/mol （取最大值）
验证（6×6）	在资格审核之后，对仪器进行接收、调整、维修时进行	六组斜率的相对标准偏差 3.7%，六组截距的标准偏差 1.5 nmol/mol
SRP 验证/再验证，至少 6 个满量程范围内的浓度点，每点至少重复读值 7 次	在资格审核之后，对仪器进行接收、调整、维修时进行；每年一次	每一单点差异 $\leq \pm 3\%$
通过传递标准的再认证	每年一次	斜率 $= 1.00 \pm 0.03$ 且截距 $0 \pm 3 \text{ nmol/mol}$

英国自动城乡网是英国最大、也是最基本的环境空气自动监测网，城乡网的臭氧标准需要溯源至英国国家物理实验室（NPL）的标准参考光度计 SRP 20；NPL 作为英国国家基准定期与国际测量机构组织进行比对。NPL 的 SRP 20 定期校准 AURN 监测网的臭氧传递标准，校准后的臭氧传递标准每 3 个月校准一次监测现场的臭氧分析仪。

日本环境省在 2010 年确立了以日本国立环境研究所（NIES）SRP 35 和 SRP 47 为基准的环境空气臭氧校准框架，主要参考美国臭氧校准体系，分为臭氧基准、二级基准、三级基准、四级基准。日本环境省将全国的都道府县（地方政府）分为 7 个区域设置了二级基准，每个基准负责校准几个自治体的三级基准，三级基准负责校准所管辖市的四级基准，四级基准则校准监测现场的臭氧分析仪。

3.2 国内标准情况的研究

表 2 列出了国内现有臭氧检测和校准做出相关规定的标准和规范。

表 2 国内臭氧检测和校准相关标准和规范一览表

技术规范	主要规定	发布部门
《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	原环境保护部
《环境空气臭氧一级校准作业指导书（试行）》	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	
《环境空气臭氧标准参考光度计间接比对作业指导书（试行）》	规范了通过臭氧传递标准进行臭氧标准参考光度计（SRP）之间的比对工作	
《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	
《环境空气臭氧自动监测现场比对核查作业指导书（试行）》	规定了开展环境空气臭氧自动监测现场比对方法和要求	
《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(HJ 590-2010)	规定了环境空气监测中臭氧分析仪的校准与质量保证	
《环境监测质量管理技术导则》(HJ 630-2011)	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	
《环境空气气态污染物（SO ₂ 、NO ₂ 、O ₃ 和CO）连续监测系统安装和验收技术规范》(HJ 193-2013)	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	
《环境空气气态污染物（SO ₂ 、NO ₂ 、O ₃ 和CO）连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)	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	
《臭氧气体分析仪》的检定规程（JJG 1077-2012）	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	原国家质量监督检验检疫总局

本标准主要参考美国的标准方法，对臭氧监测一级校准设施的组成与要求、臭氧标准参考光度计校准臭氧传递标准的方法和校准的质量管理与质量控制进行了明确的规范，为今后的臭氧监测网络管理提供了技术支撑。

4. 标准制修订的基本原则、技术路线和主要内容

4.1 标准制修订的基本原则

编制组本着科学性、先进性和可操作为原则,以《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)、《环境监测质量管理技术导则》(HJ 630-2011)、《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃和CO)连续监测系统安装和验收技术规范》(HJ 193-2013)、《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃和CO)连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)为参考,同时参考美国的标准,结合本实验室的实验结果制定本标准。

