

附件 2

环境空气监测臭氧校准实验室计量 比对技术要求

(试行)

目录

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 比对原理	2
5 技术要求	2
6 比对前准备	3
7 比对步骤	4
8 结果计算与处理	5
9 保密规定	6
10 质量保证与质量控制	6
附录 A（参考性附录） 零气的性能指标	8
附录 B（参考性附录） 传递标准的交接	9
附录 C（参考性附录） 比对方式	10

前 言

为评估环境空气监测臭氧一级校准和逐级校准结果，提升不同臭氧校准实验室校准结果的准确性和一致性，规范环境空气监测臭氧校准实验室计量比对工作，制定本技术要求。

本技术要求规定了环境空气臭氧校准实验室计量比对工作的原理、系统组成、比对前期准备、比对实施、质量保证和质量控制、测试结果表达。

本技术要求附录 A 为参考性附录，附录 B、附录 C 为资料性附录。

本技术要求为首次发布，将根据环境空气监测臭氧校准实验室计量比对工作进展适时修订。

本技术要求由中国环境监测总站和中国计量科学研究院共同编制。

本技术要求主要起草人：王瑜、师耀龙、武壮坤、吕怡兵、刘沂玲。

本技术要求由中国环境监测总站解释。

环境空气监测臭氧校准实验室计量比对技术要求

1 适用范围

本技术要求适用于环境空气监测臭氧校准实验室计量比对的组织、实施和评价。

2 规范性引用文件

JJG 1077 臭氧气体分析仪检定规程

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

JJF 1117 计量比对

JJF 1117.1 化学量测量比对

JJF 1960 标准物质计量比对计量技术规范

HJ 1099 环境空气臭氧监测一级校准技术规范

环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书（环办监测函〔2017〕1582号）

环境空气臭氧标准参考光度计间接比对作业指导书（环办监测函〔2017〕1582号）

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。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本技术要求。

3.1 计量比对 measurement comparison

在规定条件下，在相同量的计量基准、计量标准所复现或保持的量值之间进行比较、分析和评价的过程。简称比对。（引自 JJF 1117-2010 计量比对）

3.2 比对组织者 organizer of comparison

负责组织管理某项计量比对工作的技术机构或学术团体。（引自 JJF 1117 计量比对）

3.3 主导实验室 pilot laboratory

对比对的组织、实施负主要技术责任的实验室。（引自 JJF 1117 计量比对）

3.4 参比实验室 participating laboratory

其量值参与比对的实验室。（引自 JJF 1117 计量比对）

3.5 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。（引自 HJ 1099-2020 环境空气臭氧监测一级校准技术规范）

3.6 参考值 reference value

由主导实验室赋予传递标准的值或者是约定采用的值，它具有合理赋予的不确定。（引自 JJF 1117 计量比对）

3.7 等效度 equivalent degree

指某一参比实验室的测量结果与参考值或另一测量结果一致的程度；一般单个参比实验室的测量结果的等效度指该实验室的测量结果与参考值之差，两个参比实验室之间的等效度指这两个实验室的测量结果之差。（引自 JJF 1117 计量比对）

3.8 归一化偏差 normalized error

等效度与其不确定度之比，用 En 表示。（引自 JJF 1117 计量比对）

4 比对原理

主导实验室、参比实验室（包括一级校准实验室和逐级校准实验室）分别按照本技术规定的要求测量臭氧传递标准，并给出测量结果的不确定度。通过分析测量结果，确定各实验室测量结果与参考值的一致程度，分析各实验室的臭氧量值与参考值在合理的不确定度范围内的符合程度，从而判断各臭氧校准实验室的能力。

5 技术要求

5.1 环境要求

5.1.1 环境温度保持在（15~30）℃之间，温度波动应在 $\pm 1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 范围内。选用适当型号的空调，空调系统能自动控制实验室内温度，并保持足够的空气循环，以平衡温度分布。勿使空调正对着仪器吹送。

5.1.2 环境湿度保持在（10~50）%RH 之间。当湿度不能满足要求时，需要配备抽湿机或加湿器，使用时避免抽湿机或者加湿器正对着仪器。

5.1.3 配置良好的通风设备和废气排出口。在臭氧标准器的工作台面上设置排风系统，排走测试过程所产生的臭氧。废气排出口应配置活性炭吸收过滤等相关设备，避免造成污染。

