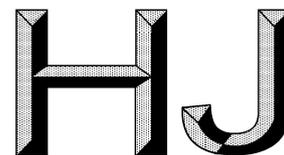


附件 4



# 中华人民共和国环境保护标准

HJ□□□-202□

---

## 环境空气臭氧自动监测 质量评估指南

**Technical guideline for quality assessment of ambient air  
ozone automatic monitoring**

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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 评估方法.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 评估范围.....	2
8 质量评估.....	3
9 质量保证与质量控制.....	5
附录 A（资料性附录）运维检查记录表.....	6
附录 B（资料性附录）仪器检查记录表.....	8
附录 C（资料性附录）现场比对记录表.....	9

## 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，规范环境空气臭氧自动监测质量评估工作，制定本标准。

本标准规定了环境空气臭氧自动监测质量评估的运维检查、仪器检查和现场比对的仪器设备、操作过程、数据统计与评价等内容。

本标准附录 A、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

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：中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心、河北省环境应急与重污染天气预警中心。

本标准生态环境部 2020 年 00 月 00 日批准。

本标准自 2020 年 00 月 00 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 环境空气臭氧自动监测质量评估指南

## 1 适用范围

本标准规定了开展区域环境空气臭氧自动监测质量评估的方法和要求。

本标准适用于开展外部质量监督检查时对采用紫外光度法等的点式环境空气臭氧自动监测进行质量评估。

## 2 规范性引用文件

本标准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标准。

HJ 590 环境空气 臭氧的测定 紫外光度法

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 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和质控技术规范

HJ 1099 环境空气臭氧监测一级校准技术规范

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**臭氧一级标准 ozone level 1 standard**

指被国家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、向臭氧传递标准进行量值传递。

### 3.2

**臭氧传递标准 ozone transfer standard**

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。

### 3.3

**臭氧核查标准 ozone audit standard**

指可携带至自动监测现场，对采用紫外光度法等的点式环境空气臭氧自动监测仪进行现场比对的臭氧校准仪或动态校准仪。设备应经过量值溯源，且内置有臭氧发生器和紫外光度计。

## 4 评估方法

在评估区域内抽取一定比例的点位，检查臭氧自动监测系统的运维情况和运行状态；检

查结果合格后，采用经量值溯源的臭氧核查标准，对环境空气自动监测点位的臭氧分析仪进行现场比对，以分析仪测定值的相对误差评估数据质量。

## 5 试剂和材料

### 5.1 采样管线及接头

采样管线和接头应采用聚四氟乙烯材料。

### 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。

### 5.3 零空气

可由零气发生器产生，也可由零气钢瓶提供。如果使用合成空气，其中氧的含量应为合成空气的  $20.9\% \pm 2\%$ 。

## 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。

#### 6.1.1 臭氧校准仪

经过臭氧一级标准直接校准或者逐级校准过的臭氧校准仪。

#### 6.1.2 动态校准仪

经过臭氧传递标准校准过的动态校准仪。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（ $500 \text{ nmol/mol}$ ）。

### 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  $140 \text{ kPa} \sim 300 \text{ kPa}$  的气体。

### 6.3 零气发生装置

由评估实施者单独携带至现场，用于现场比对时向核查标准和分析仪通入零气。

## 7 评估范围

评估范围可以是某一个或几个省、城市、县，或某个指定区域。在评估范围内随机抽取至少 10% 的点位进行检查，若评估范围内点位数量少于 50 个，应至少抽取 5 个点位。若评估范围内点位数量少于 5 个，应检查全部点位。

## 8 质量评估

### 8.1 臭氧自动监测系统运维情况及运行状况检查

#### 8.1.1 臭氧自动监测系统规范性及日常运行情况检查

对臭氧自动监测系统的规范性及日常运行情况关键内容进行检查,包括系统规范性检查、日常运行维护检查和质量保证与质量控制检查,详见附录 A 内容。检查结果应符合 HJ 818 要求。