4.2 标准制修订的技术路线

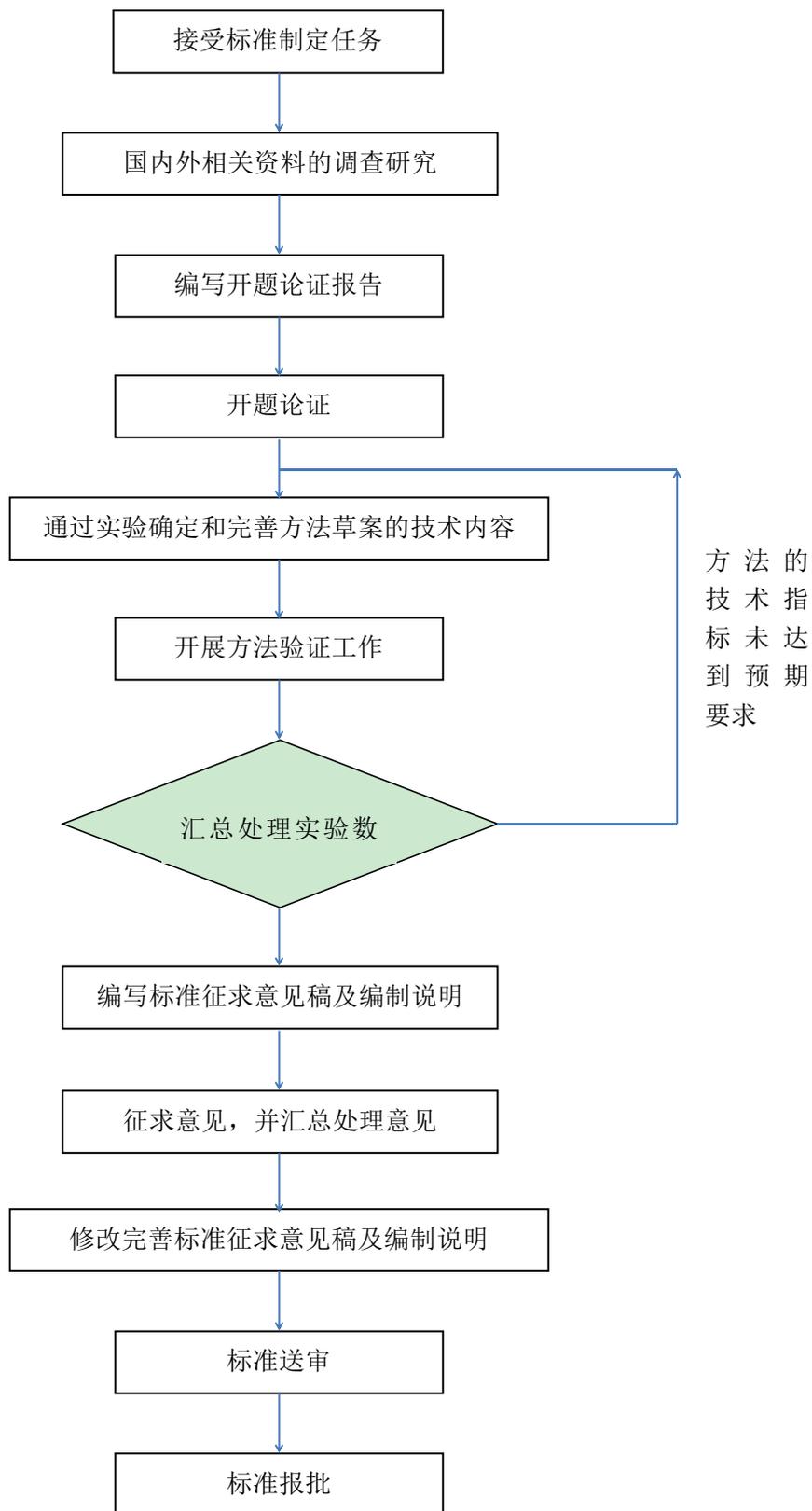


图 1 标准制定的技术路线图

4.3 标准制修订的主要内容

本标准的内容主要包括臭氧监测一级校准设施的组成与要求、臭氧监测一级校准的校准操作、质量保证与质量控制。此外在附录中给出了臭氧标准参考光度计的性能核查方法、性能核查记录表格、臭氧监测一级校准报告模版。

臭氧监测一级校准设施的组成与要求中明确了臭氧监测一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。

臭氧监测一级校准的校准操作中明确了臭氧标准参考光度计校准臭氧传递标准时管路及信号连接、校准参数设置、饱和仪器管路、多点校准、结果分析与计算等步骤。

质量保证与质量控制包括每日/周核查、半年核查、年核查的内容，涉及臭氧标准参考光度计的性能核查周期、臭氧质量控制标准的周期与指标、零气发生装置等的周期等。

5. 方法研究报告

5.1 适用范围确定

本标准只针对点式环境空气气态污染物臭氧连续监测系统，应用紫外光度法开展臭氧连续监测仪器的校准。标准中对臭氧监测一级校准设施的组成与要求、臭氧监测一级校准的校准操作及其质量保证与质量控制做出了规范性要求，适用于开展臭氧标准参考光度计对臭氧传递标准的臭氧监测一级校准和量值传递。因此本标准的适用范围规定为：

本标准规定了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。

本标准适用于臭氧一级标准对臭氧传递标准的量值传递、臭氧监测一级校准及其质量保证与质量控制。

5.2 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、臭氧标准参考光度计、臭氧一级标准、臭氧传递标准、臭氧监测一级校准”。

“零气”直接影响臭氧的测定与校准，因此本标准中对其也进行了明确的定义。臭氧传递标准的定义参考美国 EPA-454/B-13-004 中臭氧传递标准的定义，臭氧标准参考光度计、臭氧一级标准、臭氧监测一级校准的定义是根据原理、特殊性等给出的解释。零气的定义是参考了国内《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(HJ 590-2010)中的定义。

5.3 臭氧监测一级校准设施的组成与要求

5.3.1 臭氧监测一级校准设施的组成

由于臭氧校准的特殊性，需要采用标准仪器进行逐级校准，从而实现量值的逐级传递。本标准明确了臭氧监测一级校准设施的组成为臭氧标准参考光度计、零气发生装置、辅助设备、臭氧传递标准、数据采集传输设备五大部分。

臭氧标准参考光度计是由美国国家标准与技术研究院开发的，SRP 作为国际通用的臭氧检测计量标准，被国际计量局和许多国家广泛使用。由于臭氧标准参考光度计的特殊要求，需要配备温湿度计、大气压力计、电压测量仪表、稳压变压器设备等，本标准将上述仪器设备全部归为臭氧标准参考光度计的辅助设备。

5.3.2 臭氧监测一级校准设施的要求

1) 环境要求

由于臭氧标准参考光度计需要特定的工作环境来保证仪器的稳定性和准确性，所以臭氧标准参考光度计的环境要求是参考《臭氧标准参考光度计的标准操作程序手册》(EPA-454/B-13-002)，本标准规定温度控制在 15~30℃，温度波动应不超过±1℃/h；相对湿度控制在 10~50%，需要时配备空调系统或除湿、加湿装置等。臭氧标准参考光度计可以设定执行自动比对，所以建议放置 SRP 的台面上应该设有可 24 小时抽风系统，排走臭氧校准过程所产生的过剩臭氧。在臭氧监测一级校准过程中，通常排出的臭氧量至少为 5 L/min。臭氧标准参考光度计需要的电压是 110 V，需要配置稳压变压器。为了减少断电对于仪器的损害，有条件时建议实验室最好配备不间断电源，以便当交流电网（市电）输入发生异常或中断时，它可以继续向仪器设备供电，并能够保证供电质量，使实验室内仪器设备供电不受影响。参考香港环保署和环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃ 和 CO）连续监测系统技术要求及检测方法（HJ 654-2013）中的规定要求电源电压为 110 V±10%，有条件实验室供电系统应该配有电源过压、过载、漏电保护装置，有接地线路，接地电阻 <4 Ω。此外，臭氧标准参考光度计对电磁设备比较敏感，因此需要远离电磁较强的设备或给实验室加装电磁防护措施，以防止电磁波对室内仪器造成干扰。

2) 仪器设备要求

零气发生装置主要用于产生并输出稳定的零气，零气提供给臭氧发生器从而产生稳定的臭氧。零气发生器的作用是对空气进行干燥、净化等处理除去空气中的 H₂O、SO₂、NO/NO₂、O₃、CO 和 HC 化合物等。标准中规定了使用空气压缩机和零气发生器提供稳定的零气源。参考美国 EPA 的 SRP SOP 中的规定要求零气发生仪器能够输出至少压力为 172

kPa 的纯净压缩气体，氧气体积含量为 20~21%的零气，以保证臭氧标准参考光度计校准时的零气量，防止倒吸现象污染光度计。零气的质量对臭氧监测一级校准过程十分重要，需定期确认零气发生器发生零气的性能指标。

