

附件 5

《环境空气臭氧自动监测质量评估指南(征求意见稿)》
编制说明

《环境空气臭氧自动监测质量评估指南》

标准编制组

二〇二〇年十二月

项目名称：《环境空气臭氧自动监测质量评估指南》

项目统一编号：2017-21

项目承担单位：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

编制组主要成员：杨婧、付强、柴文轩、景宽、闫贺、焦夕钰、王晓利、宋文波、朱烁、马莉娟

环境标准研究所技术负责人：曹宇、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 制订的必要性.....	3
2.1 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.2 国内外研究与管理现状.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	5
3.2 国内相关标准分析方法研究.....	6
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	7
4.1 标准制订的基本原则.....	7
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	7
4.3 标准制订的技术路线.....	8
5 主要技术内容说明.....	8
5.1 适用范围.....	9
5.2 规范性引用文件.....	9
5.3 术语和定义.....	9
5.4 评估方法.....	9
5.5 试剂和材料.....	10
5.6 仪器和设备.....	10
5.7 点位抽取.....	11
5.8 质量评估.....	11
6 标准验证.....	15
7 参考文献.....	15
附录 A（资料性附录）运维检查记录表.....	17
附录 B（资料性附录）仪器检查记录表.....	19
附录 C（资料性附录）现场比对记录表.....	20

《环境空气臭氧自动监测质量评估指南（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为规范环境空气臭氧自动监测质量监督核查工作，2017年原环境保护部科技标准司发布《关于开展2017年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函[2017]413号），《国家环境监测网环境空气臭氧自动监测现场比对核查技术规定》标准列入2017年标准制订项目，项目统一编号为2017-21，中国环境监测总站承担标准编制工作，协作单位为北京市环境保护监测中心和河北省环境应急与重污染天气预警中心。2017年4月原环保部监测司与中国环境监测总站签订了项目任务合同书。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

中国环境监测总站在接到《国家环境监测网环境空气臭氧自动监测现场比对核查技术规定》标准制修订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准制修订工作启动会。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

在标准编制过程中，编制组对方法进行了文献调研和初步研究。接到本标准编制任务后，标准编制组按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，根据标准制修订项目计划的要求，收集国内、外关于环境空气臭氧自动监测现场比对核查的研究现状、相关方法及其存在的问题，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，于2016年7月编制了标准草案和开题论证报告。

（3）标准验证

2013年~2016年，应用标准中规定的方法，中国环境监测总站组织开展了部分城市臭氧自动监测的比对核查。通过现场验证，总结技术规范在实际应用中的问题，并根据数据统计情况和专家意见，对技术规范中的浓度点进行修改优化。2017年~2018年，按照修改后的标准内容，中国环境监测总站开展了40余个城市的臭氧自动监测比对核查，对标准中的技术细节进行了验证，结果表明该标准科学可行，可对臭氧自动监测数据质量进行评估。

（4）开题研讨会

2017年11月14日，标准编制单位科技处组织召开了专家研讨会，对标准的研究进展和开题材料进行了审查。与会专家听取了标准编制组关于标准前期调研、技术路线和研究内容等的汇报，认为标准的开题报告和文本齐全，技术路线科学可行，研究内容合理，能满足环境空气臭氧自动监测监督检查的需求。建议：细化描述比对核查过程，明确气路连接位置、连接途径，以及每个核查浓度点的通气时间等细节；补充完善比对浓度点的选择依据；增加

对零点的核查要求和判定标准；进一步明确对核查标准仪器的要求，如使用多种气体校准仪，应使用带光度计的仪器，并在使用前进行严格的质量控制；进一步细化质量保证与质量控制要求，明确核查标准的溯源要求；将标准名称修改为“环境空气臭氧自动监测现场比对核查技术规范”。会后标准编制组对照专家意见，对标准文本和开题报告进行了修改。

