

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1096-2020

环境空气臭氧监测一级校准技术规范

Technical specifications for level 1 calibration

of ambient air ozone monitoring

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2020-02-12 发布

2020-04-12 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 臭氧监测一级校准设施的组成与要求.....	2
5 臭氧监测一级校准方法.....	4
6 结果计算与评价	6
7 复校时间间隔	7
8 质量保证与质量控制.....	8
附录 A（资料性附录） 臭氧传递标准/臭氧控制标准的性能指标	9
附录 B（资料性附录） 臭氧监测一级校准报告模版	10
附录 C（资料性附录） 臭氧标准参考光度计的性能核查方法	12
附录 D（资料性附录） 臭氧标准参考光度计的性能核查记录表格	15

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》，保护生态环境，保障人体健康，规范环境空气臭氧监测一级校准操作，制定本标准。

本标准规定了环境空气臭氧监测一级校准的要求、臭氧一级标准校准臭氧传递标准的方法及其质量保证与质量控制。

本标准的附录 A～附录 D 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。

本标准起草单位：生态环境部标准样品研究所。

本标准验证单位：中国环境监测总站、上海市环境监测中心、江苏省环境监测中心。

本标准生态环境部 2020 年 2 月 12 日批准。

本标准自 2020 年 4 月 12 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气臭氧监测一级校准技术规范

1 适用范围

本标准规定了环境空气臭氧监测一级校准的要求、臭氧一级标准校准臭氧传递标准的方法及其质量保证与质量控制。

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。

其他臭氧标准参考光度计可参照本标准对臭氧传递标准开展校准。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 590 环境空气 臭氧的测定 紫外光度法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

校准 calibration

在规定条件下的一组操作，其第一步是确定由测量标准提供的量值与相应示值之间的关系，第二步则是用此信息确定由示值得到测量结果的关系，这里测量标准提供的量值与相应示值都具有测量不确定度。

3.2

臭氧标准参考光度计 ozone standard reference photometer (SRP)

基于臭氧对特定波长(253.7 nm)的紫外线具有显著吸收的原理，采用紫外双光程检测技术，被国际权威组织认定的臭氧标准计量器具。

3.3

臭氧一级标准 ozone level 1 standard

指被生态环境监测主管部门认定的臭氧标准参考光度计，为全国生态环境系统的最高计量器具。臭氧一级标准主要用于与国家计量基(标)准的量值比对、与生态环境系统内 SRP 的量值比对及向臭氧传递标准进行量值传递。

3.4

臭氧传递标准 ozone transfer standard

指依照相关操作规程，能够准确再现或准确分析臭氧浓度、可溯源至更高级别或更高权威标准的可运输仪器设备。臭氧传递标准用于传递臭氧一级标准的权威性或用于校准监测站点的臭氧校准仪器或臭氧分析仪器。

3.5

臭氧控制标准 ozone control standard

经臭氧标准参考光度计校准后的臭氧传递标准，是 SRP 的质量保证与质量控制仪器，通常放置在实验室内。主要用作臭氧标准参考光度计发生故障时的备用标准或对臭氧监测一级校准存在质疑时的参考标准。