因为 SRP 内的电子零件比较敏感，所以需要保持实验室内温度及相对湿度的稳定性。温湿度计可以连续记录每日温度、湿度的变化，并把探测器的数据输出端连接到数据记录器，以便在温度或者湿度超出规定范围的情况下，采取适当措施。同时需要注意，温湿度计探测器的位置应该尽量靠近 SRP，并远离热源例如空气压缩机等。同时，探测器应该避免空调风正吹。大气压力计除记录每日的大气压力外，在臭氧标准参考光度计的性能核查中需要使用，准确度为 ± 0.1 mbar。同时，在性能核查中还需要测量臭氧标准参考光度计内部元器件的电压，所以需要配备电压测量表，准确度要求为 ± 0.1 mV。参考美国 EPA 的 SRP SOP 中的规定要求，稳压变压器输出电压为 (110 ± 11) V。

臭氧传递标准可以校准更低一级的臭氧传递标准，也可以直接校准环境监测的臭氧分析仪。臭氧控制标准是臭氧标准参考光度计的质量保证与质量控制仪器，每年经过 SRP 校准认证一次。质量控制标准仪器主要用于臭氧标准参考光度计有故障时的备用标准或者对臭氧监测一级校准存在质疑时的参考标准。本标准主要是参考了美国 EPA，同时结合我国臭氧监测的现状、相关仪器的性能指标和稳定性，与我们实验室的实际经验。臭氧传递标准的性能指标包括量程范围、零点噪声、最低检出限、线性误差、响应时间、电压稳定性、环境温度变化的影响、臭氧发生稳定性。其中量程范围、零点噪声、最低检出限、线性误差、响应时间、电压稳定性、环境温度变化的影响的指标是参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃和 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调试检测项目的要求。臭氧控制标准利用紫外光化学原理通过臭氧发生器产生标准浓度的臭氧，即空气中的氧气在特定波长紫外光照射下转化生成，浓度与紫外光的强度呈一定关系，产生臭氧浓度的稳定性直接影响臭氧浓度的测定和校准，所以需要明确规定臭氧控制标准的臭氧发生稳定性，本标准参考的是 HJ 654 中多气体校准仪的性能指标中臭氧发生准确度的指标，并结合仪器厂商提供的参数。

其中，对精密度和漂移的性能指标进行了验证。

臭氧传递标准运行稳定后，分别通入 20%量程标准气体（100 nmol/mol）和 80%量程标准气体（400 nmol/mol），读数稳定后分别记录 20%量程标准气体显示值和 80%量程标准气体显示值，重复上述测试操作至少 6 次以上，分别计算其标准偏差，即为 20%量程精

密度和 80%量程精密度。量程精密度测定结果见表 1。

表 1 量程精密度测定结果 单位: (nmol/mol)

分析次数	20%量程	80%量程
1	99.8	399
2	100.0	399
3	100.2	399
4	99.8	399
5	99.9	399
6	99.9	400
标准偏差	0.15	0.41

由上表可知，20%量程精密度为 0.15 nmol/mol，80%量程精密度为 0.41 nmol/mol，符合要求。

臭氧传递标准运行稳定后，通入零点标准气体，记录分析仪器零点稳定读数为 Z_0 ；然后通入 20%量程标准气体，记录稳定读数 M_{20} ；继续通入 80%量程标准气体，记录稳定读数 M_{80} 。通气结束后，待测分析仪器连续运行 24 h（期间不允许任何维护和校准）后重复上述操作，并分别记录稳定后读数。重复测试 7 次。分别计算 24 h 零点漂移、24 h 20%量程漂移和 24 h 80%量程漂移，结果见表 2。

表 2 24 h 零点漂移和 24 h 量程漂移测定结果 单位: (nmol/mol)

分析次数	Z_0	$Z_n - Z_{n-1}$	M_{20}	$M_{20n} - M_{20(n-1)}$	M_{80}	$M_{80n} - M_{80(n-1)}$
1	0.2	/	100.4	/	399	/
2	-0.1	-0.3	99.8	-0.6	399	0
3	0.0	0.1	99.9	0.1	399	0
4	0.0	0.0	99.9	0.0	399	0
5	0.1	0.1	99.8	-0.1	399	0
6	-0.1	-0.2	99.9	0.1	399	0
7	0.1	0.2	99.8	-0.1	399	0
漂移	/	-0.3	/	-0.6	/	0

由上表可知，24 h 零点漂移为-0.3 nmol/mol，24 h 20%量程漂移为-0.6 nmol/mol，24 h 80%量程漂移为 0 nmol/mol，符合要求。

5.4 臭氧监测一级校准的校准操作

臭氧监测一级校准的方法与要求是参考了美国 EPA、日本和 HJ 590 等规范。由于臭氧标准参考光度计起源于美国，对于臭氧监测一级校准的多点校准方法各国都主要是参考美国方法，区别在于技术指标的要求有所不同。

结合我国的实际，参考 HJ 590，对于臭氧监测一级校准步骤进行了规范，本标准规定臭氧监测一级校准的方法分为仪器预热、管路与信号连接、臭氧传递标准的校准参数设置、饱和仪器管路、多点校准、零点和跨度点调节、校准曲线的绘制、结果计算、评价指标、复校时间间隔。

5.4.1 仪器预热

臭氧标准参考光度计正常开机后需要预热待机至少 48 小时，如果更换了臭氧标准参考光度计内部硅胶时建议预热 48 小时以上。尽量保持臭氧标准参考光度计处于通电待机状态，以维持内部电路的稳定性。对于臭氧传递标准建议根据仪器的说明书进行充分预热稳定，确保仪器达到最佳状态。

5.4.2 管路与信号连接

臭氧监测一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 米的建议，主要是减少管路对于臭氧监测一级校准的可能影响。为了防止污染光度计，而且由于臭氧标准参考光度计的臭氧发生器的稳定性更高，NIST 规定了臭氧标准参考光度计校准臭氧传递标准时使用臭氧标准参考光度计的臭氧发生器，而不能使用臭氧传递标准的臭氧发生器，所以管路连接时需要注意。本标准中明确规定了臭氧监测一级校准时应使用臭氧标准参考光度计自身配置的臭氧发生器。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器所用的零气为同一来源，防止由于不同零气源对于臭氧校准可能造成的影响。臭氧标准参考光度计校准臭氧传递标准时有串口连接和模拟信号连接两种方式。串

口连接方式是用数据线连接臭氧传递标准仪器端口和电脑端口，根据臭氧传递标准的通信协议进行参数设置。

模拟信号连接方式是用信号线连接臭氧传递标准仪器端口和臭氧标准参考光度计信号转换器端口，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。本研究进行了模拟信号连接模式时各参数的设置研究。臭氧传递标准为 TF 49IPS 型臭氧校准仪，模拟电压为 10 V，仪器量程为 500 nmol/mol，转化斜率=仪器量程/模拟电压=500/10=50，转化截距默认为 0 nmol/mol，进行 3 组校准，校准结果见表 3。