5.1.4 防止电磁波对仪器造成的干扰。

5.2 供电要求

供电系统应配有电源过压、过载、漏电保护装置，电源电压波动不能超过（ 220 ± 22 ）VAC，频率不超过（ 50 ± 1 ）Hz。

5.3 试剂和材料要求

5.3.1 臭氧传递标准

臭氧校准实验室计量比对中使用的传递标准为带有臭氧光度计的臭氧校准仪。

5.3.2 零气发生系统

主要由空气压缩机和零气发生器组成。零气发生装置用于为臭氧校准标准装置提供稳定的零气源。零气发生器根据地区和季节的湿度差异，需配置气体干燥装置，零气质量应符合附录 A 的要求。

5.3.3 采样管线

管线的材质应采用不与臭氧发生化学反应的惰性材料，如硼硅玻璃、聚四氟乙烯等。

6 比对前准备

6.1 比对方案的制定与确认

比对实施方案应包括如下内容：

6.1.1 任务概述：比对任务来源、比对目的、参比实验室的范围和性质。

6.1.2 总体技术描述：环境空气臭氧校准计量比对所针对的范围是（0~500）ppb，对臭氧校准实验室的准确度等级或不确定度要求是：示值的 $\pm 3.0\%$ 或 $\pm 3\text{ppb}$ ，及对比对涉及的仪器、设备和环境的要求。

6.1.3 实验室：主导实验室和参比实验室联系人及联系方式。

6.1.4 传递标准

6.1.4.1 传递标准及特性描述：传递标准及其附属设备与实验相关的特性的详细描述，包括制造商及操作所需的技术条件。

6.1.4.2 传递标准的运输和使用：针对传递标准的特性提出传递时所需要的特定条件，如防震、防高温、防低温等以及处理要求，包括包装、运输、拆包、安装、调试、校准等。还可规定运输及保险的费用承担方。

6.1.4.3 传递标准的交接：规定的发送、接收传递标准时采取的措施及交接方式。设计的传递标准交接单。有关传递标准交接中的具体要求见附录 B。

6.1.5 比对方式：根据比对所选择的传递标准的特性和参比实验室的数量等因素确定比对传递方式及具体传递路线或比对地点。常见的比对方式有环式、星形式、花瓣式（附录 C）。

6.1.6 比对日程：充分考虑实验和运输中各因素的影响后，确定实验室所需的最长比对工作时间，参比实验室的具体日程安排。

6.1.7 比对方法：主导实验室和参比实验室分别按照相关标准规范要求，校准相同的臭氧传递标准，汇总校准结果后科学确定参考值并对比对结果的一致性进行判定。

6.1.8 意外情况处理：如传递标准在运输过程中出现意外故障的处理程序及传递标准在某实验室比对过程中因意外发生延时等情况的处理程序。

6.1.9 记录格式：参比实验室比对实验原始记录的格式，比对结果分析所需的其他信息。必要时主导实验室向参比实验室提供规定格式的电子文件，以利于后期数据的分析。

6.1.10 报告的提交时间与方式：参比实验室提交比对结果报告（包括比对数据及相关资料）的时间，将报告传送至主导实验室的恰当和有效方式。

6.1.11 参比实验室提交比对结果报告的内容和要求：

- a) 比对结果，参比实验室的装置、方法等具体情况说明等文件；
- b) 测量结果的不确定度，并附有测量不确定度评定报告，其评定和表述需符合 JJF1059 的要求；
- c) 比对原始记录复印件（在记录过程中更改的信息，应保留其修改过程，清晰可辨别）。

6.2 比对前准备工作

主导实验室在比对正式开始前，需开展前期实验，包括但不限于传递标准的校准、重复性、稳定性实验等，并有合理的修正和不确定度评定方法。

7 比对步骤

7.1 比对实验

采用臭氧传递标准（TS），建议通过星型比对的方式进行。星型比对包含 3 个比对过程：主导实验室与臭氧传递标准第一次比对、参比实验室与臭氧传递标准比对、主导实验室与臭氧传递标准第二次比对，可间接得到主导实验室与参比实验室的比对结果。星型比对具体示意图见图 1。