3.6

臭氧监测一级校准 ozone monitoring level 1 calibration

指臭氧一级标准校准臭氧传递标准或臭氧控制标准的光度计的操作，用以确立臭氧传递标准或臭氧控制标准与臭氧一级标准之间臭氧浓度的定量关系。

3.7

零气 zero air

指不含臭氧、二氧化硫、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。

3.8

量值溯源 traceability

指测量结果通过具有适当准确度的中间比较环节，逐级向上追溯至国家计量基准或国家计量标准的过程。

4 臭氧监测一级校准设施的组成与要求

4.1 臭氧监测一级校准设施的组成

臭氧监测一级校准设施由臭氧标准参考光度计、零气发生装置、辅助设备、臭氧传递标准和数据采集传输设备组成，如图 1 所示。

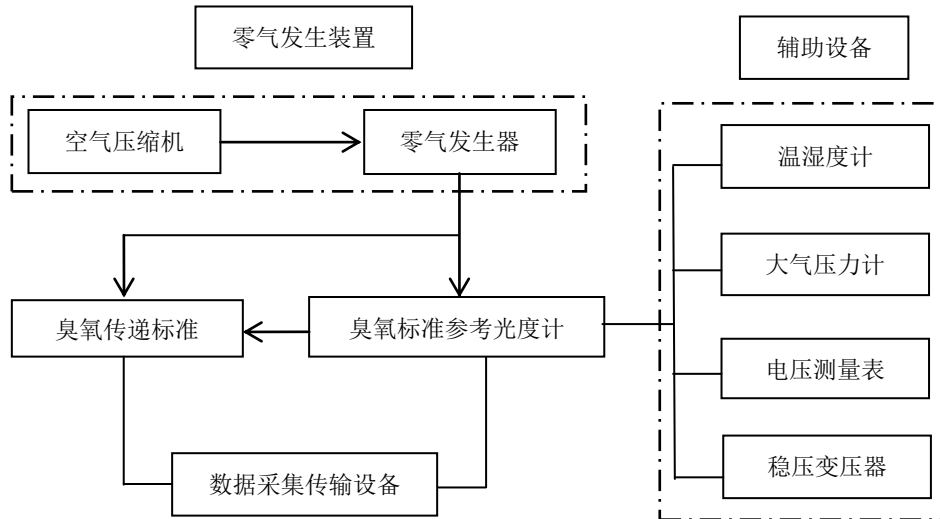


图1 臭氧监测一级校准设施的组成

4.2 臭氧监测一级校准环境设施的要求

4.2.1 环境条件

温度保持在 $(15\sim 30)^{\circ}\text{C}$ 之间，温度波动应不超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。选用适当的空调系统，能够自动控制实验室室内温度并保持足够的空气循环使温度分布平衡。勿使空调正对着仪器吹送。

相对湿度保持在 $(10\sim 50)\%$ 之间。当湿度不能满足要求时，需要配备除湿机或加湿器，使用时避免除湿机或加湿器正对着仪器。

实验室应配置良好的通风设备和废气排出口。臭氧标准参考光度计的工作台面应设置抽风系统，排走校准过程中产生的过剩臭氧。废气排出口应配置活性炭吸附吸收等装置，避免造成污染。

供电系统应配有电源过压、过载和漏电保护装置，供电电压保持在： $220\times(1\pm 10\%)\text{V}$ ， $(50\pm 1)\text{Hz}$ 。实验室应具有良好的接地线路，接地电阻 $<4\ \Omega$ 。如臭氧标准参考光度计的供电电压要求为 $110\times(1\pm 10\%)\text{V}$ ，需配置稳压变压器，条件允许应配备不间断电源。

4.2.2 仪器设备要求

4.2.2.1 零气发生装置

零气发生装置主要由空气压缩机和零气发生器组成，为臭氧监测一级校准提供稳定的零气源。零气发生器需配置颗粒物滤除装置、臭氧等干扰物滤除装置和气体干燥装置，且能够输出压力至少为 172 kPa 的零气。零气指标应符合 HJ 590 的相关要求。

4.2.2.2 辅助设备

辅助设备用于环境的温度、湿度、压力、电压等的测量或调节，主要由温湿度计、大气压力计、电压测量表、稳压变压器等组成。

温湿度计应能够显示实时数据，具备数据存储和导出功能。温度计量程范围： $(0\sim 50)^{\circ}\text{C}$ ，

准确度： $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ；湿度计量程范围：相对湿度（0~100）%，准确度：相对湿度 $\pm 3\%$ 。

大气压力计应能够显示实时数据，具备数据存储和导出功能，压力单位应包含“mbar”。
大气压力计准确度： $\pm 0.1\text{ mbar}$ 。

电压测量表应能够显示实时数据，用于准确测量臭氧标准参考光度计的内部电压。电压表量程范围：（0~5000）mV，准确度： $\pm 0.1\text{ mV}$ 。