表 3 模拟信号连接模式 3 组校准结果

校准组次	斜率	斜率标准不确定度	截距 (nmol/mol)	截距标准不确定度 (nmol/mol)
1	0.9970	0.0005	2.4421	0.1259
2	0.9986	0.0003	2.3189	0.0685
3	0.9998	0.0002	2.2267	0.0592
平均值	0.9985	/	2.3292	/

由表 3 可见，三组校准曲线的斜率和截距具有较好的一致性。截距均值虽然在 ± 3 nmol/mol 的指标以内，但实验过程中发现臭氧发生器产生浓度为 0 的臭氧时，模拟信号输出值并不为 0，且每个浓度点模拟信号的输出值都比仪器面板读值高 2 nmol/mol 左右，因此需要对转化截距进行修正。

将 SRP 臭氧产生浓度值设置为 0 nmol/mol，稳定 15 分钟后记录仪器面板读值与模拟信号输出值的差值，得到 10 个值，均值为 -2.2 nmol/mol，标准不确定度为 0.1 nmol/mol，因此修正转化截距为 -2.2 nmol/mol。设置模拟电压为 10 V，转化斜率为 50，转化截距为 -2.2 nmol/mol，再次进行 3 组校准，校准结果见表 4。

表 4 修正转化截距后模拟信号连接模式 3 组校准结果

校准组次	斜率	斜率标准不确定度	截距 (nmol/mol)	截距标准不确定度 (nmol/mol)
1	0.9998	0.0002	0.0774	0.0620
2	0.9997	0.0002	0.0723	0.0612
3	0.9988	0.0003	0.1136	0.0657
平均值	0.9994	/	0.0878	/

由表 4 可见，三组校准曲线的斜率具有较好的一致性，斜率的标准偏差也较修正之前的小，具有较好的一致性。

分别采用串口连接模式和模拟信号连接模式同时对同一台臭氧传递标准进行 6 组多点校准。模拟信号连接模式的转化截距为-2.2 nmol/mol。校准结果见表 5。

表 5 两种数据读取方式的 6 组校准结果

校准组次	斜率		截距 (nmol/mol)	
	串口连接	模拟信号	串口连接	模拟信号
1	1.0023	1.0000	-0.0502	0.1113
2	1.0030	1.0008	-0.1460	0.0006
3	1.0032	1.0009	-0.0639	0.0754
4	1.0033	1.0010	-0.0984	0.0502
5	1.0035	1.0013	-0.0216	0.1235
6	1.0038	1.0015	-0.0856	0.0689
平均值	1.0032	1.0009	-0.0776	0.0717
标准偏差	0.0005	0.0005	0.0430	0.0443

由表 5 可见，两种数据读取方式所得到校准曲线的平均斜率和平均截距均能符合指标，能够满足臭氧监测一级校准的要求。采用模拟信号连接模式时所得到的斜率和截距相对于其他两种数据读取方式，有一定的差别，但也在校准指标以内。造成以上差别的原因是模拟信号转化过程不太精确，模拟电压、转化斜率和转化截距的微小变化会引起数据读值的差异，因此需要通过实验来确定校准时的准确参数。建议 SRP 只对一台臭氧传递标准进行校准时，优先选用串口连接模式。

5.4.3 臭氧传递标准的校准参数设置

设置臭氧标准参考光度计校准臭氧传递标准的相关参数，在指定的空白处输入臭氧传递标准的制造商、型号、序列号、ID 号、所有者等有关信息。臭氧传递标准的稳定性因子 (Instrument Stability Factor) 和数据质量因子 (Data Quality Factor) 通常设置为 0.7，最大不能超过 2.0。通过臭氧传递标准的稳定性因子和数据质量因子来评定仪器读值是否稳定，即连续 4 个读值的最大标准偏差不超过稳定性因子时认为仪器读值稳定可以取值，取值期间数据之间的最大标准偏差不超过数据质量因子时认为仪器读值稳定。

设置完成后需要激活，即点击“Instrument Active”。当臭氧标准参考光度计同时校准多台臭氧传递标准，需要分别设置每台臭氧传递标准的参数，即：Guest1, Guest2, Guest3 分别设置。设置完成后需要激活，点击“Activate”。

5.4.4 饱和仪器管路

臭氧监测一级校准前需要采用高浓度臭对臭氧标准参考光度计、臭氧传递标准和校准管路进行饱和处理。参考香港文件和实验室实验结果，根据臭氧标准参考光度计使用频率，设置相应的饱和浓度与饱和时间。臭氧标准参考光度计更换新的臭氧发生灯时需要设置 90% 的灯强，至少稳定饱和 120 分钟以上；当臭氧标准参考光度计或者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需要设置 90% 的灯强，稳定饱和 60 分钟；当一天内对于同一台仪器连续校准时每次校准前需要设置 90% 的灯强，饱和 5~10 分钟。

5.4.5 多点校准

在臭氧传递标准满量程范围内，设置每次校准应该浓度点个数应该不小于 7 个，包含一个零点和 6 个不同梯度的浓度点。“Points/Conc” 设置为 10，即每个浓度点读值为 10 次重复读值的平均值。

首先运行 1 组多点校准，计算校准曲线的斜率 m 和截距 I ，本标准建议根据计算结果进行如下判断，确定是否需要额外增加零点调节和跨度调节。进行调节的目的主要是考虑在确保臭氧量值传递连续性的同时，提高臭氧逐级传递的准确性。当计算的斜率 $|m-1| > 0.03$ 或者截距 $|I| > 3 \text{ nmol/mol}$ 时，仪器出现上述偏差时，认为仪器自身的稳定性出现问题，需要查找原因维修后重新校准。参考美国 EPA 与《环境监测质量管理技术导则》(HJ 630-2011) 的方法，当斜率 $0.03 \geq |m-1| \geq 0.015$ 或者截距 $3 \geq |I| \geq 1.5 \text{ (nmol/mol)}$ 时，建议进行零点和跨度点调整。调整之后重新进行多点校准。当斜率 $|m-1| < 0.015$ 并且截距 $|I| < 1.5 \text{ (nmol/mol)}$ ，则认为仪器校准结果良好，无需调整。

