

# HJ

## 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1319—2023

### 环境空气监测臭氧传递标准 校准技术规范

Technical specifications for the ozone transfer standards calibration of  
ambient air monitoring

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2023-11-27 发布

2024-06-01 实施

生态环境部 发布

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气监测臭氧传递标准的校准工作，制定本标准。

本标准规定了环境空气监测臭氧传递标准校准所需的系统组成与原理、技术要求、校准工作流程和要求等。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心、山东省生态环境监测中心、中国环境科学研究院。

本标准生态环境部 2023 年 11 月 27 日批准。

本标准自 2024 年 6 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



# 环境空气监测臭氧传递标准校准技术规范

警告：本标准使用的臭氧气体有刺激性，操作过程中产生的臭氧气体应及时排出室外。

## 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技术要求。

本标准适用于校准环境空气监测臭氧传递标准，浓度范围为 1 nmol/mol~500 nmol/mol。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

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  
HJ 1099 环境空气臭氧监测一级校准技术规范

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**传递标准** transfer standard

在测量标准相互比较中用作媒介的测量标准。

### 3.2

**臭氧传递标准** ozone transfer standard

依据相关操作规程，能够准确再现或者分析、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原级标准的量值或者用于校准现场臭氧分析仪。

注：臭氧传递标准根据工作原理分为分析型臭氧传递标准和发生型臭氧传递标准。根据在臭氧量值传递中所处的位置，分为二级传递标准、三级传递标准和四级传递标准。

### 3.3

**分析型臭氧传递标准** analyzer for ozone transfer standard

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

### 3.4

**发生型臭氧传递标准** generator for ozone transfer standard

该类传递标准仅含有臭氧发生器、不含有臭氧紫外光度计，通过调节臭氧发生器的功率等方式控制发生的臭氧浓度，不能实时测定所发生的臭氧浓度。发生型传递标准仅适用于对现场臭氧分析仪开展质量控制工作，不适用于校准分析型传递标准。

3.5

**计量溯源链 metrological traceability chain**

用于将测量结果与参照对象联系起来的测量标准和校准的次序。

3.6

**原级测量标准 primary measurement standard**

使用原级参考测量程序或约定选用的一种人造物品建立的测量标准，简称原级标准。

注：本标准中的臭氧原级标准即 HJ 1099 规定的臭氧一级标准。

3.7

**二级传递标准 level-2 transfer standard**

由原级标准直接校准的传递标准。

注：臭氧二级传递标准的量值可根据 HJ 1099 的相关要求直接溯源到臭氧原级标准。二级传递标准为分析型传递标准。

3.8

**三级传递标准 level-3 transfer standard**

由二级传递标准直接校准的传递标准，量值通过二级传递标准间接溯源到原级标准。

3.9

**四级传递标准 level-4 transfer standard**

由三级传递标准校准的传递标准，量值通过三级、二级传递标准间接溯源到原级标准。

3.10

**工作测量标准 working measurement standard**

用于日常校准或检定测量仪器或测量系统的测量标准，简称工作标准。

3.11

**核查装置 check device**

用于日常验证测量仪器或测量系统性能的装置，也称核查标准。

3.12

**零点气 zero gas**

目标组分含量足够低，用于使给定的仪器在给定的含量范围内产生零响应的气体或混合气体。

注：本标准中零点气为不含 O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、烃类化合物及其他能使臭氧紫外光度计产生紫外吸收的物质的空气。

3.13

**参比状态 reference conditions**

在测量和/或计算气体和混合气体体积时应参考的压力和温度值。

注：生态环境监测标准中参比状态，温度为 298.15 K，压力为 101.325 kPa 时的气体状态。

## 4 系统组成与原理

### 4.1 分析型传递标准校准系统

校准系统由零点气发生单元、臭氧发生器、臭氧传递标准 A（上级分析型臭氧传递标准，经更高级别臭氧标准校准合格）、臭氧传递标准 B（被校准分析型臭氧传递标准）等组成，连接方式见图 1。零点气和臭氧样品空气分别通入零点气和样品空气输出多支管，零点气输出多支管气体出口分别连接至臭氧传递标准 A 和臭氧传递标准 B 的臭氧紫外光度计前端的零点气电磁阀，样品空气输出多支管气体出口分别连接至臭氧传递标准 A 和臭氧传递标准 B 的臭氧紫外光度计前端的样品空气电磁阀。在电磁阀的控制下，零点气和样品空气交替进入臭氧传递标准的臭氧紫外光度计，并根据朗伯-比尔定律计

算，分别得到臭氧传递标准 A 和臭氧传递标准 B 测定的臭氧摩尔分数  $x_A$  和  $x_B$ ，并将  $x_A$ （不包括零点）溯源至臭氧原级标准测定的标准浓度  $x_{SRP}$ 。通过比较  $x_B$  和  $x_{SRP}$ ，校准臭氧传递标准 B。