稳压变压器应能够提供稳定的交流电源，能够输出 110 V 的单相电压。稳压变压器输出电压： $110 \times (1 \pm 10\%) \text{ V}$ 。

4.2.2.3 臭氧传递标准/臭氧控制标准

臭氧传递标准/臭氧控制标准仪器应具有产品铭牌，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。仪器表面应完好无损，无明显缺陷，各零部件连接可靠，各操作键和按钮灵活有效。仪器主机面板显示清晰，字符及标识易于识别。

臭氧传递标准/臭氧控制标准应能准确产生和分析臭氧浓度，具备数字信号或模拟信号输出功能，可对臭氧发生器进行反馈调节。臭氧传递标准/臭氧控制标准的性能指标参见附录 A。

4.2.2.4 数据采集和传输设备

主要用于采集、处理和存储数据。

5 臭氧监测一级校准方法

5.1 仪器预热

臭氧标准参考光度计开机后预热稳定应不少于 48 h，臭氧传递标准/臭氧控制标准应充分预热稳定，使仪器达到最佳工作状态。

5.2 管路与信号连接

5.2.1 管路连接

臭氧监测一级校准时应使用臭氧标准参考光度计的臭氧发生器。按图 2 所示连接空气压缩机、零气发生器、臭氧标准参考光度计、臭氧传递标准之间的管路，各连接处应连接紧密，避免发生漏气、脱落现象。

注 1：管线的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。连接至多支管的管线应等长，且不超过 1 米。

注 2：来源不同的零气可能含有不同的干扰物质从而产生不同的紫外吸收。因此，向臭氧传递标准提供的零气必须与臭氧标准参考光度计臭氧发生器所用的零气为同一来源。

5.2.2 信号连接

串行接口连接方式：用数据线连接臭氧传递标准仪器的串行接口端口和电脑端口。根据臭氧传递标准的通信协议进行参数设置。

模拟信号连接方式：用信号线连接臭氧传递标准仪器的模拟信号端口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。