（5）专家讨论会

2018年2月2日，原环境保护部环境标准研究所组织召开了专家讨论会，与会专家组听取了标准编制单位关于标准内容的介绍，建议：标准名称、结构和《国家环境监测网环境空气颗粒物（PM₁₀、PM_{2.5}）自动监测手工比对现场核查技术规定》保持一致；补充完善国内外相关标准的技术内容，说明本标准与《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》之间的关系；细化核查内容，补充资料性附录。会后标准编制组对标准的开题报告和文本进行了补充完善。

（6）专家研讨会

2018年3月7日，标准编制单位科技处组织召开了专家研讨会，与会专家建议：标准名称修改为“环境空气臭氧自动监测质量核查技术规范”；补充臭氧自动监测现场核查相关内容，核查内容与HJ XXX《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》相衔接；进一步修改完善文字表达；建议尽快补充立项《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、CO）自动监测质量核查技术规范》，完善环境空气自动监测质量核查技术体系。会后标准编制组对标准的开题报告和文本进行了补充完善。

（7）开题论证会

2018年6月15日，原环境保护部环境标准研究所组织召开标准开题论证会，论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，认为标准主编单位提供的材料齐全、内容完整，主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研，标准定位基本准确，技术路线合理可行，论证委员会通过该标准的开题论证，建议：将标准名称改为《环境空气臭氧自动监测质量评估指南》；补充细化比对点位比例、比对操作细节等内容，补充快速检查的内容和程序，以达到快速检查自动监测设备运行状况的目的；补充必要的质量评估指标及计算方法；注意与相关标准的衔接，术语、公式等保持一致；按照《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。会后编制组根据专家意见，对标准文本进行了修改，编制形成《环境空气臭氧自动监测质量评估指南》（征求意见稿）和《环境空气臭氧自动监测质量评估指南编制说明》（征求意见稿）。

（8）年度总结会

2018年10月22日-23日，标准编制单位在重庆组织召开标准研究的年度总结会，并邀请领域内专家对标准的研究进展和文本进行了指导和把关，与会专家听取了标准主编单位所作的《环境空气臭氧自动监测质量评估指南》（征求意见稿）和《环境空气臭氧自动监测质量评估指南编制说明》（征求意见稿）的内容介绍，经质询、讨论，提出以下主要修改意见：适用范围应包括其他方法原理的点式仪器；术语和定义中增加“臭氧一级标准”，并注意与相关标准保持一致；修改完善文字表述，注意术语等表述的一致性和准确性；补充细化运维检查、现场比对的质量保证与质量控制等内容；进一步完善“结果评价与处理”，增加对抽

查范围内总体点位数据质量评估的内容；进一步完善编制说明，补充臭氧核查标准的技术指标等相关数据，对结果判定的依据进行详细说明。会后编制组根据专家意见，对标准征求意见稿的文本进行了相应修改，在编制说明中补充了臭氧核查标准的技术指标和比对结果判定的依据，并补充了应用该标准进行实际验证的数据。

（9）征求意见稿站内审核会

2019年1月16日，标准编制单位科技处组织召开了标准征求意见稿站内审核会，与会专家听取了标准主编单位所作的征求意见稿标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，认为标准编制组提供的材料齐全、内容较完整、格式较规范，标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足臭氧自动监测质量评估的要求，建议：进一步明确标准的适用范围；细化点位抽取和评估结果的评价与处理等内容，给出最少的点位抽取数量，明确评估结果的计算方法和量化数据；进一步充实完善编制说明。会后编制组根据专家意见，对标准征求意见稿的文本进行了相应修改，在适用范围中增加了质量评估的适用情形，规定了最少的点位抽取数量，并在结果评价中给出了以95%置信区间为标准的计算方法。

（10）征求意见稿技术审查会

2019年7月25日，生态环境部生态环境监测司组织召开了征求意见稿技术审查会，审查委员会听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，一致通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：进一步明确适用范围，该标准用于区域臭氧自动监测质量评估，不做单个站点评估；完善评估方法，包括：评估质量目标的制定方法、评估前提条件和评估指标；规范性引用文件中删除HJ 818，补充量值传递流程；完善评估指标相对误差的公式表达；与《环境空气颗粒物（PM₁₀、PM_{2.5}）自动监测质量评估指南》（2017-20）结构内容保持一致；按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。会后标准编制组根据审查委员会意见，进一步明确该标准适用于外部质量监督检查，增加了数据质量目标的制定方法和评价指标，明确需关键参数检查合格作为开展比对评估的前提条件，补充量值传递流程，完善公式表达和文字表述。