注：臭氧传递标准 A 与臭氧传递标准 B 应使用同一来源的零点气。

## 4.2 发生型传递标准校准系统

校准系统由零点气发生单元、臭氧传递标准 A（上级分析型臭氧传递标准，经更高级别臭氧标准校准合格）、臭氧传递标准 B（被校准发生型臭氧传递标准）等组成，连接方式见图 2。零点气分别通入臭氧传递标准 B 和零点气输出多支管中，臭氧传递标准 B 产生的臭氧样品空气通入样品空气输出多支管中。零点气输出多支管气体出口连接至臭氧传递标准 A 的零点气电磁阀，样品空气输出多支管气体出口连接至臭氧传递标准 A 的样品空气电磁阀。调节臭氧传递标准 B 中的臭氧发生器的功率，记录不同功率下臭氧传递标准 A 的测定浓度  $x_A$ ，并将  $x_A$ （不包括零点）溯源至臭氧原级标准测定的标准浓度  $x_{SRP}$ ，校准臭氧传递标准 B。

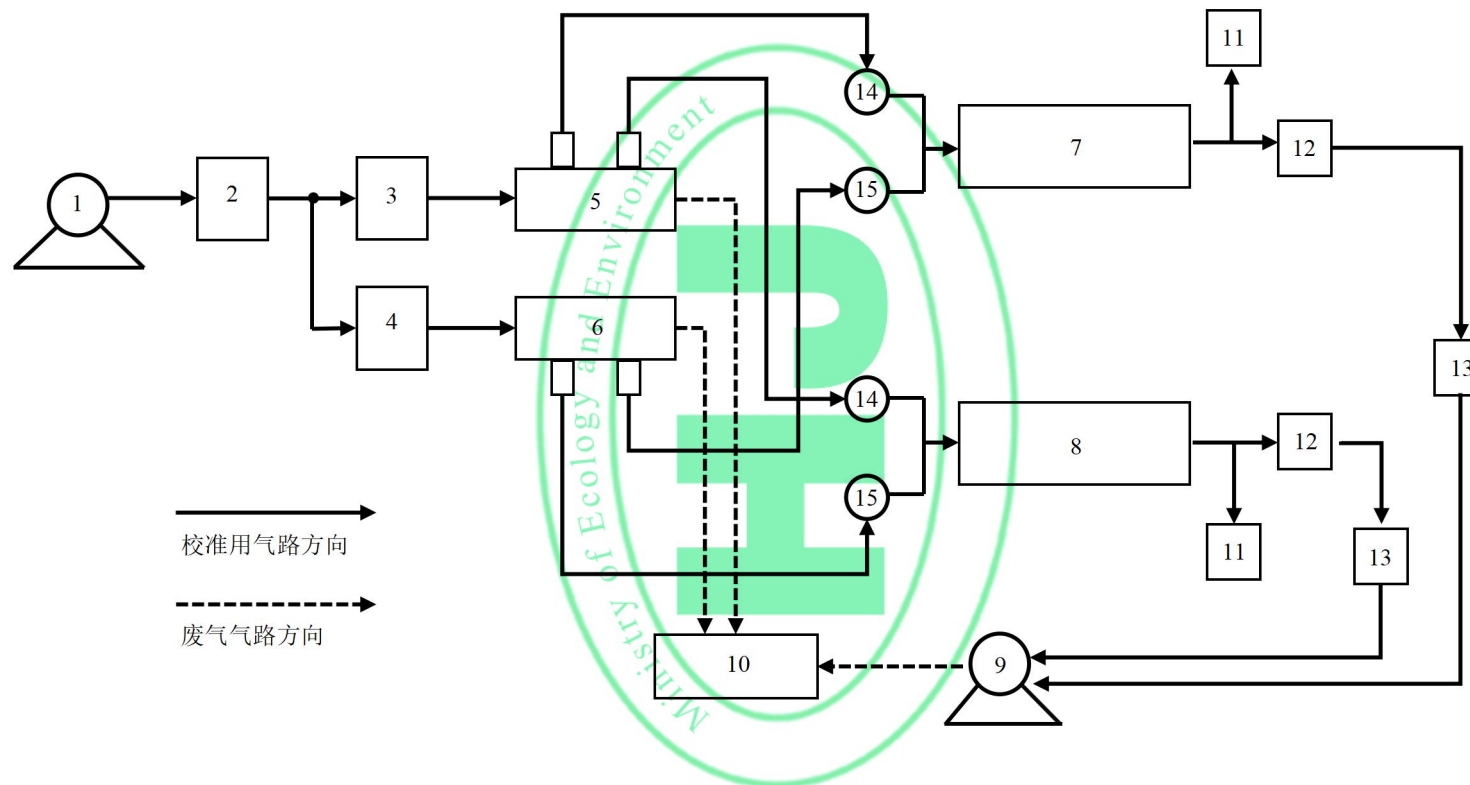
注：臭氧传递标准 A 与臭氧传递标准 B 应使用同一来源的零点气。

## 4.3 臭氧传递标准

### 4.3.1 带有臭氧发生器的分析型臭氧传递标准

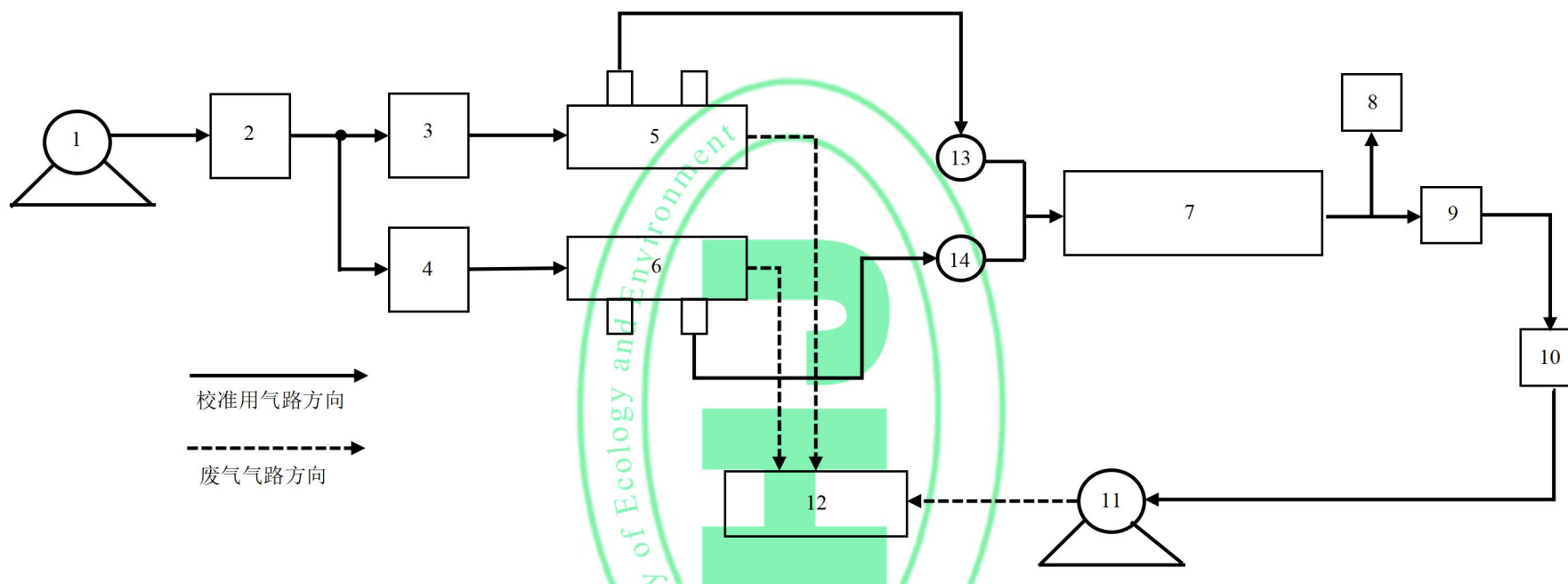
分析型臭氧传递标准分为带有臭氧发生器或不带有臭氧发生器的分析型臭氧传递标准。不带有臭氧发生器的分析型臭氧传递标准主要用于校准现场发生型传递标准，不能用于测定环境空气。分析型臭氧传递标准性能和功能要求如下：

- a) 测量范围在 0 nmol/mol~500 nmol/mol 内可调，最小显示单位 $\leq$ 1 nmol/mol；
- b) 臭氧浓度发生误差应符合 HJ 654 的要求；
- c) 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）、实时采样流量、吸收池内实时温度和压强、汞灯实时温度、紫外检测器实时光强等状态参数；
