

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1225—2021

环境空气 臭氧的自动测定 化学发光法

Ambient air—Automatic determination of ozone—
Chemiluminescence method

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。

2021-12-16 发布

2022-03-01 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 准确度	4
11 质量保证和质量控制.....	5
12 注意事项	5



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，规范环境空气中臭氧的自动测定方法，制定本标准。

本标准规定了自动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：辽宁省大连生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心、辽宁省抚顺生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心、广东省广州生态环境监测中心站、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心和辽宁省铁岭生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2021 年 12 月 16 日批准。

本标准自 2022 年 3 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



环境空气 臭氧的自动测定 化学发光法

警告：一氧化氮和臭氧为有毒有害气体，操作过程中应防止泄漏，按要求做好防护。

1 适用范围

本标准规定了自动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自动测定。

仪器量程为 0 nmol/mol~500 nmol/mol 时，本方法在参比状态（298.15 K，101.325 kPa）下的检出限为 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

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 193	环境空气气态污染物（SO ₂ 、NO ₂ 、O ₃ 、CO）连续自动监测系统安装验收技术规范
HJ 654	环境空气气态污染物（SO ₂ 、NO ₂ 、O ₃ 、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 ₂ 、NO ₂ 、O ₃ 、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

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量值或者用于校准监测站点的臭氧分析仪。

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

3.2

发生型臭氧传递标准 productive ozone transfer standard

该类传递标准仅含有臭氧发生器，不含有紫外光度计，通过调节发生器的功率等方式调整发生的臭氧浓度，不能对发生的臭氧浓度进行实时测定。发生型臭氧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臭氧传递标准。

3.3

分析型臭氧传递标准 analytical ozone transfer standard

该类传递标准含有紫外光度计，能够实时测定臭氧发生器发生的臭氧浓度。分析型臭氧传递标准用于校准分析型臭氧传递标准、发生型臭氧传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，对臭氧发生器进行实时反馈调节。

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，臭氧与过量的一氧化氮混合，瞬间反应后发光，在一定浓度范围内样品空气中的臭氧浓度与发光强度成正比。

5 干扰和消除

空气中的颗粒物可能会在采样管路或反应室中积累，干扰臭氧的测定，可通过定期清洗采样管路和加装颗粒物过滤器消除颗粒物的影响。

6 试剂和材料

6.1 一氧化氮： $x=10000 \mu\text{mol/mol}$

误差在 $\pm 10\%$ 以内，用纯度不低于99.999%的氮气配制，储存在钢瓶中。

6.2 滤膜：材质为聚四氟乙烯，孔径 $\leq 5 \mu\text{m}$ 。

6.3 零气：由零气发生装置产生，也可由零气钢瓶提供，性能指标应符合 HJ 654 相关要求。如果使用合成空气，其中氧气的浓度应为合成空气的 $20.9\% \pm 2.0\%$ 。

6.4 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 进样管路

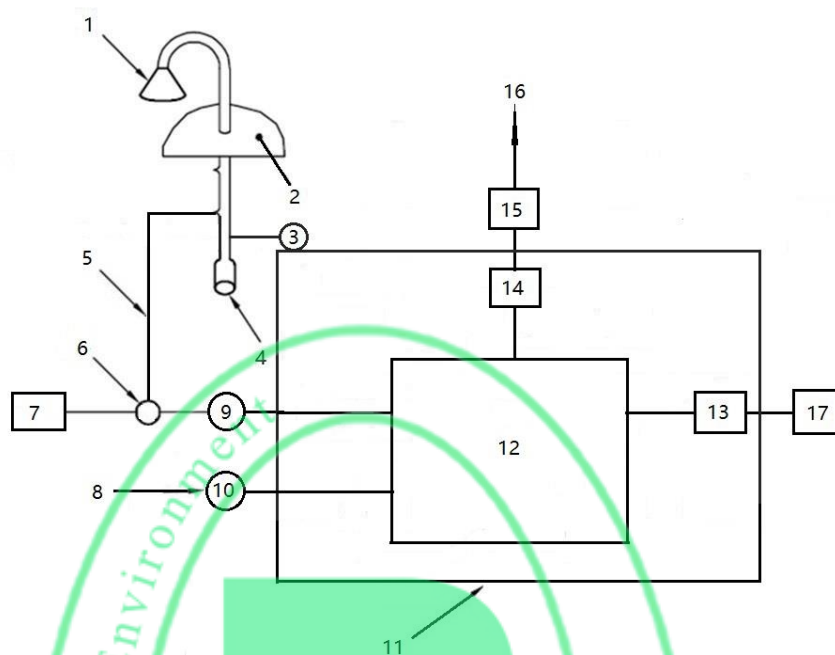
应为不与臭氧发生化学反应的聚四氟乙烯、硼硅酸盐玻璃等材质。

7.2 颗粒物过滤器

安装在采样总管与仪器进样口之间。颗粒物过滤器的滤膜材质应符合 6.2 的要求，除滤膜外的其他部分应为不与臭氧发生化学反应的聚四氟乙烯、硼硅酸盐玻璃等材质。仪器如有内置颗粒物过滤器，则不需要外置颗粒物过滤器。