2 制订的必要性

2.1 相关环保标准和环保工作的需要

为进一步加强国家环境空气监测工作，环境保护部和国家质量监督检验检疫总局于2012年2月联合发布了新修订的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）^[1]，其中增设了O₃ 8小时平均浓度限值，并将于2016年1月1日起在全国范围内开始实施。为配套新修订的《环境空气质量标准》，各地均已开展了环境空气臭氧自动监测工作。

2015年国务院办公厅印发《生态环境监测网络建设方案》，指出“加强生态环境监测机构监管。各级环境保护部门要加大监测质量核查巡查力度，严肃查处故意违反环境监测技术规范，篡改、伪造监测数据的行为”，“环境保护部适度上收生态环境质量监测事权”，同时强调了“监测与监管协同联动”。

原环境保护部要求，总站要建立完善的环境监测技术体系和质控体系，进一步加强环境

监测质量保证和质量控制工作，确保事权上收后的监测数据真实可靠。质控体系建设要求以保证监测数据准确可靠为根本，以规范环境监测技术标准、规范环境监测量值溯源与传递、规范环境监测监督核查为重点，统一质控手段，健全质控、监督相关的标准规范体系。

目前，我国建设有 1436 个国控空气自动监测站，各地区仪器设备、软硬件条件和人员水平差距较大，缺乏明确统一的环境空气自动监测量值传递和监督核查体系。随着臭氧污染近年来逐渐被公众认知和关注，臭氧监测的质量控制形式严峻，同时事权上收后带来的运维监督压力也随之增加。与 SO₂、NO₂、CO 等污染物采用气体标准样品进行量值溯源与传递的方式不同，目前臭氧没有统一的标准样品可用，尚未建立国家层面的质控体系，缺乏一套科学完善且适应我国臭氧自动监测现状的质量监督机制。制定《环境空气臭氧自动监测质量评估指南》，可为臭氧自动监测质量控制、监督核查和质量评估提供统一的技术手段，为实行飞行检查常态化提供必要依据，能在事权上收的新形势下有效规范并监督各运维公司和质控公司的工作，是“以问题为导向，建立完善的质量控制体系和制度”的必要基础。

2.2 国内外研究与管理现状

(1) 国内研究与管理现状

臭氧污染已经成为我国重要的大气环境污染物之一，随着城市化的加快，机动车数量的持续增长，我国地面臭氧污染问题将愈加突出。现有国内研究主要关注于臭氧的产生与危害，针对臭氧连续自动监测质量控制和现场核查鲜有研究。

近年来，我国夏季臭氧污染有加剧趋势，臭氧作为首要污染物备受重视，增加了臭氧自动监测质量管理的压力。为推进《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)的贯彻落实，加强环境空气臭氧自动监测的质量管理，中国环境监测总站质管室自 2014 年开始，在北京、天津、河北等多个省(区、市)开展了现场核查工作。并依托环境保护部环境监测质量控制重点实验室，通过承担公益项目“国家环境监测网空气自动监测(PM_{2.5}; O₃)质量保证与质量控制技术研究示范”，研究了环境空气臭氧自动监测质量控制关键技术、国家网臭氧自动监测量值传递技术。2014 年，中国环境监测总站发布《国家环境监测网环境空气臭氧自动监测现场核查技术规定(试行)》(总站质管字[2014]228 号)^[2]，对环境空气臭氧自动监测质量管理起到了监督和规范的作用。