#### 8.1.2 臭氧自动分析仪检查

设置自动监测点位的动态校准仪,输出浓度为分析仪 80%满量程的臭氧标准气体,通入臭氧分析仪 15 分钟,记录分析仪最后 5 分钟的分钟数据,取 5 个分钟数据的平均值为分析仪的测定值。记录分析仪测定值达到校准仪设置浓度 90%的时间  $t_{90}$ 。

分析仪测得的臭氧浓度与校准仪设置的浓度相对误差在 $\pm 10\%$ 以内,且  $t_{90} \leq 5 \text{ min}$ ,分析仪合格,否则不合格。若被检查点位的仪器不合格,则不能用于日常监测,应对点位的动态校准仪和臭氧分析仪进行检查与维修,并重新进行量值溯源。详见附录 B 内容。

上述运维情况及运行状况检查结果合格,方可开展现场比对。

### 8.2 现场比对

#### 8.2.1 仪器连接与准备

将臭氧核查标准运输至子站现场,放置于稳定平坦的平面上,避开空调直吹处。用管线连接零气发生器的零气出口与核查标准的零气进口。将对比点位的臭氧分析仪的进样管线从采样总管连接处断开,连接至核查标准的校准气出口。

臭氧核查标准排空口应当接入排废管路。对于无排空口的臭氧核查标准,应在与臭氧分析仪连接管路上安装三通装置,三通装置的旁路接至排废管路。

连接好臭氧核查标准,保证臭氧分析仪处于常压采样状态,开机预热。打开空气压缩机和零气发生装置,调节压力使其稳定输出 140 kPa~300 kPa 的零气。

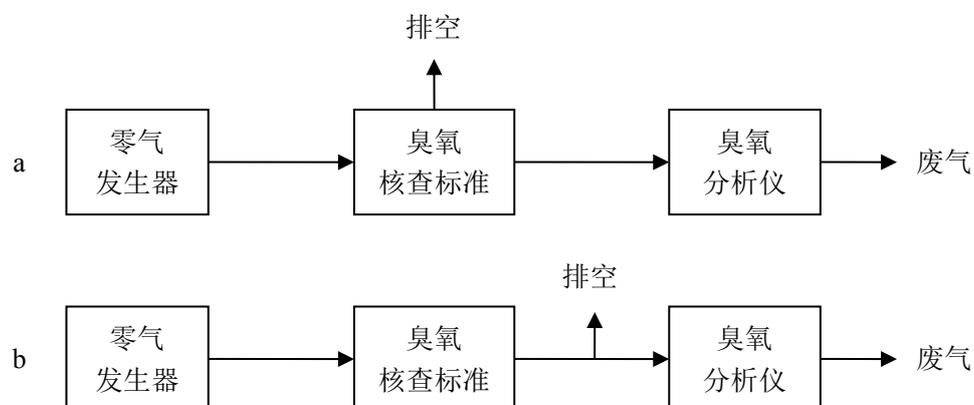


图 1 现场比对仪器连接示意图 (a: 核查标准带排空口, b: 核查标准不带排空口)

### 8.2.2 比对测试

操作臭氧核查标准分别产生浓度为 0 nmol/mol、45 nmol/mol、75 nmol/mol 和 125 nmol/mol 的臭氧气体，依次通入臭氧分析仪 15 分钟，记录分析仪最后 5 分钟的分钟数据。