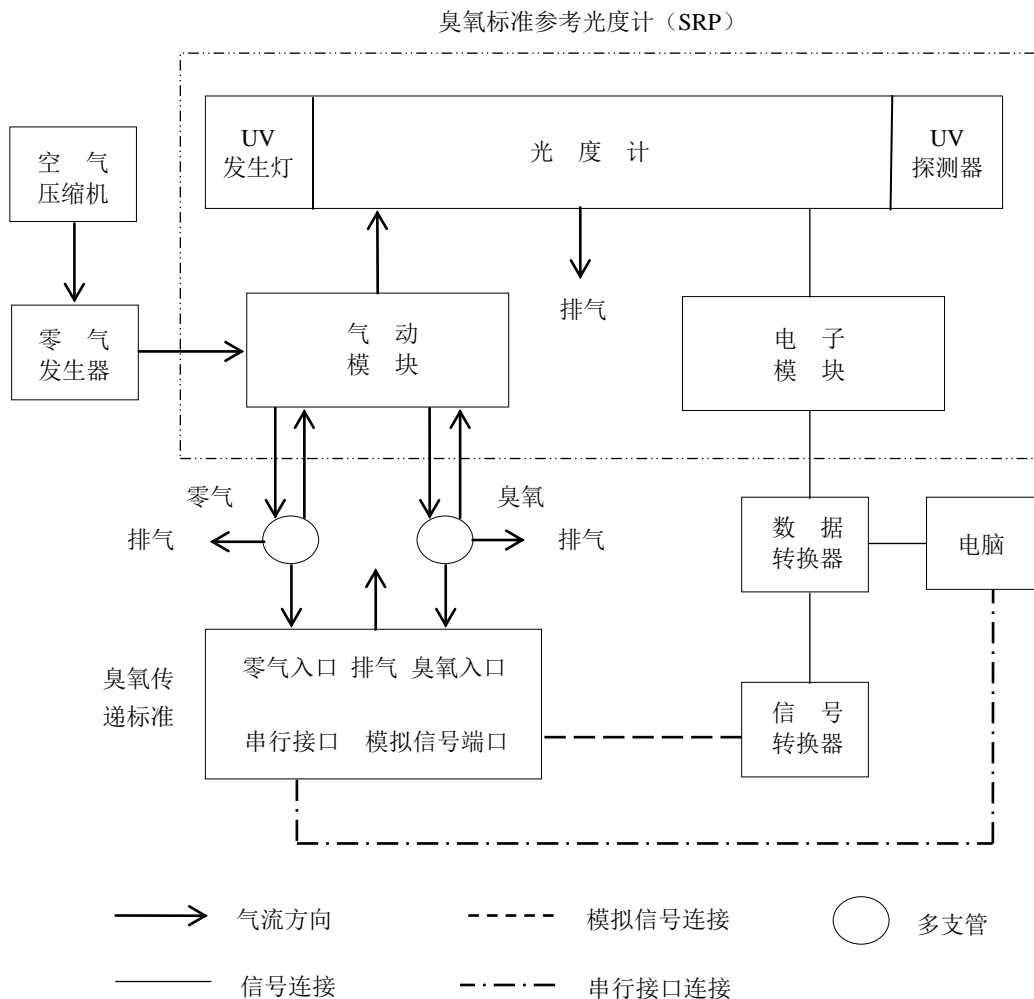


图 2 臭氧监测一级校准管路与信号连接图

5.3 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，其中稳定性因子（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。其他参数设置参考臭氧传递标准仪器说明书。

注：臭氧标准参考光度计校准多台臭氧传递标准时，通过调节臭氧标准参考光度计的内置流量控制器，控制进入多支管的气体流量，保证多支管排气口余量至少为 1 L/min。

5.4 仪器管路预饱和

臭氧监测一级校准前需采用高浓度的臭氧对臭氧标准参考光度计、臭氧传递标准和校准管路进行预饱和处理，避免管路等对臭氧产生吸附。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，具体设置参见表 1。

表 1 臭氧监测一级校准饱和浓度与饱和时间

状态 指标	更换新臭氧发生灯	待机时间超过一周或使 用新管路	待机时间 24 h 以内
饱和浓度	90% F.S.	90% F.S.	90% F.S.
饱和时间 (min)	≥120	≥60	5~10
注：F.S.表示满量程。			

5.5 多点校准

在臭氧传递标准满量程范围内，设置浓度点不少于 7 个（包含一个零点和 6 个不同梯度的浓度点）。每个浓度点读值设置为 10 次重复读值的平均值，10 次重复读值的标准偏差应小于 2 nmol/mol。运行校准程序，首先运行 1 次多点校准，按照步骤 6.1 计算校准曲线的斜率 m 和截距 I 。根据以下指标判断臭氧传递标准是否需要零点调节：

当 $|m-1| > 0.03$ 或 $|I| > 3$ nmol/mol 时，需查找可能原因后进行零点和跨度点调节；

当 $0.015 \leq |m-1| \leq 0.03$ 或 $1.5 \leq |I| \leq 3$ (nmol/mol) 时，需要进行零点和跨度点调节；

当 $|m-1| < 0.015$ 且 $|I| < 1.5$ nmol/mol 时，无需进行零点和跨度点调节。

完成上述操作后，运行多点校准。臭氧监测一级校准需在 3 天或以上的时间内进行至少 6 次多点校准，每天校准结束后应使用零气吹扫至少 10 min，排除管路系统中残留的臭氧气体。

5.6 零点调节

调节臭氧标准参考光度计的臭氧发生器，使其产生的臭氧浓度为 0 nmol/mol。待臭氧标准参考光度计和臭氧传递标准的示值稳定后（至少稳定 10 min），调节臭氧传递标准的校准参数，使其响应值与臭氧标准参考光度计输出值保持一致。

5.7 跨度点调节

调节臭氧标准参考光度计的臭氧发生器，使其产生臭氧传递标准满量程 80% 的臭氧浓度。待臭氧标准参考光度计和臭氧传递标准的示值稳定后（至少稳定 10 min），调节臭氧传递标准的校准参数，使其响应值与臭氧标准参考光度计输出值保持一致。