随着 2016 年国家环境监测网事权上收工作的推进，内部技术规定形式已经无法满足环境臭氧自动监测核查的需要，迫切需要形成具有法定效力的核查标准依据。

(2) 其他国家研究与管理现状

美国环保署(EPA)制定了《环境空气监测规则》(40 CFR parts 53 58 revision to ambient air monitoring regulations; final rule (2006))^[3]、《美国州、区域、部落环境空气监测策略》(ambient air monitoring strategy for state, local and tribal agencies (2008))^[4]、《空气监测体系质量保证手册》(Quality assurance handbook for air pollution measurement systems, volume II (2008))^[5]、《联邦 40 号法规第 50 部分，国家环境空气质量一级标准和二级标准》(40 CFR PART 50—national primary and secondary ambient air quality standards)^[6]、《联邦 40 号法规第 53 部分，环境空气监测参考方法和等效方法》(40 CFR PART 53—ambient air monitoring reference and equivalent methods)^[7]、《联邦 40 号法规第 58 部分，环境空气质量监管》(40 CFR

PART 58—ambient air quality surveillance)^[8]等相关技术规范。针对环境监测现场考核与实验室能力核查,美国环保署施行国家环境监测性能审核项目(The National Performance Audit Program, NPAP),该项目是用来评估监测体系质量管理水平,最初其也是通过寄送标准物质和样气的方式进行评估,自2003年以来也开始开展对实验室和监测站点进行实地分析与核查, NPAP中包括了臭氧现场核查比对的具体技术要求和操作规程,对我国臭氧自动监测核查比对有较强的参考和指导意义。

英国环境部制定了《环境空气监测技术指南》(Technical guidance note monitoring ambient air environment agency UK, May 2011)^[9]、《空气自动监测系统技术标准》(Performance standards for continuous ambient air quality monitoring systems, UK 2011)^[10]、《开放光程监测系统技术标准》(Performance standards for open path ambient air quality monitoring systems using differential optical absorption spectrometry (DOAS))^[11]等规范。

可见,美国和英国制定了环境空气自动监测相关的规定,对监测系统的日常维护和质量控制做出了要求,对于我国的环境空气自动监测质量控制和质量监督规范的制定具有一定的借鉴意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

(1) 美国环保署的评估审核方法

针对环境空气中臭氧的监测, EPA要求对质量保证做系统性的规划,在标准操作程序和技术评估的规范下开展监测活动,并且之后要进行数据验证和有效性评估。

EPA要求所有的臭氧监测数据均能溯源至NIST。USEPA要求运维单位应按照要求的频次,对自动监测仪器开展每2周一零校准、跨度校准和单点质控核查。零校准的合格标准是 ± 1.5 ppb,跨度校准的合格标准是 $\pm 7\%$,单点质控核查的合格标准是 $\pm 7\%$ 。除常规的零跨校准和单点质控核查外, EPA要求每个臭氧自动监测点位每6个月(非自动零跨校准)或每年(自动零跨校准)进行一次多点线性检查。该检查要求对自动监测仪器进行多个浓度点的检查,分别以传递标准读数和自动监测仪器读数为X轴和Y轴进行线性回归,构建最佳适配线。要求每个浓度点仪器读数应在最佳适配线的 $\pm 2\%$ 以内。

此外, EPA要求所有监测点位每年至少进行一次年度性能审核(NPAP)。年度性能审核不能使用与日常单点质控核查相同的设备,也不能由日常进行单点质控核查的人员进行操作。美国空气质量计划与标准办公室(简称“OAQPS”)通过各区域中心执行的NPAP项目,周期性的对各点位的气态污染物分析仪进行外查。联邦管理法规中明确要求NPAP每年应抽取20%以上的点位进行多浓度点核查,其核查方法与一般方法不同,考虑到了采样管路对气态污染物浓度的影响。一般方法采用的是可溯源的标准气体通过动态气体校准仪的稀释后通入分析仪后面板的进样口以考察其各浓度点测量的准确度。而NPAP要求将固定浓度的标准气体通过点位上方的气态污染物采样口输入分析仪中,在检查分析仪测量性能的同时,评价采样管路造成的浓度变化,完整考核点位的测定浓度与真实浓度的偏差。根据NPAP特殊的核查方式,美国环保署在各区域中心配置了专门用于NPAP的特种检查车辆,保证检查人员在