7.3 臭氧分析仪

性能指标应符合 HJ 654 的要求。臭氧测量系统见图 1。



1——进气口；2——房顶；3——风机；4——除湿装置；5——进样管路；6——三通阀；7——传递标准；8——一氧化氮进口；9——颗粒物过滤器；10——流量控制器；11——臭氧分析仪；12——反应室；13——信号输出；14——流量控制器；15——泵；16——排空口；17——数据输出。

图1 臭氧测量系统示意图

7.4 臭氧传递标准

一般采用带有臭氧发生器的分析型臭氧传递标准，也可以采用发生型臭氧传递标准。

测量范围：0 nmol/mol~500 nmol/mol，最小显示单位 1 nmol/mol，仪器性能指标应符合 HJ 654 相关要求。

臭氧传递标准输出的臭氧流量应至少比被校准臭氧分析仪的仪器设定流量大 1 L/min。

8 分析步骤

8.1 仪器的安装调试

新购置的臭氧分析仪（7.3）安装后应依据操作手册设置各项参数，进行调试。调试指标包括零点噪声、检出限、量程噪声、示值误差、量程精密度、24 h 零点漂移和 24 h 量程漂移，调试按照 HJ 193 执行。

8.2 检查

臭氧分析仪（7.3）运行过程中按照 HJ 818 进行零点检查、量程检查、线性检查和流量检查，如果检查结果不合格，应对仪器进行校准，必要时对仪器进行维修。维修完成后，应对仪器进行线性检查，并重新校准。

8.3 校准

8.3.1 确定仪器量程

臭氧分析仪（7.3）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。

8.3.2 校准步骤

8.3.2.1 将零气通入臭氧分析仪（7.3），待读数稳定后，调整臭氧分析仪（7.3）输出值等于零。

8.3.2.2 连接臭氧传递标准（7.4）出气口和臭氧分析仪（7.3）进气口，使臭氧传递标准（7.4）发生的臭氧浓度为臭氧分析仪（7.3）使用量程的 80%，读数稳定后，调整臭氧分析仪（7.3）的输出值。若使用发生型臭氧传递标准，使臭氧分析仪（7.3）的输出值等于臭氧传递标准（7.4）发生的臭氧浓度；若使用分析型臭氧传递标准，使臭氧分析仪（7.3）的输出值等于臭氧传递标准（7.4）测定的实际臭氧浓度。

8.4 样品的测定

将样品空气通入臭氧分析仪（7.3），自动测定并记录臭氧浓度。

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）计算：

$$\rho = \frac{48}{V_m} \times x_{O_3} \quad (1)$$

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

48——臭氧的摩尔质量， g/mol ；

V_m ——环境质量标准规定状态下臭氧的摩尔体积（标准状态下为 22.4，参比状态下为 24.5）， L/mol ；

x_{O_3} ——臭氧的摩尔分数， nmol/mol 。

9.2 结果表示

测定结果保留整数位。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室对参比状态下浓度为 $16.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $147 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $964 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的臭氧进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 5.5%~10%、0.7%~1.4% 和 0.1%~0.2%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、1.9% 和 1.9%；重复性限分别为 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$

和 $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

10.2 正确度

6 家实验室对参比状态下浓度为 $16.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $147 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $964 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的臭氧进行了 6 次重复测定：相对误差分别为 $-10\% \sim 16\%$ 、 $-1.7\% \sim 2.7\%$ 和 $-1.8\% \sim 1.4\%$ ；相对误差最终值分别为 $1.5\% \pm 21\%$ 、 $0.4\% \pm 3.8\%$ 和 $0.4\% \pm 2.6\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 臭氧分析仪（7.3）校准相关要求按照 HJ 818 执行。

11.2 臭氧传递标准（7.4）的量值传递和量值溯源按照 HJ 818 执行。

11.3 颗粒物过滤器的滤膜支架每半年至少清洁一次；滤膜一般每两周更换一次，颗粒物浓度较高的地区或时段，应视实际情况增加滤膜更换频次。

11.4 进样管路应每月检查气密性，每半年清洗一次，必要时更换。

12 注意事项

12.1 当臭氧分析仪（7.3）与二氧化氮（氮氧化物）分析仪同时使用时，在臭氧分析仪（7.3）排空口连接装有氧化剂和活性炭的净化罐，去除反应气中过量的一氧化氮和生成的二氧化氮。净化罐应定期更换。

12.2 更换采样系统部件或滤膜后，应以正常流量采集至少 10 min 样品空气，进行饱和和吸附处理，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。