完成上述操作后，继续运行多点校准。进行至少 6 组多点校准，多组多点校准运行至少 3 天。每天校准结束后应使用零气吹扫至少 10 分钟，排除管路系统中残留的臭氧气体。

5.4.6 校准曲线的绘制

以臭氧标准参考光度计测定值为横坐标，臭氧传递标准的响应值为纵坐标，用最小二乘法建立校准曲线。记录校准曲线的斜率和截距。

5.4.7 结果计算与分析

分别计算多组校准循环的平均斜率、平均截距、斜率的相对标准偏差和截距的标准偏差。计算公式是采用了美国 EPA 的 SRP SOP 中的规定要求。

结果分析中美国 EPA 的指标要求是多组校准的平均斜率应在 0.97~1.03 之间，多组循环斜率的相对标准偏差 $S_m \leq 3.7\%$ ，截距应在 (0 ± 3) nmol/mol 之间，截距的标准偏差 $S_t \leq 1.5$ nmol/mol。国内 HJ 590 的要求是各质量浓度点的线性误差应小于 $\pm 1\%$ ，截距小于 ± 3 nmol/mol。指标要求中截距的要求是相同的，不同之处在于 HJ 590 是要求各质量浓度点的变化，而 EPA 的要求是校准曲线的斜率。由于臭氧标准参考光度计校准臭氧传递标准时，国际通常使用的截距和斜率的结果（如 BIPM 和日本等），为了方便操作执行，结合本实验室臭氧监测一级校准的实验结果，本标准的指标要求采用与美国 EPA 一致的要求，即多组循环的平均斜率应在 0.97~1.03 之间，多组循环斜率的相对标准偏差 $S_m \leq 3.7\%$ ，截距应在 (0 ± 3) nmol/mol 之间，截距的标准偏差 $S_t \leq 1.5$ nmol/mol。

5.4.8 复校时间间隔

臭氧监测一级校准应每年进行一次。主要是参考了美国 EPA 的相关规范及我国国内 HJ 590 的要求，两者均规定臭氧监测一级校准为每年进行一次。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此，送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

5.5 质量保证与质量控制

质量保证与质量控制主要是参考了美国 EPA 的规范并结合 HJ 590 的相关内容制定本标准。

5.5.1 日/周核查

由于臭氧标准参考光度计的电子零件比较敏感，需要保持实验室内温度及相对湿度的稳定性，所以本标准要求每日核查臭氧标准参考光度计实验室环境的温度与压力。

臭氧标准参考光度计质量保证与质量控制的制定是参考美国 EPA 的要求。臭氧标准参考光度计需要每周进行一次性能核查。进行压力调节、温度调节、光度计背景值检查等，运行稳定性测试等，具体要求与步骤参见附录 A。性能核查的目的是确保臭氧标准参考光度计的准确性与稳定性，是臭氧标准参考光度计的质量保证与质量控制中重要的一步。

目前本实验室每月进行一次臭氧标准参考光度计的开机性能核查，性能核查时的稳定性测试结果举例如下表 6，稳定性测试能满足要求。为了今后的臭氧校准的准确与稳定，

参考美国 EPA 的标准，将每月一次修改为每周一次，执行更加严格的要求。需要特别注意的是臭氧标准参考光度计的性能核查须在零气发生装置未打开的状态下进行。

表 6 臭氧标准参考光度计稳定性测试结果

		温度(°C)	压力(mbar)	Scaler1	Scaler2	比率
1	平均值	23.23	1008	140498	134058	1.04804
	RSD	0.03	0	12	11	7E-06
2	平均值	23.29	1008	140543	134099	1.04805
	RSD	0.01	0	11	11	5E-06
3	平均值	23.32	1008	140514	134071	1.04805
	RSD	0.01	0	20	19	6E-06
4	平均值	23.34	1008	140518	134075	1.04806
	RSD	0.01	0	11	11	6E-06
5	平均值	23.36	1007.9	140529	134086	1.04805
	RSD	0.01	0	9	9	6E-06
6	平均值	23.37	1007.9	140514	134071	1.04805
	RSD	0.01	0	11	10	8E-06
7	平均值	23.39	1007.9	140501	134060	1.04805
	RSD	0.01	0	13	13	6E-06
8	平均值	23.4	1007.9	140486	134046	1.04804
	RSD	0	0	18	17	5E-06
9	平均值	23.41	1007.8	140489	134049	1.04804
	RSD	0	0	8	8	6E-06
10	平均值	23.43	1007.8	140471	134033	1.04803
	RSD	0.01	0	18	17	6E-06

5.5.2 期间核查

参考美国 EPA 的 SRP SOP 和香港的相关文件规定臭氧标准参考光度计实验室需要配备臭氧控制标准，而且每半年进行一次校准，校准的步骤与技术指标同于臭氧标准参考光度计校准臭氧传递标准。臭氧控制标准可以在对臭氧传递标准的校准结果产生争议时使用，或者也可以用作臭氧传递标准校准监测站点的分析仪。同时增加了臭氧标准参考光度

计离开实验室前后应与臭氧控制标准进行比对，比对结果偏离一级校准指标时应开展与另一台臭氧标准参考光度计的比对。参考 HJ 590 和 HJ 654 等标准要求零气发生装置每半年进行一次检查。

5.5.3 年核查

SRP 相关配套设备需要定期进行检定，涉及大气压力计、电压测量表需要按照要求去相关计量机构进行定期的检定。

臭氧一级标准每年到中国计量科学研究院进行比对，以保证环境保护系统臭氧一级标准的溯源性。比对技术指标为斜率应在 0.99~1.01，截距应在 (0±1) nmol/mol 之间。比对指标是参考了美国 EPA 的 SRP SOP 中关于 SRP 比对指标的要求。

本编制组实验室所有的 SRP 48 与中国计量科学研究院的 SRP 41 依据相关操作规程于 2016 年 1 月份进行了间接比对。比对过程包含 3 个步骤：SRP 48 与臭氧传递标准第一次比对、SRP 41 与臭氧传递标准比对、SRP 48 与臭氧传递标准第二次比对，分别进行 15 组多点校准（每天进行 5 组，共 3 天），计算多组校准的平均斜率与平均截距。结果见表 7~表 9。