抵达现场后快速启动工作。为规范 NPAP 项目的实施，保证不同区域中心进行的 NPAP 检查结果的可比性，OAQPS 专门编制了详细的作业指导书，包括了臭氧现场核查比对的具体技术要求和操作规程，对我国臭氧自动监测核查比对有较强的参考和指导意义。

年度性能审核设定了 10 个浓度区间，每个站点至少选择 3 个浓度区间，3 个浓度区间可不连续，但需符合：1) 最低浓度必须在一级质控单位网络中所使用设备理论检测限的 2-3 倍以上；2) 第二低浓度需要小于或等于站点或该站点所在监测网络日常浓度数据的 99 分位数；3) 第三浓度应接近初级环境空气质量标准或 3 年最高浓度（该站点或所在监测网络）。年度性能审核的合格标准为：第 1 和第 2 区间为 $\pm 1.5\text{ppb}$ 或相对偏差 $\pm 15\%$ 以内；其他区间为相对偏差 $\pm 15\%$ 以内。

(2) 与本技术规范的关系

本规范的制定过程中将参考 EPA 性能审核的部分内容。将结合 NPAP 浓度区间的设定原则，根据实际现场实验，确定本规范中的比对浓度点。同时参考 NPAP 的合格判定标准，在国控点位臭氧比对结果统计数据的基础上，确定我国臭氧自动监测比对结果的合格判定标准。

3.2 国内相关标准分析方法研究

(1) 国内相关的标准规范

编制组查阅了国内关于环境空气臭氧自动监测质量保证和质量控制的相关标准规范，见表 1。

其中，《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统安装验收技术规范》（HJ/T 193-2013）^[12]和《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ/T 654-2013）^[13]是对自动监测系统的硬件的技术要求，适用于自动监测系统的安装、验收和适用性检验，不适用于内部的内部质量控制和外部质量监督检查。

原国家环境保护总局发布的《环境空气质量自动监测技术规范》（HJ/T 193-2005）^[14]，规定了环境空气质量自动监测的技术要求，适用于各级环境监测站及其他环境监测机构采用自动监测系统对环境空气质量进行监测的活动，其中包括了臭氧监测的质量保证和质量控制内容，规定了臭氧监测标准传递的周期、方法等内容，目前此标准已被替代。《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）^[15]规定了使用臭氧传递标准对现场分析仪校准的方法和周期等内容，将替代《环境空气质量自动监测技术规范》（HJ/T 193-2005）中质量保证和质量控制相关内容。这些规范均侧重于日常监测的内部质控，对外部质量监督核查未做具体规定。

表1 国内环境空气臭氧自动监测质量和质量控制相关标准规范

标准编号	标准名称	与臭氧自动监测相关的内容
HJ/T 193-2013	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 ^[12]	环境空气O ₃ 连续监测系统的组成、安装、调试、试运行和验收的技术要求。

HJ/T 654-2013	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 ^[13]	环境空气O ₃ 连续监测系统的组成、技术要求、性能指标和检测方法。
HJ/T 193-2005	环境空气质量自动监测技术规范 ^[14]	1) 使用臭氧发生器对现场分析仪的校准方法； 2) 臭氧发生器标准传递的周期和传递单位。
HJ 818-2018	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与质控技术规范	环境空气O ₃ 连续监测系统的运行维护和管理、监测过程中的质量保证和质量控制要求。

(2) 与本技术规范的关系

以上所列各项环境空气自动监测相关技术规范均未对臭氧自动监测的监督检查做出规定。《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818）规定了使用臭氧传递标准对现场分析仪校准的方法和周期等内容，适用于日常监测中的内部质控，对外部质量监督核查未做具体规定。本标准规定了开展环境空气臭氧自动监测质量评估的方法和要求。适用于各单位对一定区域内环境空气臭氧自动监测进行检查和比对，侧重外部质量监督。两个标准的适用对象、内容、方法、合格评定标准等均不同。