再次设置臭氧核查标准产生浓度为 0 nmol/mol 的臭氧气体，排出仪器和管路中残留的臭氧。

记录好臭氧核查标准和臭氧分析仪的基本信息，记录内容参见附录 C。

### 8.2.3 结果计算与表示

记录臭氧核查标准和臭氧分析仪每个浓度点最后 5 分钟的 5 个分钟数据，以 5 个分钟数据的平均值作为该浓度点的测定值。按公式（1）和（2）计算除零点外其他各浓度点分析仪测定值的相对误差。

$$RE (\%) = (C_i - C_r) / C_r \times 100\% \quad (1)$$

$$C_r = m \times C_s + I \quad (2)$$

式中：

$RE$ ——臭氧分析仪测定值的相对误差，%；

$C_i$ ——臭氧分析仪测定值，nmol/mol；

$C_r$ ——臭氧一级标准数值，nmol/mol；

$C_s$ ——臭氧核查标准测定值，nmol/mol；

$m$ ——臭氧核查标准校准公式中的斜率；

$I$ ——臭氧核查标准校准公式中的截距，nmol/mol。

计算结果四舍五入保留小数点后一位。

### 8.2.4 数据质量评估

评估者可采用数据质量目标评估某一区域环境空气自动监测数据质量是否满足需求。数据质量目标值可根据评估者的评估需求自行制定。以下给出两种常用方法：

（1）用各浓度点相对误差的最大值表示该点位臭氧分析仪的比对结果，汇总审核范围内所有点位臭氧分析仪的比对结果，统计比对结果的最大值、最小值和中位值。绘制审核范围内比对结果的散点图，用以评价整体数据质量。累积各次评估结果，绘制比对结果随时间变化的散点图，用以掌握数据质量的变化趋势，采取整改措施。

（2）按下式，采用全部结果相对误差（RE）的 95%置信区间，作为数据质量目标。

$$m \pm t_{0.975,n} \times \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

式中：

$m$ ——评估范围内相对误差的平均值，按式（4）计算；

$s$ ——评估范围内相对误差的标准偏差，按式（5）计算；

$n$ ——评估范围内相对误差的数据量；

$t$ ——查表得到自由度为  $n-1$ ，置信度为 95% 时的  $t$  值。

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n RE}{n} \quad (4)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RE_i - m)^2}{n-1}} \quad (5)$$

若量化评估结果超出数据质量目标要求，须及时查找原因，并实施有效的整改措施。

## 9 质量保证与质量控制

### 9.1 量值溯源和传递要求

高级别的臭氧传递标准应能溯源至臭氧一级标准，且在校准有效期内。

### 9.2 仪器

每次进行现场比对前，应采用高级别的臭氧传递标准对臭氧核查标准进行校准，确保臭氧核查标准的量值准确性。

每次比对后，应将臭氧核查标准带回实验室进行检查。连接好臭氧核查标准与高级别臭氧传递标准，不进行零点和跨度点调整，按照校准程序进行臭氧核查标准与高级别臭氧传递标准的多浓度点比对，应符合传递标准的指标要求。如果在现场比对结束后进行臭氧核查标准的实验室检查时，核查标准未能通过检查，则此次比对数据无效，应对臭氧核查标准进行检查调整，重新进行量值溯源后使用。

使用的零气质量应符合 HJ 590 要求。

### 9.3 比对测试过程

各设备气路连接好后，应进行气路检查，确保气路无泄漏。

比对过程中，各设备应当使用同一来源零空气。

比对测试期间，应当关闭站房房门和隔断，保持站房的室温、湿度无明显变化，符合 HJ 193 中站房环境要求。

附录 A  
(资料性附录)