- d) 通过仪器面板操作能够修改臭氧紫外光度计的校准参数（例如斜率、截距）；
- e) 温度和气压传感器可调整；
- f) 臭氧紫外光度计前端零点气或样品空气电磁阀可分别使用外部提供的零点气或样品空气；
- g) 实时测定的臭氧浓度可通过通讯线路实时传输至工业控制计算机。



1——空气压缩机；2——零点气发生器；3——臭氧发生器；4——流量控制装置；5——样品空气输出多支管；6——零点气输出多支管；7——上级传递标准 A 的臭氧紫外光度计；8——被校准传递标准 B 的臭氧紫外光度计；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——零点气电磁阀。

图 1 校准分析型传递标准气路连接示意图



1——空气压缩机；2——零点气发生器；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——零点气输出多支管；7——上级传递标准 A 臭氧紫外光度计；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——零点气电磁阀。

图 2 校准发生型传递标准气路连接示意图

#### 4.3.2 发生型臭氧传递标准

发生型臭氧传递标准与零点气发生单元接通后，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。该类型传递标准主要用于校准现场的环境空气臭氧分析仪。其性能和功能要求如下：

- a) 发生型传递标准的输出流量、臭氧浓度在量程范围内可通过仪器面板调节；
- b) 量程范围在 0 nmol/mol~500 nmol/mol 内可调；
- c) 臭氧浓度发生误差应符合 HJ 654 的要求。