为达到臭氧自动监测内部质量控制和外部监督检查的协调配合，更能发挥质量管理体系内外并重、以外促内的作用，本标准编制过程中将与《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ818）编制组及时进行交流、研讨，保证各技术细节科学合理，标准规范间良好衔接，使本标准更具可操作性和时效性。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

1、既参考国外最新技术，又考虑国内监测机构现有环境空气臭氧监测能力的实际情况和臭氧发生、分析仪器的水平，确保标准编制的科学性、先进性、可行性和可操作性。

2、满足国家环境空气臭氧自动监测数据质量目标和外部质量监督工作的要求。

3、依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）开展标准研究工作。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

《环境空气臭氧自动监测质量评估指南》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分析仪进行质量评估，用以评价现场分析仪的性能和状态，评估臭氧自动监测数据质量和变化趋势，可作为评价运维公司的技术手段，同时可对重点关注数据和可疑数据进行现场检查，及时发现问题并整改。监督检查时，运维检查结果合格，才能对自动监测仪器进行现场比对，采用自动监测仪器与审核采样器监测结果的相对误差评估数据质量。特殊检查时也可采用其他方式。

本规范规定环境空气臭氧自动监测质量评估的仪器检查、运维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。

现场比对浓度点的数量和浓度选择对比对效果至关重要，浓度点过少将不能客观评价自动监测的数据质量，浓度点过多则会耗费人力、时间，不便于现场操作。具体的比对浓度点应既能反映出现场自动分析仪的性能和状态，也能体现该站点日常监测数据的质量状况。本规范的制订中通过实验设计、数据统计等研究确定现场比对浓度点。

同时，规范规定现场比对数据的记录、统计和评价方法，制定数据质量合格与否的评价指标。将结合近年环境空气臭氧自动监测数据质量的现状和国家考核对数据质量的要求，通过数据统计与分析，制定比对结果的评判标准。

4.3 标准制订的技术路线

标准制修订严格按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》和《环境保护标准编制出版技术指南》等要求开展，如图1。

- (1) 调研国内外相关技术规范，调研我国臭氧自动监测现存问题，汇总各地仪器类型、特点；
- (2) 明确标准的适用范围、方法原理、试剂与材料、仪器和设备等，进行实验方案设计和仪器准备；
- (3) 开展比对实验，通过汇总数据与统计分析，确定仪器与设备要求、现场比对操作规程、结果评价方法，制定科学、合理、可行的技术规范；
- (4) 选择有代表性的省级环境监测站或运维公司，开展不同地域、不同类型仪器的比对测试研究，收集数据，进行统计分析，验证规范中操作过程、浓度选择与数据处理方法的合理性与可行性；
- (5) 编制规范的征求意见稿和编制说明，提交管理部门。