表 7 SRP 48 与 49IPS 第一次比对结果

校准组次	斜率	斜率标准不确定度	截距 (nmol/mol)	截距标准不确定度 (nmol/mol)
1	1.00365	0.00017	-0.31569	0.04517
2	1.00399	0.00016	-0.23438	0.04243
3	1.00386	0.00030	-0.22339	0.07865
4	1.00429	0.00024	-0.22141	0.06222
5	1.00335	0.00037	-0.14586	0.09559
6	1.00382	0.00027	-0.20050	0.06886
7	1.00154	0.00034	-0.26806	0.08882
8	1.00276	0.00061	-0.30489	0.16096
9	1.00311	0.00080	-0.30712	0.20927
10	1.00332	0.00063	-0.25550	0.16540

11	1.00463	0.00070	-0.28748	0.18351
12	1.00453	0.00030	-0.24129	0.07819
13	1.00503	0.00039	-0.17210	0.10169
14	1.00435	0.00030	-0.21194	0.07677
15	1.00322	0.00028	-0.21478	0.07154
平均值	1.00370	0.00039	-0.24029	0.10194
标准偏差	0.00087	0.00020	0.04988	0.05210

表 8 SRP 41 与 49IPS 比对结果

校准组次	斜率	斜率标准不确定度	截距 (nmol/mol)	截距标准不确定度 (nmol/mol)
1	1.00535	0.00109	0.02678	0.27626
2	1.00418	0.00024	-0.25550	0.06057
3	1.00538	0.00030	-0.19662	0.07489
4	1.00594	0.00044	-0.25155	0.11280
5	1.00634	0.00037	-0.25705	0.09382
6	1.00537	0.00029	-0.24024	0.07343
7	1.00533	0.00030	-0.25494	0.07709
8	1.00833	0.00049	-0.03031	0.12284
9	1.00844	0.00064	0.09990	0.16218
10	1.00907	0.00065	0.13003	0.16404
11	1.00964	0.00070	0.02238	0.17556
12	1.00700	0.00039	-0.22212	0.10024
13	1.00749	0.00035	-0.16667	0.08806
14	1.00757	0.00043	-0.09453	0.10922
15	1.00912	0.00076	-0.27210	0.19222
平均值	1.00697	0.00050	-0.13084	0.12555
标准偏差	0.00170	0.00023	0.14351	0.05845

表9 SRP 48 与 49IPS 第二次比对结果

校准组次	斜率	斜率标准不确定度	截距 (nmol/mol)	截距标准不确定度 (nmol/mol)
1	1.00200	0.00016	-0.32053	0.04071
2	1.00329	0.00042	-0.23674	0.10725
3	1.00263	0.00030	-0.19916	0.07690
4	1.00386	0.00017	-0.26988	0.04382
5	1.00354	0.00015	-0.16941	0.03662
6	1.00344	0.00024	-0.22902	0.06071
7	1.00326	0.00017	-0.17545	0.04299
8	1.00285	0.00012	-0.12115	0.02908
9	1.00514	0.00061	-0.18181	0.15858
10	1.00372	0.00037	-0.21640	0.09301
11	1.00464	0.00047	-0.23756	0.11464
12	1.00283	0.00021	-0.24747	0.05133
13	1.00295	0.00043	-0.21230	0.10387
14	1.00310	0.00023	-0.15452	0.05651
15	1.00344	0.00017	-0.21004	0.04028
平均值	1.00338	0.00028	-0.21210	0.07042
标准偏差	0.00077	0.00015	0.04910	0.03733

由表 7~表 9 可知, SRP 48 与臭氧传递标准第一次比对所得 15 组多点校准的斜率均值为 1.00370, 截距均值为-0.24029 nmol/mol; SRP 41 与臭氧传递标准比对所得 15 组多点校准的斜率均值为 1.00697, 截距均值为-0.13084 nmol/mol; SRP 48 与臭氧传递标准第二次比对所得 15 组多点校准的斜率均值为 1.00338, 截距均值为-0.21210 nmol/mol。

可得到 SRP 48 与 SRP 41 间接比对的第一个关系式为:

$$\text{SRP 48} = \left(\frac{1.00697}{1.00370}\right) \times \text{SRP 41} + \left(\frac{-0.13084 - (-0.24029)}{1.00370}\right) = 1.00326 \times \text{SRP 41} + 0.10905$$

SRP 48 与 SRP 41 间接比对的第二个关系式为：

$$\text{SRP 48} = \left(\frac{1.00697}{1.00338}\right) \times \text{SRP 41} + \left(\frac{-0.13084 - (-0.21210)}{1.00338}\right) = 1.00358 \times \text{SRP 41} + 0.08099$$

臭氧传递标准应每 12 个月进行一次臭氧监测一级校准。本研究按照单次校准的方法，进行多点校准、结果计算和结果分析。多点校准前省去了初始校准的零点调节和跨度调节，主要是为了确保臭氧量值传递的连续性。采取前密后疏每隔一段时间，使用 SRP 48 定期校准 49IPS 型臭氧校准仪，每次进行 3 组多点校准，计算 3 组校准的斜率和截距的平均值，如表 10 所示。观察校准曲线的斜率和截距的变化，如下图 2 和图 3 所示。

表 10 SRP 48 校准 49IPS 的时间稳定性结果

时间（月）	斜率	截距（nmol/mol）
0	1.0007	0.0328
1	0.9983	0.1193
3	0.9994	0.0887
4	0.9998	0.0899
6	1.0010	0.1176
7	1.0010	0.1442
8	0.9993	0.1657
9	1.0019	0.1234
10	1.0017	-0.0783
11	0.9947	-0.0258
13	1.0003	0.1118
15	1.0001	0.1590
20	0.9978	0.1654
26	0.9978	0.6388

