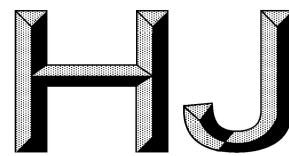


附件 2



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

## 环境空气 臭氧的测定 化学发光法

Ambient air—Determination of ozone—

Chemiluminescence method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 方法原理.....	2
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	5
12 注意事项.....	6

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《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，规范环境空气中臭氧的连续自动测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中臭氧的化学发光法。

本标准为首次发布。

本标准由环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：沈阳市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、青岛市环境监测中心站、广州市环境监测中心站、哈尔滨市环境监测中心站和铁岭市环境保护监测站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 环境空气 臭氧的测定 化学发光法

警告：本方法需要使用有毒的气体臭氧，过剩的臭氧应用活性炭去除，或排出室外并远离采样入口。

## 1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中臭氧的化学发光法。

本标准适用于环境空气中臭氧的连续自动测定。

当使用仪器量程为（0~500）nmol/mol 时，本方法仪器检出限为 2 nmol/mol，测定下限为 8 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。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 193 环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统安装验收技术规范

HJ 590 环境空气 臭氧的测定 紫外光度法

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 818 环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**零气 zero air**

指不含臭氧、氮氧化物及任何能使臭氧仪器产生干扰的其他物质的空气。

### 3.2

**传递标准 transfer standard**

指经过臭氧标准参考光度计（SRP）或紫外校准光度计校准后，可用于向现场的环境臭氧仪器传递准确度的工作标准。

### 3.3

**量程 span**

当测量仪器或测量系统调节到特定位置时获得并用于指明该位置的、化整或近似的极限示值所界定的一组量值。

## 4 方法原理

样品空气以恒定的流量通过颗粒物过滤器进入仪器反应室，臭氧与过量乙烯混合，瞬间反应后产生最大波长约为 400 nm 的可见光，样品空气中臭氧浓度与光强成正比。

## 5 干扰和消除

5.1 空气中颗粒物可能会在采样管路中积累破坏臭氧，因此需定期清洗采样管路；颗粒物进入仪器的反应室，不仅会分散发射光，也会堆积在石英窗，导致发射光的进一步衰减，使得测定结果偏低，加颗粒物过滤器可去除。

5.2 样品空气在采样管线中停留期间，其中的一氧化氮与臭氧会发生反应，因此应使样品空气在采样管线中停留时间尽可能短（停留时间 $\leq 3$  s），从而使这种影响降到最小。

## 6 试剂和材料

6.1 零气：零气由零气发生装置产生，也可由零气钢瓶提供，零气的性能指标应符合 HJ 654 要求。如果使用合成空气，其中氧的浓度应为合成空气的（ $20.9 \pm 2$ ）%。

6.2 颗粒物滤膜：颗粒物滤膜为孔径 $\leq 5 \mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯滤膜。