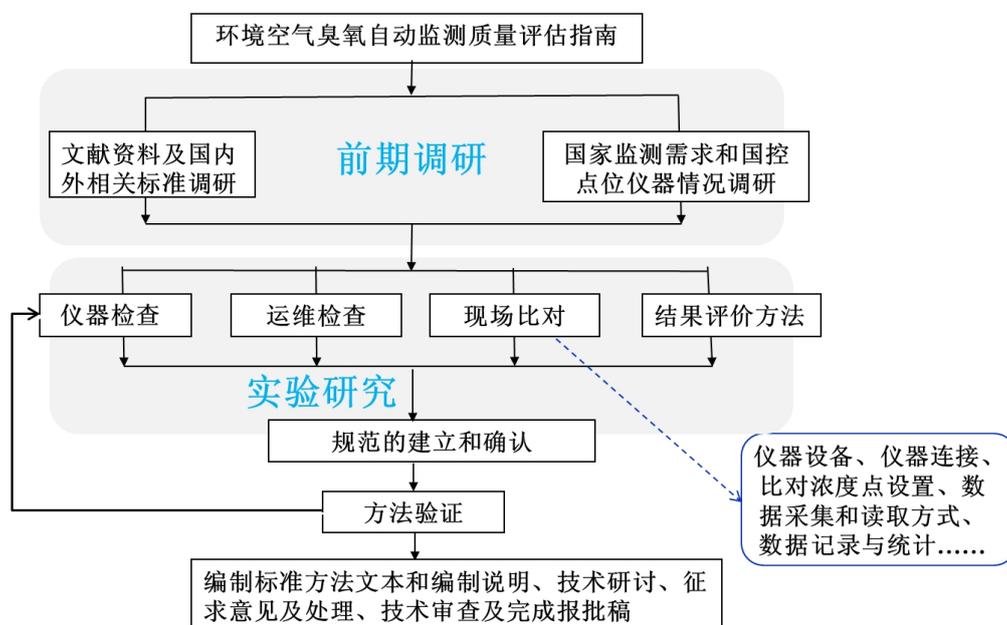


图1 技术路线图

5 主要技术内容说明

5.1 适用范围

本标准规定了开展环境空气臭氧自动监测质量评估的方法和要求,包括环境空气臭氧自动监测质量评估的仪器关键参数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分析仪进行的质量评估。监督检查时先开展关键参数检查。关键参数检查结果合格,方可开展现场比对。

5.2 规范性引用文件

本文件引用的文件有4个,试剂和材料中零空气的质量检查方法引用了《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(HJ 590)^[16]。臭氧自动监测系统关键参数检查引用了《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818)^[15],臭氧核查标准的量值传递程序与《环境空气 臭氧传递标准间的逐级校准 紫外光度法》(征求意见稿)^[17]中相关内容保持一致。

5.3 术语和定义

本规范术语和定义中,对臭氧一级标准、臭氧传递标准和臭氧核查标准进行了定义。其中臭氧一级标准的定义参考了《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》(HJ 1099)^[18],臭氧传递标准的定义参考了《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(HJ 590)^[16]中的定义。

5.4 评估方法

在评估范围内抽取一定比例的点位,检查仪器设备的运维情况和运行状态的关键参数,若检查结果合格,则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。臭氧自动监测系统运维情况及运行状况检查结果合格,是开展现场比对的前提条件。

其中,仪器设备的运维情况检查主要是检查运维机构是否按照《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818)的要求对空气自动站运行维护,是否按照《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818)的要求进行空气自动站的质量保证和质量控制;仪器设备的运行状态检查采用通80%量程的标准气体,检查分析仪测得的臭氧浓度和达到90%设置浓度的时间 t_{90} ;现场比对采用经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。

臭氧具有强氧化性和不稳定性,无法采用标准钢瓶气体进行日常校准和性能审核。美国国家标准与技术研究院(NIST)与美国环保局(EPA)于1983年合作研制了臭氧标准参考光度计(SRP),基于臭氧对特定波长(253.7nm)的紫外线具有显著吸收的原理,采用紫外双光程检测技术,建立一套国际认可的臭氧量值标准,可作为国际通用的臭氧监测计量基准,用于臭氧校准的基准。

经过 SRP 量值传递的臭氧校准仪，能够准确再现臭氧的浓度，可向现场的环境臭氧分析仪传递准确度。本文件采用经量值溯源的臭氧校准仪，对正常工作状态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子站臭氧分析仪的准确度。

5.5 试剂和材料

5.5.1 采样管线及接头

采样管线和接头应采用聚四氟乙烯材料。

5.5.2 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。

5.6 仪器和设备

5.6.1 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。

5.6.1.1 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。

5.6.1.2 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 nmol/mol）。若使用动态校准仪作为核查标准，必须使用带有光度计的动态校准仪。

臭氧核查标准的性能指标应符合臭氧传递标准的要求，具体参考《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》^[18]，见表 1。

表 1 臭氧核查标准的性能指标

项目	性能指标
量程范围	0~500 nmol/mol
零点噪声	≤1.0 nmol/mol
最低检出限	≤2.0 nmol/mol
示值误差	±4% F.S.
响应时间	≤5 min
电压稳定性	±1% F.S.
环境温度变化的影响（15~30℃温度范围）	≤1 nmol/mol/℃
20%量程精密度	≤5 nmol/mol
80%量程精密度	≤10 nmol/mol
24 h 零点漂移	±5 nmol/mol
24 h 20%量程漂移	±5 nmol/mol