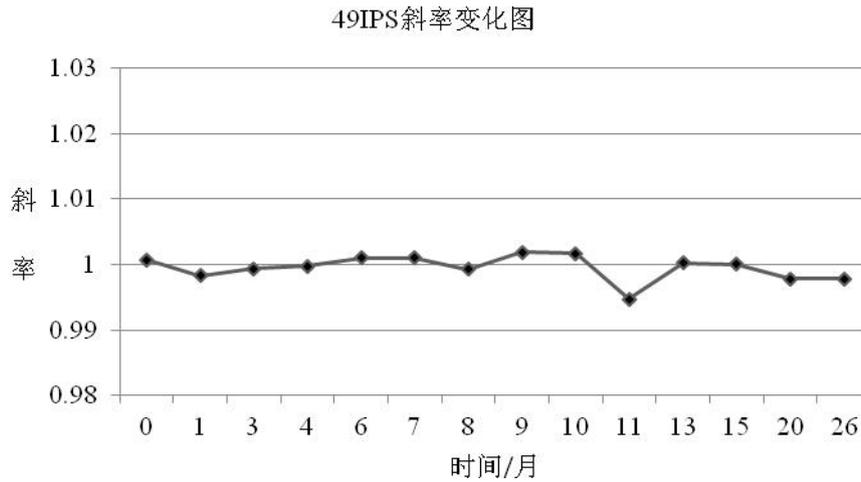


图2 49IPS型臭氧校准仪时间稳定性斜率结果

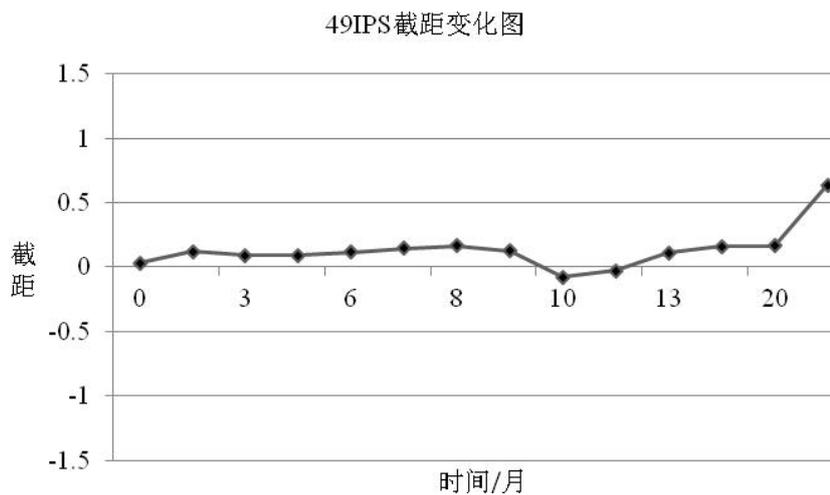


图3 49IPS型臭氧校准仪时间稳定性截距结果

在26个月的稳定性实验中，49IPS型臭氧校准仪的斜率变化在0.985~1.015之间，截距的变化在-1.5~1.5 nmol/mol之间。由此可见，在26个月的实验周期内，仪器主要技术指标稳定性良好。

为考察其他型号臭氧校准仪的时间稳定性，对EC9811型臭氧校准仪进行了4个季度（12个月）的时间稳定性考察。为了确保臭氧量值传递的连续性，EC9811型臭氧校准仪在初始校准时进行了零点调节和跨度调节，之后不再进行调节，亦不对仪器进行任何硬件或软件更改。按照每季度（3个月）的时间间隔，使用SRP 48定期对EC9811型臭氧校准

仪分别进行 3 组多点校准，计算 3 组校准的斜率和截距的平均值，如表 11 所示。观察校准曲线的斜率和截距的变化，如下图 4 和图 5 所示。

表 11 SRP 48 校准 EC9811 的时间稳定性结果

时间（季度）	斜率	截距（nmol/mol）
1	1.00260	-0.00992
2	0.99598	0.20371
3	1.01309	0.16001
4	0.99115	-0.05736

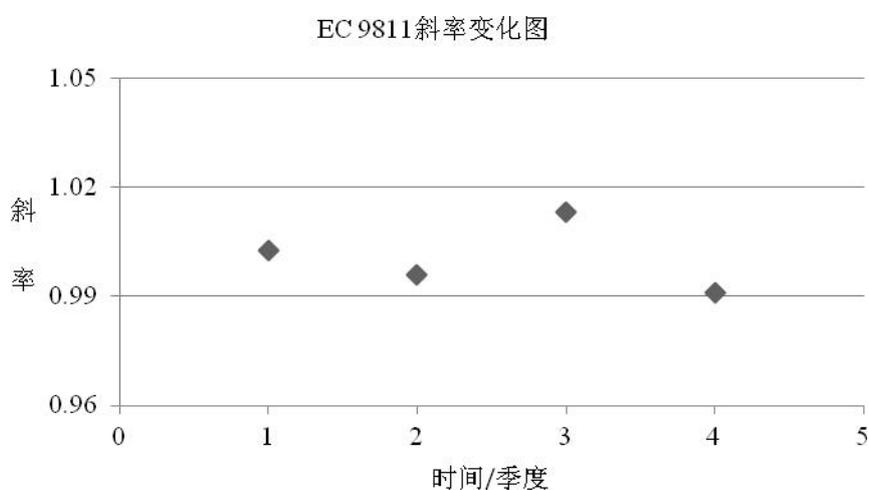


图 4 EC9811 型臭氧校准仪时间稳定性斜率结果



图 5 EC9811 型臭氧校准仪时间稳定性截距结果

在 12 个月的稳定性实验中，EC9811 型臭氧校准仪的斜率变化在 0.99115~1.01309

之间，截距的变化在-0.05736~-0.20371 nmol/mol 之间。由此可见，在 12 个月的实验周期内，仪器主要技术指标稳定性良好。

由 49IPS 型和 EC9811 型臭氧校准仪的时间稳定性结果，综合我国环境臭氧监测需求，建议臭氧传递标准应每 12 个月进行一次臭氧监测一级校准。

6. 方法验证

为了验证本标准的制定的合理性，项目委托中国环境监测总站、上海市环境监测中心站和江苏省环境监测中心站对《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》的有关技术参数进行了验证，表 12~14 给出了相关校准结果。三家方法验证单位给出的结果与本方法验证结果一致。

表 12 中国环境监测总站校准结果

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
1	0.99244	0.00064	0.26939	0.13041	0.999997	0.23992
2	0.99187	0.00070	0.13912	0.14168	0.999997	0.26035
3	0.99149	0.00043	0.11249	0.08755	0.999998	0.16081
4	0.99054	0.00063	0.22746	0.12763	0.999997	0.23474
5	0.99176	0.00034	0.24620	0.07031	0.999999	0.12936
6	0.99294	0.00084	0.11068	0.16934	0.999995	0.31129
7	0.99572	0.00047	0.24839	0.09331	0.999998	0.17136
8	0.99500	0.00029	0.21345	0.05795	0.999999	0.10657
9	0.99723	0.00057	-0.01590	0.11367	0.999998	0.20894
10	0.99653	0.00012	0.14017	0.02418	0.999999	0.04443
11	0.99645	0.00049	0.06141	0.09837	0.999998	0.18072
12	0.99666	0.00055	-0.03057	0.10976	0.999998	0.20168
13	0.99454	0.00052	0.05317	0.10226	0.999998	0.18772
14	0.99531	0.00041	0.03904	0.08206	0.999999	0.15088