#### 4.4 输出多支管

输出多支管的材质应采用不与臭氧发生反应的惰性材料，如硼硅酸盐玻璃、聚四氟乙烯等，输出多支管的直径和排气口尺寸应满足工作要求。为防止环境空气倒流进入多支管，在校准过程中可封闭适当数量的未使用排气口。

#### 4.5 零点气发生单元

##### 4.5.1 零点气发生单元组成

零点气发生单元主要由空气压缩机、脱水装置和零点气发生器组成，结构如图 3 所示。

##### 4.5.2 空气压缩机

产生压缩空气，为校准提供满足流量要求气体的装置。

##### 4.5.3 脱水装置

串联在空气压缩机的输出端，用于干燥压缩空气的装置。典型的脱水装置由水气分离器、分子筛涂除器和变色硅胶涂除器组成。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%的地区和时段可加装脱水装置。

##### 4.5.4 零点气发生器

串联在脱水装置后端，用于清除空气中的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、NO、O<sub>3</sub>、CO 和烃类化合物等干扰校准过程的气态污染物，主要组成部分如下：

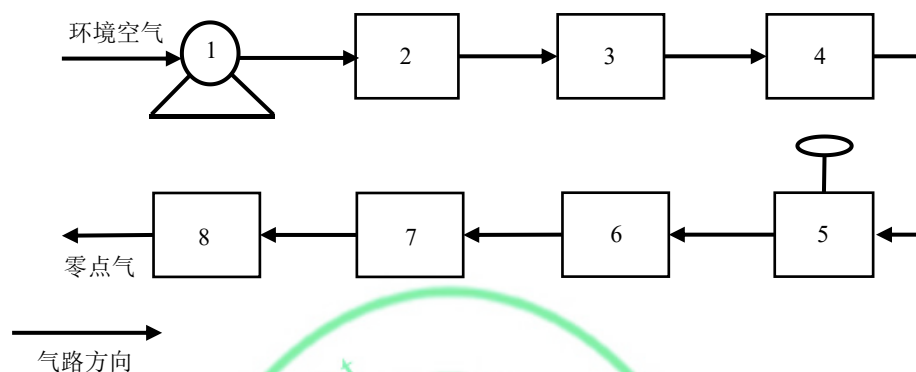
- a) 压力调节装置，用于保障输出压力恒定；
- b) 氧化催化反应室，通过内部的高温催化反应将 CO 氧化成为 CO<sub>2</sub>，将甲烷等烃类化合物氧化成水和 CO<sub>2</sub>；
- c) 氧化室，填充氧化剂，将 NO 氧化成为 NO<sub>2</sub>；
- d) 清除室，填充吸附剂，通过吸附作用清除 NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 等化合物。

##### 4.5.5 零点气发生单元性能要求

零点气发生单元应满足以下性能要求：

- a) 输出的零点气流量应至少比上级标准和被校准的传递标准所需的总流量大 1 L/min；
- b) 输出压力可调节。





1——空气压缩机；2——水气分离器；3——分子筛涂除器；4——变色硅胶涂除器；5——压力调节装置；  
6——氧化催化反应室；7——氧化室；8——清除室。

图3 典型的零点气发生单元示意图

## 5 干扰和消除

空气中 NO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CO 和烃类化合物达到一定浓度时会干扰臭氧的测定，影响校准，通过零点气发生单元可消除以上干扰。

## 6 试剂和材料

### 6.1 气路管线

气路管线应采用硼硅酸盐玻璃、聚四氟乙烯等不与臭氧发生化学反应的惰性材料。气路管线应避免泄漏。

### 6.2 氧化剂

氧化剂装填于涂除罐中，组成氧化室，用于将空气中的 NO 氧化生成 NO<sub>2</sub>。依据零点气发生器说明书选择合适的氧化剂种类。

### 6.3 吸附剂

吸附剂装填于涂除罐中，组成清除室，用于清除空气中的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、烃类化合物、O<sub>3</sub> 等。依据零点气发生器说明书选择合适的吸附剂种类。

## 7 技术要求

### 7.1 臭氧校准实验室要求

#### 7.1.1 环境要求

校准实验室内环境要求如下：

- a) 实验室温度在 10 °C~30 °C 之间，臭氧校准期间实验室内温度波动在±3 °C/h 以内；
- b) 相对湿度≤80%；
- c) 配置通风设备和废气排出口，保持室内空气清洁。

### 7.1.2 辅助设备配备要求

辅助设备配备要求如下：

- a) 实验室内宜至少配有 1 台工作标准和 1 台核查装置，并在校准有效期内；
- b) 实验室内应配有独立的零点气发生单元；
- c) 实验室内应配有输出多支管；
- d) 臭氧校准实验室常用辅助设备推荐清单见表 1。