6 结果计算与评价

6.1 校准曲线的绘制

以臭氧标准参考光度计的测定值为横坐标，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。

6.2 结果计算

多点校准的平均斜率与平均截距分别按公式（1）和公式（2）进行计算；多点校准斜率的相对标准偏差和截距的标准偏差分别按公式（3）和公式（4）进行计算。

$$\bar{m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n m_i \quad (1)$$

$$\bar{l} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n l_i \quad (2)$$

$$S_m = \frac{100}{\bar{m}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n (m_i)^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n m_i \right)^2 \right]} \% \quad (3)$$

$$S_l = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n (l_i)^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n l_i \right)^2 \right]} \quad (4)$$

式中： \bar{m} ——多点校准的平均斜率；

\bar{l} ——多点校准的平均截距，nmol/mol；

S_m ——多点校准斜率的相对标准偏差；

S_l ——多点校准截距的标准偏差，nmol/mol；

m_i ——第*i*次多点校准的斜率；

l_i ——第*i*次多点校准的截距，nmol/mol；

i——第*i*次多点校准；

n——多点校准次数， $n \geq 6$ 。

6.3 评价指标

多次多点校准的每个斜率均应在 0.97~1.03 之间，每个截距均应在 (0 ± 3) nmol/mol 之间；多点校准斜率的相对标准偏差应 $\leq 3.7\%$ ，截距的标准偏差应 ≤ 1.5 nmol/mol。否则应查找原因，维修臭氧传递标准后重新进行校准。臭氧监测一级校准报告参见附录 B。

7 复校时间间隔

臭氧监测一级校准复校时间间隔一般不超过一年。

臭氧传递标准在证书有效期内，若出现以下情况需再次进行校准：

- a) 校准参数进行过调整；
- b) 进行过影响臭氧浓度测量的相关维修；
- c) 仪器量值出现明显偏差。

8 质量保证与质量控制

8.1 运行日/运行周核查

8.1.1 运行日核查

臭氧标准参考光度计运行期间应每日核查实验室环境的温度、湿度和压力。

8.1.2 运行周核查

臭氧标准参考光度计运行期间，每周运行一次或校准前后各运行一次性能核查，以确认臭氧标准参考光度计性能稳定。性能核查包括压力测试、温度测试、紫外灯源背景温度测试、紫外灯源强度测试、光度空白值、稳定性测试等。臭氧标准参考光度计性能核查方法参见附录 C。臭氧标准参考光度计性能核查记录表参见附录 D。

注：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。

8.2 半年核查

8.2.1 臭氧控制标准

臭氧控制标准每 6 个月应通过臭氧标准参考光度计进行一次核查，操作步骤见 5，评价指标见 6.3。

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，比对结果偏离臭氧监测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。

8.2.2 零气发生装置

为保证零气质量，应按 HJ 590 的相关要求每隔 6 个月更换一次用于涤除各类干扰物质的耗材。

8.3 仪器检定

用于监控实验室环境和仪器设备工作状态的大气压力计、电压测量表等应按照相关计量规程要求进行周期性检定。

8.4 量值溯源

臭氧一级标准每年应溯源至中国计量科学研究院的社会公用计量标准或生态环境部门最高计量标准，以保证其计量溯源性。

附录 A
(资料性附录)

臭氧传递标准/臭氧控制标准的性能指标

表 A.1 臭氧传递标准/臭氧控制标准性能指标

项目	性能指标
量程范围	0~1000 nmol/mol
零点噪声	≤ 1.0 nmol/mol
最低检出限	≤ 2.0 nmol/mol
示值误差	$\pm 4\%$ F.S.
响应时间	≤ 5 min
电压稳定性	$\pm 1\%$ F.S.
环境温度变化的影响 ((15~30) °C 温度范围)	≤ 1 nmol/mol/°C
20% 量程精密度	≤ 5 nmol/mol
80% 量程精密度	≤ 10 nmol/mol
24 h 零点漂移	± 5 nmol/mol
24 h 20% 量程漂移	± 5 nmol/mol
24 h 80% 量程漂移	± 10 nmol/mol
臭氧发生稳定性	$\pm 2\%$
注：F.S.表示满量程。	