6.3 乙烯：乙烯由钢瓶或膜片提供，纯度不低于 99.5%。

## 7 仪器和设备

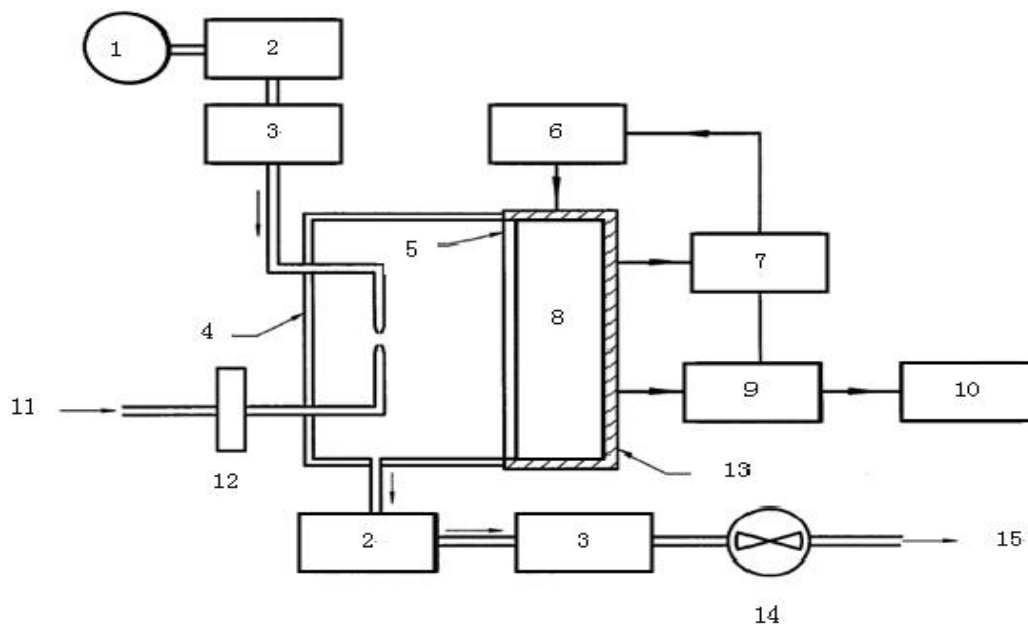
7.1 采样系统：采样系统应包括进样口、颗粒物过滤器和抽气泵。

7.1.1 进样口：进样口为聚四氟乙烯，硼硅酸盐玻璃等材质，不与臭氧发生化学反应，对被测臭氧浓度影响应小于 2.0%。

7.1.2 颗粒物过滤器：颗粒物过滤器安装在采样管与仪器的进样口之间。过滤器除滤膜外的其他部分为聚四氟乙烯，硼硅酸盐玻璃等材质，不与臭氧发生化学反应。仪器如有内置颗粒物过滤器，则不需要外置颗粒物过滤器。

7.2 化学发光法臭氧仪器组成见图 1，其性能指标应符合 HJ 654 的要求。

7.3 传递标准：对臭氧校准设备的量值溯源和传递，可选用内置紫外光度计和反馈控制装置的臭氧发生器作为传递标准，对现场校准设备（如气体动态校准仪中的工作标准臭氧发生器）进行量值传递。传递标准一般配置两台以上，一台作为实验室控制标准，不用于日常量值传递；其余传递标准用于日常量值传递，必要时和实验室控制标准进行比对，确保传递标准的准确性。



1——乙烯进口；2——流量控制器；3——流量计；4——反应室；5——石英窗；6——温控器；7——电源；8——光电倍增管；9——放大器；10——信号处理器；11——样气进口；12——颗粒物过滤器；13——热电冷却器；14——抽气泵；15——废气。

图 1 化学发光法臭氧仪器示意图

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器的安装调试

按照 HJ 193 的要求安装调试仪器，依据操作手册设置各项参数。

### 8.2 校准

#### 8.2.1 确定仪器量程

仪器量程应根据当地不同季节臭氧实际浓度水平确定，当臭氧浓度低于量程的 20% 时，应选择更低的量程。

#### 8.2.2 校准步骤

8.2.2.1 将零气通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值等于零。

8.2.2.2 传递标准的出气口和化学发光法臭氧仪器连接，传递标准生成的浓度为量程 80% 的标准气体通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值等于标准气体浓度值。

### 8.3 样品的测定

将样品空气通入仪器，记录臭氧浓度。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

臭氧的质量浓度按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{48}{22.4} \times C \quad (1)$$

式中： $\rho$ ——臭氧质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

48——臭氧摩尔质量， $\text{g}/\text{mol}$ ；

22.4——臭氧摩尔体积， $\text{L}/\text{mol}$ ；

$C$ ——臭氧浓度， $\text{nmol}/\text{mol}$ 。

### 9.2 结果表示

当测定结果小于  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，保留至整数位；当测定结果大于等于  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，保留三位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

六家实验室对浓度为  $8 \text{ nmol}/\text{mol}$ 、 $75 \text{ nmol}/\text{mol}$  和  $450 \text{ nmol}/\text{mol}$  的臭氧标准气体进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准分别为  $5.5\% \sim 10\%$ 、 $0.7\% \sim 1.4\%$  和  $0.1\% \sim 0.2\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为  $10\%$ 、 $1.9\%$  和  $1.9\%$ ；重复性限为  $2 \text{ nmol}/\text{mol}$ 、 $3 \text{ nmol}/\text{mol}$  和  $2 \text{ nmol}/\text{mol}$ ；再现性限为  $3 \text{ nmol}/\text{mol}$ 、 $8 \text{ nmol}/\text{mol}$  和  $16 \text{ nmol}/\text{mol}$ 。

### 10.2 准确度

六家实验室对浓度为  $8 \text{ nmol}/\text{mol}$ 、 $75 \text{ nmol}/\text{mol}$  和  $450 \text{ nmol}/\text{mol}$  的臭氧标准气体进行了 6 次重复测定：相对误差分别为  $-10\% \sim 16\%$ 、 $-1.7\% \sim 2.7\%$  和  $-1.8\% \sim 1.4\%$ ；相对误差最终值为  $1.5\% \pm 21\%$ 、 $0.4\% \pm 3.8\%$  和  $0.4\% \pm 2.6\%$ 。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 零点和量程的检查与校准