表 1 臭氧校准实验室常用辅助设备推荐清单

序号	仪器名称	技术要求	数量	用途
1	流量计	0 L/min~10 L/min (可溯源至国家计量基准/标准)	1	测量气体流量。
2	气压计	最大允许误差在±0.1 kPa 以内 (可溯源至国家计量基准/标准)	1	测量实验室气压； 比对传递标准中的气压传感器。
3	温度计	最大允许误差在±1 °C 以内，分辨率达到±0.1 °C (可溯源至国家计量基准/标准)	1	测量实验室温度； 比对传递标准中的温度传感器。

### 7.2 气路连接要求

气路连接要求如下：

- a) 气路管线应尽量缩短，以减少样品空气在管线中的保留时间；
- b) 各连接处应连接紧密，不发生漏气、脱落现象。

## 8 传递标准校准工作流程

传递标准校准工作流程示意图如图 4 所示。

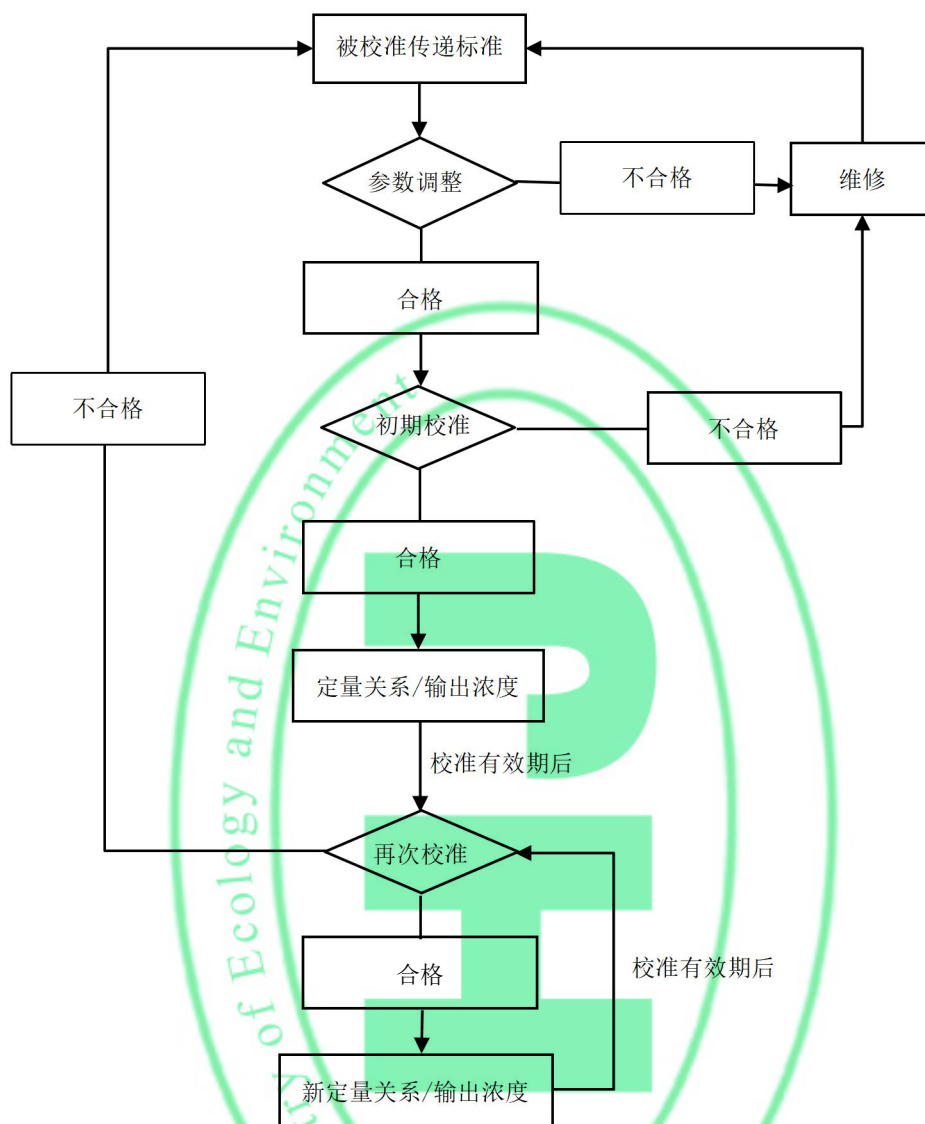


图 4 传递标准的校准工作流程示意图

## 9 分析型传递标准校准

### 9.1 参数调整

#### 9.1.1 零点核查与调整

零点核查与调整要求如下：

- a) 开机预热（通常预热时间为 0.5 h~1 h）、臭氧老化（发生 $\geq 400$  nmol/mol 或满量程的高浓度臭氧通过校准管路）后，将臭氧发生浓度设置为 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 的摩尔分数  $x_A$  和  $x_B$ ；
- b) 调整被校准传递标准 B 的相关校准参数（截距），使  $x_B$  尽量接近 0 nmol/mol。