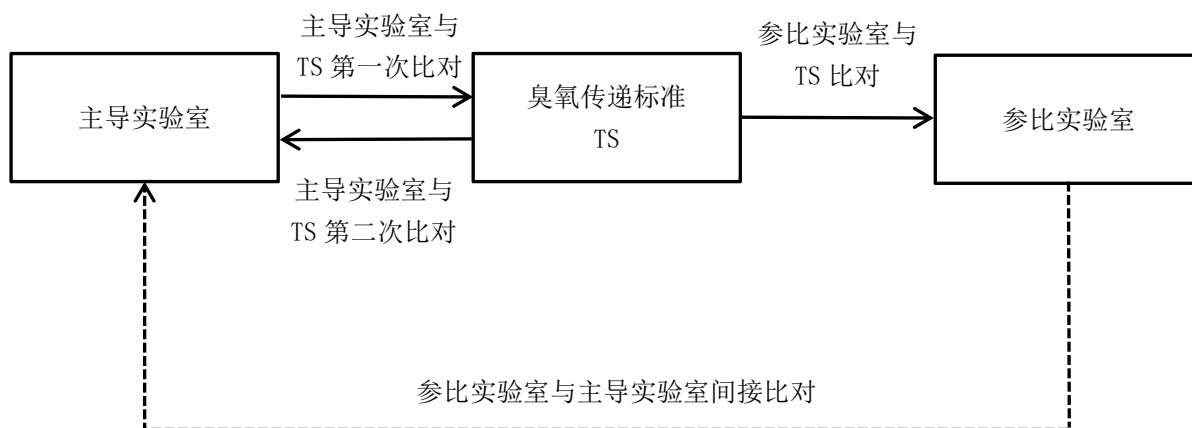


图 1 参比实验室与主导实验室间接比对示意图

7.1.1 主导实验室对臭氧传递标准第一次比对

按《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》、《环境空气监测臭氧传递标准校准技术规范》与《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书》相关要求确定比对浓度点，按《臭氧气体分析仪》（JJG 1077-2012）校准方法，在传递开始前进行主导实验室与臭氧传递标准的第一次比对，并按照实施方案提供的记录表格记录数据。

7.1.2 参比实验室与臭氧传递标准比对

将臭氧传递标准邮寄给参比实验室,参比实验室按照与主导实验室相同的测量方法对传递标准进行比对,并按照实施方案提供的记录表格记录数据。

7.1.3 主导实验室与臭氧传递标准第二次比对

臭氧传递标准返回主导实验室后,按照与主导实验室相同的校准方法对传递标准进行第二次比对,并按照实施方案提供的记录表格记录数据。若前后两次比对结果示值偏差大于±1%,应先排查该传递标准是否存在问题,可更换传递标准后再次进行计量比对。

7.2 比对时间间隔

主导实验室的第一次比对应在参比实验室比对前6个星期内完成,主导实验室的第二次比对应在参比实验室比对后6个星期内完成。

主导实验室与参比实验室的比对均应在6天内完成。

7.3 比对报告提交

当比对完成后,参比实验室应在10个工作日内将比对结果报告(包括比对数据及相关资料)寄至主导实验室,并将比对结果报告电子版发送至比对联系邮箱,并告知主导实验室。在规定时间内(以寄出时间计算)没有提交相关材料且未作出合理解释的,视为没有完成比对工作。

原则上,参比实验室一旦向主导实验室提交比对报告后,所有数据便不允许修改。在规定时间内,如确有原因,任何修改均应以书面报告方式正式提出,且应在勘误报告中详细说明原因,并列原提交数据与修正后的数据。

8 结果计算与处理

8.1 参考值的确定

8.1.1 主导实验室在正式开展臭氧校准实验室计量比对前,应先与部门最高计量标准装置或国家计量基准通过外部比对,进一步确定计量标准装置的准确性。

8.1.2 主导实验室对臭氧传递标准分别在每次传递开始前与传递结束后进行2次测量,若传递前后两次比对结果的相对偏差在±1%范围内,则取其两次测量结果的平均值作为参考值,测量结果的测量不确定度作为参考不确定度;若传递前后两次比对结果相对偏差在±1%范围内外,则应查找原因,重新进行实验室确定参考值。