11.1.1 向监测仪器通入零气，待稳定后，记录仪器响应值  $ZD$ ，即零点漂移量。

11.1.2 向监测仪器通入满量程 80%浓度的标气（标气浓度也可以根据不同地区、不同季节环境中污染物实际浓度水平来确定，但应高于相应污染物小时浓度的最高值）。用公式（2）计算跨度漂移量。

$$SD(\%) = (S' - ZD - S) / S \times 100 \quad (2)$$

式中： $SD$ ——跨度漂移量，%；

$S'$ ——监测仪器不做零调节对该标气的响应值， $\text{nmol/mol}$ ；

$ZD$ ——零点漂移量， $\text{nmol/mol}$ ；

$S$ ——通入标气的浓度值， $\text{nmol/mol}$ 。

11.1.3 当监测仪器零点漂移超过调节控制限，需要对仪器进行重新调零时，调零后的跨度漂移计算公式可以简化为公式（3）。

$$SD(\%) = (S' - S) / S \times 100 \quad (3)$$

式中： $SD$ ——跨度漂移量，%；

$S'$ ——监测仪器对标气的响应值， $\text{nmol/mol}$ ；

$S$ ——规定检查用标气的浓度值， $\text{nmol/mol}$ 。

11.1.4 当确认零气源和标气源（或动态校准仪）正常， $|ZD| \leq 10 \text{ nmol/mol}$  时，不需对仪器进行零点校准； $10 \text{ nmol/mol} < |ZD| \leq 25 \text{ nmol/mol}$  时，需对仪器进行检查并进行零点校准； $|ZD| > 25 \text{ nmol/mol}$  时，数据无效，需对仪器进行维修并重新进行零点校准。

11.1.5 当确认零气源和标气源（或动态校准仪）正常， $|SD| \leq 5\%$  时，不需对仪器进行量程校准； $5\% < |SD| \leq 10\%$  时，需对仪器进行检查并进行量程校准； $|SD| > 10\%$  时，数据无效，需对仪器进行维修并重新进行量程校准。

11.2 传递标准的臭氧校准仪至少每年送至有资质的标准传递单位使用臭氧一级标准进行 1 次量值溯源。

### 11.3 线性检查

11.3.1 在确保气体动态校准仪经检验仪器性能完全符合要求的情况下，向监测仪器分别通入该仪器满量程 0%、10%、20%、40%、60%和 80%浓度的标气，待各点读数稳定后分别记录各点的响应值。

11.3.2 用最小二乘法绘制仪器校准曲线，最小二乘法的计算公式见表 1。

11.3.3 线性检查曲线的检验指标应符合以下要求：相关系数（ $r$ ） $> 0.999$ ； $0.95 \leq$ 斜率（ $a$ ） $\leq 1.05$ ；截距（ $b$ ） $\leq$ 满量程 $\pm 1\%$ 。若其中任何一项指标不满足要求，则需对监测仪器进行保养、检修、零跨校准后重新进行多点校准，直至检验指标符合要求。



表 1 最小二乘法计算公式 ( $Y = aX + b$ )

$\bar{X} = (\sum X) / n$	$r = aS_X / S_Y$
$\bar{Y} = (\sum Y) / n$	$S_Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}$
$a = \frac{\sum XY - (\sum X \sum Y) / n}{\sum X^2 - (\sum X)^2 / n}$	$S_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$
$b = \bar{Y} - a\bar{X}$	
<p>式中：<math>\bar{X}</math> 为变量 <math>X</math> 的平均值；<math>\bar{Y}</math> 为 <math>Y</math> 变量的平均值；<math>S_X</math> 为 <math>X</math> 变量的标准偏差；<math>S_Y</math> 为 <math>Y</math> 变量的标准偏差；<math>n</math> 为测量次数；<math>a</math> 为斜率；<math>b</math> 为截距，<math>r</math> 为相关系数。</p>	

#### 11.4 流量检查

对于监测仪器的采样流量，至少每月进行 1 次检查，当流量误差超过  $\pm 10\%$  时，应及时进行校准。

#### 11.5 仪器维护

11.5.1 更换新的采样系统部件和颗粒物滤膜时，为避免样品空气中臭氧浓度暂时降低，应使仪器以正常流量采集至少 30 分钟样品空气，进行饱和吸附处理，期间产生的测定数据不作为有效数据。该处理过程也可在实验室内进行。

11.5.2 颗粒物过滤膜一般情况下每 2 周更换 1 次，颗粒物浓度较高地区或浓度较高季节，应视颗粒物过滤膜实际污染情况加大更换频次。

11.5.3 采样支管每半年至少清洁 1 次，必要时更换。

11.5.4 颗粒物过滤器每半年至少清洗 1 次。

11.5.5 根据仪器说明书要求及时更换其他耗材并进行例行维护。

#### 12 注意事项

12.1 乙烯的爆炸下限为  $27.5 \text{ L/m}^3$ ，使用时应遵守标准安全防范措施，过量的乙烯应该排放到室外，必要时采用化学方法去除，特别是站点同时测量碳氢化合物时。

12.2 若使用进口仪器，当选择仪器的输出结果为质量浓度时，应注意仪器对标况的定义，与中国标况不一致时应对结果进行换算。