### 9.1.2 量程核查与调整

量程核查与调整要求如下：

- a) 零点调整完成后，将臭氧发生浓度设置为 400 nmol/mol 或量程的 80%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 的摩尔分数  $x_A$  和  $x_B$ ；
- b) 根据传递标准 A 量值与臭氧原级标准量值的线性关系，将  $x_A$  溯源至原级标准量值  $x_{SRP}$ ，参考  $x_{SRP}$  调整传递标准 B 的相关校准参数（斜率），使  $x_B$  尽量接近  $x_{SRP}$ 。

### 9.1.3 第二次零点核查

第二次零点核查要求如下：

- a) 量程调整完成后，将臭氧发生浓度再次设置为 0 nmol/mol，再次开展零点核查，若零点偏移较大（如超过 1 nmol/mol），应重复零点调整和量程核查与调整；
- b) 多次调整后若零点核查和量程核查仍不合格，应检查气路连接，若气路连接无问题，则应维修。

## 9.2 校准

### 9.2.1 校准操作要求

校准要求如下：

- a) 校准至少开展 1 次；
- b) 每次校准至少包含 6 个浓度点，最低浓度点为 0 nmol/mol，最高浓度点为 400 nmol/mol～450 nmol/mol（或量程的 80%～90%），其他浓度点均匀分布在最低和最高浓度点之间，例如选择 0 nmol/mol、50 nmol/mol、150 nmol/mol、250 nmol/mol、350 nmol/mol、450 nmol/mol 浓度点；
- c) 在每个浓度点的读数前，应稳定 5 min～20 min，待上级传递标准和被校准传递标准示值均稳定后再同时读数，每个浓度点至少重复读数 6 次，每次读数之间间隔 0.5 min～2 min。
- d) 有条件的实验室宜开展多次校准，根据每次校准曲线的斜率和截距，计算各次校准曲线斜率和截距的标准偏差，评价校准结果的重复性，并使用平均斜率和平均截距作为最终结果。

### 9.2.2 校准各项指标的计算过程与合格标准

#### 9.2.2.1 各浓度点示值的精密度评价

按照公式（1）计算分析型臭氧传递标准第  $i$  个浓度点的平均浓度（以摩尔分数  $x_i$  计）。

$$x_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_{i,j}}{n} \quad (1)$$

式中： $x_i$ ——分析型臭氧传递标准第  $i$  个浓度点的平均浓度，nmol/mol；

$x_{i,j}$ ——分析型臭氧传递标准第  $i$  个浓度点的第  $j$  次重复读数，nmol/mol；

$n$ ——每个浓度点的重复读数次数。

标准偏差  $S_i$  按照公式（2）计算，以评价不同浓度点示值的精密度。

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_{i,j} - x_i)^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中： $S_i$ ——分析型臭氧传递标准第  $i$  个浓度点的标准偏差，nmol/mol；

$x_{i,j}$ ——分析型臭氧传递标准第  $i$  个浓度点的第  $j$  次重复读数，nmol/mol；

$x_i$ ——分析型臭氧传递标准第  $i$  个浓度的平均浓度，nmol/mol；

$n$ ——每个浓度点的重复读数次数。

第  $i$  个浓度点的精密度应符合  $S_i \leq 2$  nmol/mol。若精密度合格，则  $x_i$  为该浓度点的有效浓度。

### 9.2.2.2 校准曲线

该次校准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 9.2.2.1 要求，通过最小二乘法建立该次被校准传递标准 B 示值与原级标准量值的线性关系，计算过程如下：

- a) 根据上级传递标准 A 示值与原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溯源至原级标准量值；
- b) 根据原级标准量值和被校准传递标准 B 在各浓度点的平均浓度，以原级标准量值为纵坐标，以被校准传递标准 B 示值为横坐标，根据最小二乘法建立校准曲线，校准曲线各项指标应符合以下要求：
  - 1) 相关系数  $r > 0.999$ ；
  - 2) 斜率  $a \in [0.97, 1.03]$ ；
  - 3) 截距  $b \in [-3 \text{ nmol/mol}, 3 \text{ nmol/mol}]$ 。

### 9.2.3 校准的有效期

校准有效期为 6 个月。有效期内，若出现以下情况应重新校准：

- a) 仪器校准参数调整；
- b) 影响仪器量值的维修；
- c) 使用单位的内部质量控制活动（如工作标准-核查装置间的比对）确认量值出现了明显偏差；
- d) 对于外出使用的传递标准，可增加校准频次，在一次外出工作结束后重新校准，或采用上级标准或同级核查装置比对，检查量值是否由于外出工作出现了明显偏差，如量值发生明显变化，应及时排查和纠正外出期间的工作结果。

## 10 发生型臭氧传递标准校准

### 10.1 校准要求

发生型臭氧传递标准应定期对其各输出浓度点校准，校准过程中，应记录流量、环境气压、环境温度、汞灯温度等参数。校准工作地点应选择在发生型臭氧传递标准的工作地点或附近环境差异较小的实验室。校准气路连接参考 4.2。