8.2 比对结果一致性判定

臭氧校准实验室计量比对可用比对判据 E_n 值进行评价, E_n 值又称为归一化偏差。当 $|E_n| \leq 1$ 时,参比实验室的示值误差(测量结果和测量不确定度)在合理的预期范围之内,比对结果为满意;当 $|E_n| > 1$ 时,参比实验室的示值误差(测量结果和测量不确定度)超出合理的预期,应分析原因。

臭氧校准实验室计量比对结果的 E_n 值的计算：

$$E_n = \frac{Y_{ji} - Y_{ri}}{k \cdot u_i}$$

式中： Y_{ji} ——第 j 个参比实验室上报的在第 i 个测量点上的测量结果；

Y_{ri} ——主导实验室第 i 个测量点的参考值；

k ——包含因子，一般情况下 $k=2$ ；

u_i ——第 i 个测量点上 $Y_{ji} - Y_{ri}$ 的标准不确定度。

当 u_{ri} 、 u_{ei} 与 u_{ji} 相互无关或相互较弱时，

$$u_i = \sqrt{u_{ji}^2 + u_{ri}^2 + u_{ei}^2}$$

式中： u_{ri} ——第 i 个测量点上参考值的标准不确定度；

u_{ji} ——第 j 个参比实验室在第 i 个测量点上测量结果的标准不确定度；

u_{ei} ——传递标准在第 i 个测量点上在比对期间的不稳定性对测量结果的影响。

9 保密规定

为确保计量比对的真实性与公正性，在比对总结报告尚未正式公布前，主导实验室、所有参比实验室的相关人员均应对比对结果保密，不得泄露任何与比对结果有关的信息。不允许出现任何形式的数据串通，不得泄露任何与比对结果有关的信息。

10 质量保证与质量控制

10.1 量值溯源和传递要求

10.1.1 比对过程中所用的标准装置以及配套设备（包括流量计、温湿度计、气压表、秒表、耐压测试测试仪、绝缘电阻测试仪等）均应在检定/校准有效期内使用。

10.2 臭氧校准实验室

10.2.1 校准前需保证零气质量符合附录 A 的要求，相对湿度较高的地区或时段应加装除湿装置。

10.2.2 臭氧校准实验室臭氧主标准器若是臭氧标准参考光度计，应进行以下维护工作：

- a) 比对期间，每日核查实验室环境的温度、湿度；
- b) 臭氧标准参考光度计在比对前后需在零气发生装置未打开的状态下进行性能核查，以确认臭氧标准参考光度计运行正常。

c) 应密切关注臭氧标准参考光度计的光度空白值。如果超出要求范围，应停止比对实验，关闭电源，检查探测器室内的硅胶是否变色，确定是否需要更换。如更换硅胶，重新开机后需要稳定 48h 再进行调试操作。

10.3 臭氧传递标准

10.3.1 比对过程中不应对臭氧传递标准任何参数进行调整,也不应对影响臭氧检测的硬件模块进行更换或维修。

10.3.2 应尽可能采取完善的措施确保臭氧传递标准在运输过程中的稳定性,如防震、防高温、防低温等措施。

附录 A
(参考性附录)
零气的性能指标

表 A.1 零气发生器发生零气的性能指标

项目	性能指标
输出流量	20L/min(1720mb 时)
SO ₂	<0.5nmol/mol
NO	<0.5nmol/mol
NO ₂	<0.5nmol/mol
O ₃	<0.5nmol/mol
CO	<25nmol/mol
HC	<20nmol/mol

附录 B
(资料性附录)
传递标准的交接

B.1 应充分考虑传递标准在运输交接过程中的安全性，并在比对实施方案中确定传递标准的运输方式，规定交送（或发运）、接收传递标准时采取的措施及交接方式并设计传递标准交接单。交接单示例见表 B.1，在交接单中应有传递标准设备及配件的明细清单。