附录 B
(资料性附录)
臭氧监测一级校准报告模版

臭氧监测一级校准报告

报告编号：

客户名称

仪器名称

型号/规格

出厂编号

生产厂商

客户地址

校准日期

环境条件

温度： ℃ 湿度： % 大气压： mbar

主要仪器

基准仪器： 臭氧标准参考光度计（SRP ##）；

测量范围： nmol/mol

参考文件

《环境空气臭氧监测一级校准技术规范 HJ 1096-2020》

结果

校准前：斜率： 截距： nmol/mol

校准后：斜率： 截距： nmol/mol

校准组次	斜率	斜率不确定度	截距 (nmol/mol)	截距不确定度 (nmol/mol)
1				
2				
3				
4				
5				
6				
平均值				
相对标准偏差				
标准偏差				

关系式： Y (臭氧传递标准浓度值,nmol/mol)= () \times X (臭氧一级标准浓度值,nmol/mol)+ ()(nmol/mol)

结论：

校准证书有效期内，使用单位严禁对臭氧传递标准的校准参数进行更改。如更改，需对臭氧传递标准重新进行校准。

附录 C
(资料性附录)
臭氧标准参考光度计的性能核查方法

C.1 运行软件程序

启动“Scaler Test”程序。

C.2 臭氧标准参考光度计的压力测试

C.2.1 零点调试

调节臭氧标准参考光度计电子模块的压力键至“校准”(CAL)，稳定后记录压力的零点测试读值，压力值应在 (700.0 ± 0.1) mbar 之间。否则调节压力零点电位计“Zero ADJ”使其满足要求。

C.2.2 跨度调试

调节电子模块的压力键至“运行”(RUN)，稳定后记录压力的跨度点测试值，压力值应在 $(\text{实验室大气压力标准值} \pm 0.2)$ mbar 之间。否则调节压力跨度点电位计“Span ADJ”使其满足要求。

C.2.3 重复调试

重复程序 C.2.1 和 C.2.2，直至两点的测试结果均满足要求。

C.3 臭氧标准参考光度计的温度测试

C.3.1 STOLAB 电路卡的温度测试

取下臭氧标准参考光度计的温度传感器，将 STOLAB 温度校准器连接到电子模块并调节至 $100.0^\circ\text{C}/30.0^\circ\text{C}$ ，稳定至少 15 min。

C.3.1.1 零点调试

调节 STOLAB 温度校准器至 0.0°C ，调节臭氧标准参考光度计电子模块的温度键至“校准”(CAL)，测量 STOLAB 电路卡上的 TP2(+)和 TP14(-)之间的电压，电压值应在 (0.0 ± 0.1) mV 之间。否则调节温度零点电位计直至零点电压读值满足要求。

C.3.1.2 跨度调试

调节 STOLAB 温度校准器至 $100.0^\circ\text{C}/30.0^\circ\text{C}$ ，调节臭氧标准参考光度计电子模块的温度键

至“运行”(RUN), 测量 STOLAB 电路卡上的 TP2(+)和 TP14(-)之间的电压, 电压值应在 (1000.0±0.1) mV 之间。否则调节温度跨度电位计直至跨度电压读值满足要求。

C.3.1.3 重复调试

重复程序 C.3.1.1 和 C.3.1.2, 直至两点的测试结果均满足要求。

C. 3. 2 臭氧标准参考光度计的电路测试

C. 3. 2. 1 零点调试

STOLAB 温度校准器在 100.0°C/30.0°C, 调节臭氧标准参考光度计电子模块的温度键至“校准”(CAL), 测量电子模块前面板红色测试点(+)和黑色测试点(-)之间的电压, 调节温度零点电位计使得电压值在 (0.1~1.0) mV 之间。