### 10.2 初期校准

#### 10.2.1 初期校准要求

初期校准要求如下：

- 校准之前，参与校准的各台传递标准应经过充分的预热和臭氧老化；
- 被校准的输出浓度点根据相关单位的实际工作要求选择；
- 变更发生型臭氧传递标准输出浓度后，应稳定 5 min~20 min，待上级分析型臭氧传递标准示值稳定后再读数。每个浓度点至少重复读数 6 次，每次读数之间间隔 0.5 min~2 min。

### 10.2.2 输出浓度点示值的精密度评价

各输出浓度点示值的精密度评价方法同 9.2.2.1。

### 10.2.3 多次臭氧发生浓度重复性评价

重复 3 次校准，每一次结束后应关机等待仪器冷却后再开机进入下一次校准。各次输出浓度点示值的精密度均应满足 10.2.2 的要求。分别按照公式（3）、公式（4）、公式（5）计算第  $i$  个浓度点在第  $l$  次校准的臭氧发生浓度偏差  $e_{i,l}$  与相对偏差  $RE_{i,l}$ ：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{l=1}^3 x_{i,l}}{3} \quad (3)$$

式中： $\bar{x}_i$ ——第  $i$  个浓度点 3 次校准的平均臭氧发生浓度，nmol/mol；  
 $x_{i,l}$ ——第  $i$  个浓度点在第  $l$  次校准的臭氧发生浓度（原级标准浓度，非分析型传递标准示值），nmol/mol。

$$d_{i,l} = x_{i,l} - \bar{x}_i \quad (4)$$

式中： $d_{i,l}$ ——第  $i$  个浓度点在第  $l$  次校准的臭氧发生浓度偏差，nmol/mol；  
 $x_{i,l}$ ——第  $i$  个浓度点在第  $l$  次校准的臭氧发生浓度（原级标准量值，非分析型传递标准示值），nmol/mol；  
 $\bar{x}_i$ ——第  $i$  个浓度点 3 次校准的平均臭氧发生浓度，nmol/mol。

$$d_{r,i,l} = \frac{d_{i,l}}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $d_{r,i,l}$ ——第  $i$  个浓度点在第  $l$  次校准的臭氧发生浓度相对偏差，%；  
 $e_{i,l}$ ——第  $i$  个浓度点在第  $l$  次校准的臭氧发生浓度偏差，nmol/mol；  
 $\bar{x}_i$ ——第  $i$  个浓度点 3 次校准的平均臭氧发生浓度，nmol/mol。

每次校准中，各浓度点的臭氧发生浓度偏差  $d_{i,l}$  或相对偏差  $d_{r,i,l}$  应满足： $d_{i,l}$  在  $\pm 2$  nmol/mol 范围内或  $d_{r,i,l}$  在  $\pm 2\%$  范围内。

### 10.2.4 实际输出浓度

如各次校准中各浓度点臭氧发生浓度偏差满足 10.2.3 的要求，则平均值  $\bar{x}_i$  为发生型臭氧传递标准在  $i$  浓度点输出的实际浓度。发生型臭氧传递标准使用经过校准的实际输出浓度对现场臭氧分析仪进行质量控制。

## 10.3 再次校准

### 10.3.1 输出浓度点示值的精密度评价

在校准有效期内，应对各输出浓度点开展再次校准，操作步骤同 10.2，校准 1 次，各浓度点示值的精密度评价方法同 10.2.2。

### 10.3.2 臭氧发生浓度复现性评价

若输出浓度点示值的精密度评价合格（10.3.1），按照公式（4）和（5）计算本次校准中各浓度点臭氧输出浓度相对于上次校准后各浓度点校准结果的偏差与相对偏差，合格标准同 10.2.3。

### 10.3.3 实际输出浓度

若臭氧发生浓度复现性评价合格（10.3.2），按照公式（3）计算本次*i*浓度点臭氧输出浓度与最近 2 次的臭氧输出浓度的平均值，为发生型臭氧传递标准在各浓度点的实际输出浓度。发生型臭氧传递标准使用新校准过的实际输出浓度对现场臭氧分析仪进行质量控制。

### 10.3.4 再次校准不合格

若 10.3.1 或 10.3.2 不合格，仪器性能检修后重新开展初期校准（10.2），并对其校准的现场臭氧分析仪重新开展零点核查与调整和量程核查与调整。

## 10.4 校准的有效期

校准有效期为 3 个月。有效期内，若出现以下情况应重新校准：

- a) 气体流量、汞灯温度、气压等重要参数发生显著改变；
- b) 仪器经过可能影响臭氧发生准确性的维修。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 上级传递标准的量值溯源

上级传递标准应能溯源至臭氧原级标准，且在校准有效期内。

### 11.2 开机预热与臭氧老化

校准操作开始前，传递标准应经开机预热至各项状态参数稳定。开机预热完成后，进行臭氧老化。

### 11.3 传递标准温度、气压传感器的校准

每年应使用可溯源至国家计量基准/标准的温度和气压计量标准器具对传递标准的温度和气压传感器开展比对/校准，比对/校准结果应满足：

- a) 温度传感器示值误差在 $\pm 0.5$  °C 范围之内；
- b) 压力传感器示值误差在 $\pm 0.2$  kPa 范围内。

### 11.4 流量检查

使用流量计对零点气流量、臭氧样品气体流量等进行测定，保证提供的零点气和臭氧样品空气流量满足校准要求。

### 11.5 期间核查

定期比对工作标准与核查装置（或上级标准）的量值，如发现工作标准和核查装置之间量值存在较大偏差，应及时将工作标准和核查装置送至上级臭氧标准处重新校准。核查装置与工作标准两者溯