B.2 各接收实验室在接到传递标准后应按要求核查传递标准是否有损坏或缺失，核对货物清单，填好交接单并及时通知主导实验室。

B.3 交接单一式两份，一份由接收方返回主导实验室，第二份由接收方留存。

B.4 实验室完成比对实验后应按比对实施方案的要求将传递标准返还到主导实验室。

表 B.1 交接单示例

比对项目名称：		项目编号：		
组织机构：				
主导实验室：				
联系人：		电话：		
邮箱：				
经检查，如果没有问题，请在相应的方框内打√，否则打×。如有问题请在下面标注并及时与主导实验室联系。				
1. 交接物品外包装完好，仪器开机稳定后工作正常无报警。 <input type="checkbox"/>				
2. 比对仪器				
共1箱（传递标准1台，编号：_____） <input type="checkbox"/>				
使用说明书：1本 <input type="checkbox"/>				
仪器电源线：1条 <input type="checkbox"/>				
三通管路：1条） <input type="checkbox"/>				
3. 请在收到和送出前仔细检查，如有问题请在备注中注明并及时与主导实验室联系。				
4. 交接地点：_____				
	单位	经办人签字	日期	备注
交送方				
接收方				
交接单一式两份，一份由接收方返回主导实验室，第二份由接收方留存。				

附录 C (资料性附录) 比对方式

C.1 常见比对方式

根据比对所选择的传递标准的特性、比对的不确定度需求或专业特点确定比对方式。比对方式按传递标准传递路线的形式划分,分为移动地点比对和固定地点比对两种方式。多数情况采用移动地点比对方式,推荐环式、星形式和花瓣式三种常见方式。实际比对时还可采用常见方式的组合形式,必要时设辅助主导实验室以协助主导实验室组织和完成比对工作。固定地点比对是指参比实验室按计划携带测量标准到固定实验场所开展比对实验的比对方式,这种方式较少使用,主要适用于某些实验条件一致性要求高、传递标准较大、不便于运输等情况。

C.2 环式

图 C.1 为环式比对方式的示意图,图中各圆圈中的字母表示不同参比实验室。首先由主导实验室将传递标准在本实验室装置上进行校准,得出校准数据后,将传递标准传送到参比实验室 A;经 A 实验室按比对实施方案规定的程序校准后,将传递标准传送到参比实验室 B;再经 B 实验室校准后,将传递标准传送到参比实验室 C。以下依次类推,最后将传递标准返回到主导实验室,由主导实验室进行复校,以验证传递标准示值变化是否正常。该方式适用于参比实验室为数不多,传递标准便于传递、稳定性非常好的情况。

C.3 星形式

图 C.2 为星形式比对方式的示意图。首先由主导实验室将传递标准在本实验室进行校准,然后及时地将传递标准送到参比实验室 A。由 A 实验室按规定的程序在本实验室的装置上进行校准,得出校准数据后,再将传递标准送回到主导实验室,在主导实验室进行复校,以考察传递标准经过运输后示值是否发生变化。若变化在允许范围内,则比对有效。该方式适用于多套传递标准同时进行,其比对周期短,即使某一个传递标准损坏,也只影响一个实验室的比对数据。是比对有效性最好的方式。若成本代价可接受,可为优选方案。

C.4 花瓣式

图 C.3 为花瓣式比对方式的示意图。花瓣式由若干个小的环式所组成。在按环式进行了几个参比实验室的比对后,将传递标准返回主导实验室进行复校。由此,可在比对过程中验证传递标准示值的变化情况,而不需等待所有参比实验室比对完成后才返回主导实验室。该方式可将无效比对控制在比对过程的某一中间环节。若多套传递标准同时进行,可缩短比对周期。

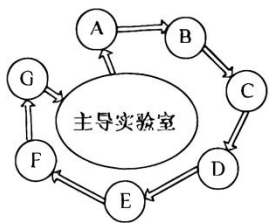


图 C.1 环式

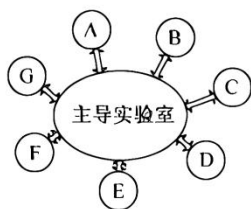


图 C.2 星形式

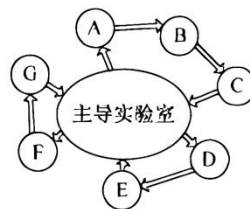


图 C.3 花瓣式