系统规范性及日常运行情况检查记录表

城市：\_\_\_\_\_

点位名称：\_\_\_\_\_

检查内容		检查要点	是否满足规范要求		其他需要说明的问题
			是	否	
系统规范性	采样系统	采样口距地面的高度是否满足 HJ 193 的要求			
		采样总管是否垂直安装			
		气态污染物采样总管是否有加热装置，加热温度是否控制在30~50℃			
		采样系统清洁程度：采样管道、采样头是否清洁，有无积灰、积水或障碍物			
	仪器性能指标	采样流量：对气态污染物采样支管进气口的采样流量是否定期进行校准			
		响应时间：响应时间是否依据规范中要求的仪器技术性能指标进行评定			
零点/跨度漂移：零点漂移/跨度漂移是否依据规范中要求的控制指标进行评定					
日常运行维护	是否保持站房环境卫生，按规定对设备进行巡检维护				
	是否按照操作规范规定的周期对采样管路进行清洁				
	是否按操作规程的要求定期进行仪器设备、检测系统的关键部件的维护、清洗和标定				
	是否按规范要求定期进行仪器零点/跨度漂移检查与校准				
	是否按规范要求对耗材（滤膜、纸带等）及时更换				
	系统设备的时间是否一致				
	系统运行制度等文档资料是否齐全				
	空气站巡检记录、仪器校准记录、耗材更换记录和仪器维修记录是否齐全				

检查内容		检查要点	是否满足规范要求		其他需要说明的问题
			是	否	
质量保证与质量控制	量值溯源/传递	用于量值传递的流量计、气压表、压力计、真空表、温度计等是否定期进行检定			
		是否采用传递标准对工作标准进行量值传递 传递时间:			
		传递标准是否定期溯源至一级标准 溯源时间:			
	仪器校准	是否按要求进行臭氧分析仪的流量检查与校准			
		是否按要求进行动态校准仪的流量检查与校准			
		是否按要求进行臭氧分析仪的零点和跨度点的检查与校准 检查与校准频次:			
		是否按要求进行臭氧分析仪的多点校准 校准时间:			

操作人: \_\_\_\_\_

校核人: \_\_\_\_\_

审核人: \_\_\_\_\_

日期: \_\_\_\_\_

日期: \_\_\_\_\_

日期: \_\_\_\_\_

附录 B  
 (资料性附录)  
 仪器检查记录表

城市			点位名称			
环境条件	室温		相对湿度		大气压	
动态校准仪	名称及型号:		仪器编号:		生产厂家:	
臭氧分析仪	名称及型号:		仪器编号:		生产厂家:	
	量程:		nmol/mol			
校准仪设定值 (nmol/mol)	分析仪测定值 (nmol/mol)					
	1	2	3	4	5	平均值
相对误差	%					
$t_{90}$	min					
检查结果	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格					
判定标准	分析仪测定值的相对误差在±10%以内, 且 $t_{90} \leq 5 \text{ min}$ , 为合格; 否则为不合格。					

操作人: \_\_\_\_\_

校核人: \_\_\_\_\_

审核人: \_\_\_\_\_

日期: \_\_\_\_\_

日期: \_\_\_\_\_

日期: \_\_\_\_\_

附录 C  
(资料性附录)  
现场比对记录表

城市					点位名称							
环境条件	室温				相对湿度				大气压			
臭氧核查标准	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				$m=$				$m' =$			
臭氧分析仪	名称及型号:				仪器编号:				生产厂家:			
	采样流量:				截距:				斜率:			
浓度点	0 nmol/mol		45 nmol/mol			75 nmol/mol			125 nmol/mol			
测定值 (nmol/mol)	分析仪 ( $C_i$ )	核查标准 ( $C_s$ )	分析仪 ( $C_i$ )	核查标准 ( $C_s$ )	一级标准 ( $C_r$ )	分析仪 ( $C_i$ )	核查标准 ( $C_s$ )	一级标准 ( $C_r$ )	分析仪 ( $C_i$ )	核查标准 ( $C_s$ )	一级标准 ( $C_r$ )	
第 1 次												
第 2 次												
第 3 次												
第 4 次												
第 5 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	零点读数小于 5 nmol/mol, 且其他所有浓度点的相对误差均在±15%以内, 为合格; 否则为不合格。											

操作人: \_\_\_\_\_

校核人: \_\_\_\_\_

审核人: \_\_\_\_\_

日期: \_\_\_\_\_

日期: \_\_\_\_\_

日期: \_\_\_\_\_