C. 3. 2. 2 跨度调试

STOLAB 温度校准器在 100.0°C/30.0°C, 调节臭氧标准参考光度计电子模块的温度键至“运行”(RUN), 测量电子模块前面板红色测试点(+)和黑色测试点(-)之间的电压, 调节温度跨度电位计使得前面板读值在 (100.000/30.000±0.010) °C 之间。

C. 3. 2. 3 重复调试

重复程序 C.3.2.1 和 C.3.2.2, 直至两点的测试结果均满足要求。

温度测试结束后, 调节 STOLAB 温度校准器至 0.0°C, 取下 STOLAB 温度校准器, 连接臭氧标准参考光度计的温度传感器。

C. 4 臭氧标准参考光度计的紫外 (UV) 灯源背景温度测试

打开臭氧标准参考光度计的电子模块机盖, 记录 UV 灯源背景温度值, 应在 (60±2) °C 之间。否则调节电子模块的电流强度电位计使其满足要求。

C. 5 臭氧标准参考光度计的紫外 (UV) 灯源强度测试

运行臭氧标准参考光度计测试软件, 记录光路 1(Scaler1)和光路 2(Scaler2)读值, 须同时满足:

- a) Scaler1 > 90000;
- b) Scaler2 > 90000;
- c) Scaler1 > Scaler2。

如不满足要求, 通过调试电流强度电位计 (电子模块的左侧的 UV 灯光强供应板 PCI 2400 上) 来调试灯源光强。

C.6 臭氧标准参考光度计的光度空白值

关闭操作软件“SRP Control”界面的“Shutter”，再次启动“Scaler Test”程序，通过检测器外罩的两个小孔调节主检测器电路板的电位计。SRP 光度空白值应满足：

- a) $5 \leq \text{Scaler1} \leq 20$;
- b) $5 \leq \text{Scaler2} \leq 20$ 。

C.7 臭氧标准参考光度计的稳定性测试

运行臭氧标准参考光度计的稳定性测试程序，运行 10 组循环，每组设置 20 个读值点。臭氧标准参考光度计稳定性测试报告中，10 组循环的后 4 组应满足：

- a) Scaler 1 的标准偏差 ≤ 25 ;
- b) Scaler 2 的标准偏差 ≤ 25 ;
- c) Scaler 1 与 Scaler 2 比值的标准偏差 ≤ 0.000030 。

附录 D
(资料性附录)

臭氧标准参考光度计的性能核查记录表格

表 D.1 臭氧标准参考光度计的性能核查记录表格

项目名称			实验日期	
实验室环境条件	室温		相对湿度	
仪器名称及型号			固定资产登记号	
预热				
SRP 开机时间		年 月 日 时		
压力				
(1) 校准前压力值				
(a) SRP 电路零点校准 (700.0±0.1 mbar)				
目标值	700.0 mbar		SRP 读值	mbar
(b) SRP 电路跨度校准 (实验室标准值±0.2 mbar)				
实验室标准值	mbar		SRP 读值	mbar
(2) 校准后压力值				
实验室标准值	mbar			
SRP 零点读值	mbar		SRP 跨度读值	mbar
温度				
(1) STOLAB 电路卡 STOLAB 温度校准器系列号: PL0/100 TP2 (+) 和 0TP14 (-) 之间的电压				测定
(a) 零点校准 (0.0±0.1 mV)				
电压值	调节前		调节后	
	mV		mV	
(b) 跨度校准 (1000.0±0.1 mV)				
电压值	调节前		调节后	
	mV		mV	

续表

(2) SRP 电路			
(a) 零点 (0.1~1.0 mV)			
电压值	调节前		调节后
	mV		mV
(b) 跨度 (100.000±0.010℃)			
温度值	调节前		调节后
	℃		℃
UV 电源灯型号和背景温度			
UV 灯 (型号和制造商):			
背景温度	调节前		调节后
	℃		℃
光强度值			
	调节前		调节后
光路 1			
光路 2			
光强度空白值			
	调节前		调节后
光路 1			
光路 2			
稳定性检查			
见附表。			
备注			
核查人		核查日期	
审核人		审核日期	