15	0.99580	0.00030	-0.12554	0.05925	0.999999	0.10871
16	0.99731	0.00039	0.11033	0.07794	0.999999	0.14310
17	0.99734	0.00036	0.04770	0.07377	0.999999	0.13540
18	0.99720	0.00026	0.07850	0.05174	0.999999	0.09492
平均值	0.99479	0.00046	0.10697	0.09284	0.999998	0.17061
标准偏差	0.00232	0.00018	0.10732	0.03572	0.000001	0.06569
相对标准偏差	0.23%	/	/	/	/	/
最大值	0.99734	0.00084	0.26939	0.16934	0.999999	0.31129
最小值	0.99054	0.00012	-0.12554	0.02418	0.999995	0.04443
评价指标	每组斜率均应在 0.97~1.03 之间，每组截距均应在 (0±3) 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。					
与标准比较结果	合格		合格			

表 13 上海市环境监测中心站校准结果

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
1	0.99846	0.00032	-0.16915	0.08546	0.999999	0.18123
2	0.99886	0.00016	-0.06366	0.4309	0.999999	0.09122
3	0.99877	0.00034	-0.04374	0.08817	0.999999	0.15594
4	0.99918	0.00018	-0.06439	0.04828	0.999999	0.08509
5	0.99891	0.00018	-0.14513	0.04699	0.999999	0.08295
6	0.99905	0.00015	-0.11726	0.03830	0.999999	0.06757
平均值	0.99887	0.00022	-0.10056	0.12302	0.999999	0.110667
标准偏差	0.00025	0.00008	0.05073	0.15229	0.000000	0.046231
相对标准偏差	0.025%	/	/	/	/	/
最大值	0.99918	0.00034	-0.04374	0.43090	0.999999	0.18123
最小值	0.99846	0.00015	-0.16915	0.0383	0.999999	0.06757

评价指标	每组斜率均应在 0.97~1.03 之间，每组截距均应在 (0±3) 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。	
与标准比较结果	合格	合格

表 14 江苏省环境监测中心站校准结果

比对次数	斜率	斜率不确定度	截距 (nmol/mol)	截距不确定度(nmol/mol)	标准残差
1	0.99180	0.00063	-0.37575	0.14350	0.30098
2	0.99339	0.00028	-0.17275	0.06279	0.13107
3	0.99368	0.00043	-0.24434	0.09857	0.20604
4	0.99440	0.00052	0.28619	0.11989	0.25159
5	0.99236	0.00029	0.03222	0.06502	0.13581
6	0.99229	0.00027	-0.27922	0.06120	0.12790
平均值	0.99299	0.00040	-0.12561	0.09183	0.19223
标准偏差	0.00099	0.00015	0.24371	0.03465	0.07294
相对标准偏差	0.10%	/	/	/	/
最大值	0.99440	0.00063	0.28619	0.14350	0.30098
最小值	0.99180	0.00027	-0.37575	0.06120	0.12790
评价指标	每组斜率均应在 0.97~1.03 之间，每组截距均应在 (0±3) 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。				
与标准比较结果	合格		合格		

7. 标准函审情况

2016 年 11 月采用函审的方式向江苏省环境监测中心站、山东省环境监测中心站、上海市环境监测中心站、天津市环境监测中心站、中国计量科学研究院、中国环境监测总站等单位征求意见，共征集到 51 条意见。其中采纳意见 44 条，主要涉及：标准文本的适用范围、术语和定义、文本格式、文字表述、计量单位、臭氧监测一级校准的环境要求、零气发生装置和臭氧传递标准/臭氧控制标准的性能指标要求以及质量保证和质量控制方法

的补充与完善；编制说明的标准制订必要性分析、单位补充及国际单位换算。未采纳意见 7 条，具体意见内容及未采纳原因见表 15。经项目组研究，全部意见汇总和意见处理及理由见附件。

表 15 未采纳意见内容及意见处理情况一览

序号	标准章条编号及页码	意见内容	修改建议	意见处理及理由
1	4.2.1 注 1连接到多支管的管线应等长且长度小于 1 米。	改为 3 米,便于操作。	项目参照 SRP SOP 执行。P4 页：连接 SRP 与臭氧传递标准的管线长度应等长且越短越好，小于 1 米较为合适。改为“连接至多支管的管线应等长，建议不超过 1 米”。
2	附录 C	校准报告好像只能校准实验室出。	是否改传递报告。	参照即将发布的《环境空气自动监测标准传递管理规定》执行。
3	编制说明 5.3.2 第 11 页	0.1mbar	国际单位	SRP 电子模块压力单位为 mbar，建议不修改。
4	2.6 零空气	零空气定义？	不含臭氧，以及与臭氧能够发生反应的组分的合成空气或纯化的压缩空气。	本标准参考了 HJ 590 关于零空气的定义。
5	2.6	本标准中的【零空气】，是否需要区分通常意义上的【零空气】？	如果有区别，请在概念上进行明确。	本标准参考了 HJ 590 关于零空气的定义。
6	图 2 和 4.3	图中应该体现出多台操作。	修改	多台操作不是本标准必须规定的内容。
7	5.3	斜率和截距的要求，是否是必须的？与【结果分析】不符。	修改	斜率和截距是必须的，需据此判断是否需要校准。

根据有关工作需要，2017 年 6 月原环境保护部环境监测司组织召开了技术审查会，并与其他标准以作业指导书的形式发布。

8. 参考文献

- [1] HJ 590-2010 环境空气臭氧的测定紫外光度法
- [2] GB 3095-2012 环境空气质量标准
- [3] HJ 630-2011 环境监测质量管理技术导则
- [4] HJ 654-2013 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃和CO）连续监测系统技术要求及检测方法
- [5] HJ 193-2013 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃和CO）连续监测系统安装和验收技术规范
- [6] JJG 1077-2012 《臭氧气体分析仪》的检定规程
- [7] US EPA. Standard Operating Procedures for Verification of EPA's Ozone Standard Reference Photometer, Operation Manual
- [8] US EPA. Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone, Technical Assistance Document
- [9] US EPA. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement System QA Handbook Volume II