## HJ 1319—2023

源至原级标准浓度后，通过最小二乘法建立的回归曲线斜率宜在[0.97, 1.03]范围内，截距宜在[-3 nmol/mol, 3 nmol/mol]范围内，相关系数宜大于 0.999。

核查装置用来检查工作标准量值是否出现严重偏差，不能使用其量值校准同级别工作标准。





附 录 A  
(资料性附录)  
臭氧传递标准间校准记录表格

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:			
本次校准前与原级标准量值的定量关系: $x_{SRP}$ (原级标准臭氧量值, nmol/mol) = ( ) $\times x_B$ (被校准传递标准示值, 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:					
与原级标准量值的定量关系: $x_{SRP}$ (原级标准臭氧量值, nmol/mol) = ( ) $\times x_A$ (上级传递标准示值, nmol/mol) + ( ) (nmol/mol)										
校准信息										
多点校准		重复读取数值						均值	示值精密度	
		1	2	3	4	5	6		S	是否合格
浓度点 1: ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	原级标准									
浓度点 2: ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	原级标准									
浓度点 3: ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	原级标准									

校准信息										
多点校准		重复读取数值						均值	示值精密度	
		1	2	3	4	5	6		S	是否合格
浓度点 4: ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	原级标准									
浓度点 5: ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	原级标准									
浓度点 6: ( ) nmol/mol	被校准标准									
	上级标准									
	原级标准									
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										
本次校准后与原级标准量值的定量关系: $x_{SRP}$ (原级标准臭氧量值, nmol/mol) = ( ) $\times x_B$ (被校准传递标准示值, nmol/mol) + ( ) (nmol/mol)										
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.2 初期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：		汞灯温度：		级别：		最近溯源时间：	
各浓度点信息 (nmol/mol)	功率 1：		功率 2：		功率 3：		功率 4：		功率 5：		功率 6：		
	第一次输出浓度												
	第二次输出浓度												
	第三次输出浓度												
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：			
与原级标准量值的定量关系： $x_{SRP}$ （原级标准臭氧量值，nmol/mol）=（      ） $\times x_A$ （上级传递标准示值，nmol/mol）+（      ）（nmol/mol）													
第一次校准信息													
多点校准	重复读取数值						本次均值	示值精密度		臭氧发生误差			更新后的标准浓度
	1	2	3	4	5	6		S	是否合格	偏差	相对偏差	是否合格	
电压 1	上级标准示值												
	原级标准量值												
电压 2	上级标准示值												
	原级标准量值												
电压 3	上级标准示值												
	原级标准量值												
电压 4	上级标准示值												
	原级标准量值												
电压 5	上级标准示值												
	原级标准量值												
电压 6	上级标准示值												
	原级标准量值												

第二次校准信息														
多点校准		重复读取数值						本次均值	示值精密密度		臭氧发生误差			更新后的标准浓度
		1	2	3	4	5	6		S	是否合格	偏差	相对偏差	是否合格	
电压 1	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 2	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 3	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 4	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 5	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 6	上级标准示值													
	原级标准量值													
第三次校准信息														
多点校准		重复读取数值						本次均值	示值精密密度		臭氧发生误差			更新后的标准浓度
		1	2	3	4	5	6		S	是否合格	偏差	相对偏差	是否合格	
电压 1	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 2	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 3	上级标准示值													
	原级标准量值													

第三次校准信息														
多点校准		重复读取数值						本次均值	示值精密密度		臭氧发生误差			更新后的标准浓度
		1	2	3	4	5	6		S	是否合格	偏差	相对偏差	是否合格	
电压 4	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 5	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 6	上级标准示值													
	原级标准量值													
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 再次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：		汞灯温度：		级别：		最近溯源时间：		
各浓度点信息 (nmol/mol)		功率 1		功率 2		功率 3		功率 4		功率 5		功率 6		
	本次输出浓度													
	前一次次输出浓度													
	前二次输出浓度													
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：				
与原级标准量值的定量关系： $x_{SRP}$ （原级标准臭氧量值，nmol/mol）=（      ） $\times x_A$ （上级传递标准示值，nmol/mol）+（      ）（nmol/mol）														
本次校准信息														
多点校准		重复读取数值						本次均值	示值精密度		臭氧发生误差			更新后的标准浓度
		1	2	3	4	5	6		S	是否合格	偏差	相对偏差	是否合格	
电压 1	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 2	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 3	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 4	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 5	上级标准示值													
	原级标准量值													
电压 6	上级标准示值													
	原级标准量值													
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：						