

附件 5

环境空气臭氧自动监测现场比对核查作业指导书

(试行)

1 适用范围

本指导书规定了开展环境空气臭氧自动监测现场比对方法和要求。

本指导书适用于对环境空气臭氧自动监测进行质量检查时开展的现场比对。

2 规范性引用文件

本指导书内容引用了下列文件中的条款，凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本指导书。

HJ 590 环境空气 臭氧的测定 紫外光度法

环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 臭氧核查标准

指携带至自动监测现场，用于臭氧自动监测现场比对核查的分析型臭氧传递标准，必须经过臭氧量值传递。

3.2 臭氧传递标准

指依据相关操作规程，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。臭氧传递标准用于传递臭氧一级标准的权威性或者用于校准监测站点的臭氧分析仪器。

注：臭氧传递标准可根据工作原理分为发生型传递标准、分析型传递标准和带有臭氧发生器的分析型传递标准。可根据在臭氧量值传递链中的位置分为二级传递标准、三级传递标准和四级传递标准。

4 方法原理

使用经过量值传递的臭氧核查标准，对正常工作状态的环境空气自动监测点位的臭氧分析仪进行现场比对，以分析仪测定值与核查标准测定值的相对误差评价臭氧分析仪的准确度。

5 试剂和材料

5.1 采样管线及接头：采样管线采用不与臭氧发生化学反应的聚四氟乙烯材料，接头包括三通、两通等常用接头。

5.2 臭氧核查标准运输箱：减少仪器运输过程中的物理震动、位移等。

6 仪器和设备

6.1 臭氧核查标准

可根据比对实施者的实验室条件，选择下列中的一种用于现场比对核查。

6.1.1 臭氧校准仪

经过臭氧标准参考光度计（SRP）直接校准或者逐级校准过的臭氧校准仪。

6.1.2 多种气体校准仪

经过臭氧传递标准校准过的多种气体校准仪。与零气源连接后，能够产生稳定的接近系统上限浓度的臭氧（0.5 $\mu\text{mol/mol}$ 或 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ ），能够准确控制进入臭氧发生器的零气的流量。

6.2 空气压缩机

可以使用环境空气子站的空气压缩机，也可以使用比对实施者单独携带的空气压缩机，能稳定输出压力为 20~30psi 的气体。

6.3 零气发生装置

能产生符合分析仪校准程序要求的零气。由核查实施者单独携带至现场或使用现场零气系统，用于现场核查时向传递标准和分析仪通入零气。

注：零气质量的确认参见 HJ 590 附录 A。

7 现场比对

7.1 将臭氧核查标准运输至子站现场，连接好臭氧核查标准和臭氧分析仪等的电线、气体管路和数据传输线。打开电源，开机预热至少 2h。

7.2 打开空气压缩机和零气发生装置，调节压力使其稳定输出 20~30psi(1379~2068 mb)的零气。

7.3 设置臭氧核查标准产生浓度为 45 nmol/mol、75 nmol/mol、125 nmol/mol 和仪器日常校准点浓度的臭氧，依次通入臭氧分析仪 30min，仪器自动记录分钟数据。

7.4 记录好臭氧核查标准和现场臭氧分析仪的基本信息，记录内容参见附表。

8 结果评价与处理

8.1 通过仪器软件调取臭氧核查标准和臭氧分析仪记录的数据。取每一浓度点最后 10min 的 10 个分钟数据，以 10 个分钟数据的平均值作为该浓度点的测定值。

8.2 按公式（1）计算每一浓度点核查标准测定值 C_s 和分析仪测定值 C_i 的相对误差 RE 。

$$RE = \frac{C_i - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (1)$$

8.3 若所有浓度点的相对误差 RE 均 $< \pm 15\%$ ，视为分析仪合格；否则视为不合格，不能用于日常监测。

8.4 若比对结果显示现场臭氧分析仪不合格，应对点位的臭氧分析仪、臭氧校准仪或多种气体校准仪进行检查和维修，检查或维修后，应重新进行量值溯源与传递，具体方法参照《环境空气臭氧传递标准间逐级校准作业指导书》。

9 质量保证与质量控制

每次进行现场比对前和比对后，均应将臭氧核查标准与臭氧传递标准进行比对，确保臭氧核查标准的量值在比对核查前后无变化。如果发现核查标准量值在比对核查后发生变化，则本次比对核查数据无效，应对核查标准进行重新量值传递后使用。

附表：现场比对记录

比对点位						
环境条件	室温		相对湿度		大气压	
核查标准	名称及型号：			仪器编号：		生产厂家：
	一级标准浓度 = () × 核查标准示值 + () nmol/mol					
分析仪	名称及型号：			仪器编号：		生产厂家：
	采样流量：		截距：		斜率：	
	仪器温度：		仪器压力：		其他参数：	
比对量程	0-500 nmol/mol					

现场比对原始数据及分析结果

现场比对原始数据记录：

单位：nmol/mol

浓度点	45			75			125		
	核查标准	一级标准	分析仪	核查标准	一级标准	分析仪	核查标准	一级标准	分析仪
第1次									
第2次									
第3次									
第4次									
第5次									
第6次									
第7次									
第8次									
第9次									
第10次									
平均值									
相对误差									
比对结果	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格								
判定标准	所有浓度点的相对误差均小于±15%，为合格；否则为不合格。								

操作人：_____ 校核人：_____ 审核人：_____

日期：_____ 日期：_____ 日期：_____