5.6.2 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（140~300）kPa 的气体。

5.6.3 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。

注：零气质量的确认参见《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590）。

5.7 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。本标准规定，应在评估范围内抽取至少 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。

可根据评估工作需求确定评估点位的类型，比如可评估某区域或某省范围内的国控点数据质量、省控点数据质量，亦可评估某公司运维范围内点位的数据质量。

5.8 质量评估

5.8.1 臭氧自动监测系统运维情况及运行状况检查

检查运维机构是否按照《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818）的要求对空气自动站运行维护，检查记录表参见附录 A。

具体检查内容包括：采样口的高度、采样系统的安装、采样系统的清洁程度、系统的检漏以及系统分析仪器的各项技术指标等。检查用于量值传递的计量器具和用于工作标准的臭氧校准仪是否定期进行溯源，是否定期进行动态校准仪的流量检查与校准，是否采用传递标准对工作标准进行量值传递，传递标准是否定期溯源至一级标准。

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 90%设置浓度的时间 t_{90} 。检查记录表参见附录 B。

分析仪测得的臭氧浓度与校准仪设置的浓度相对误差在±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与传递。

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。

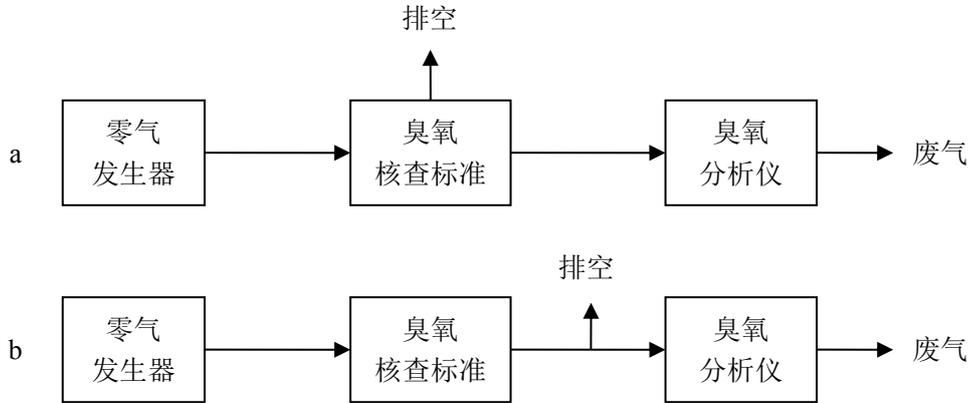
5.8.2 现场比对

5.8.2.1 仪器连接与准备

规定了仪器连接方式，现场比对所用的核查标准有的带单独的压力排空口，有的不带排空口，不同型号的仪器有所不同，给出了两准核查标准的管路连接示意图。

将臭氧核查标准运输至子站现场，从运输箱中取出核查标准，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。将比对点位的

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。若核查标准无单独的压力排口，应在分析仪的样气进口前使用三通旁接一路管线，旁接管线连接至排废管路，用于排出多余的气体压力。将废气排口连接至排废管道。连接好臭氧核查标准和臭氧分析仪的电源线。



a: 核查标准带排空口, b: 核查标准不带排空口

图 2 现场比对仪器连接示意图

5.8.2.2 比对测试

(1) 比对浓度点设置

本标准规定的现场比对浓度点为 0 nmol/mol、45 nmol/mol、75 nmol/mol 和 125 nmol/mol 共 4 个浓度点。EPA 要求所有监测点位每年至少进行一次年度性能审核 (NPAP)。年度性能审核不能使用日常单点质控核查相同的设备,也不由日常进行单点质控核查的人员进行操作。EPA 为年度性能审核设定了 10 个浓度区间,每个站点至少选择 3 个浓度区间,3 个浓度区间可不连续,但需符合: 1) 最低浓度必须在一级质控单位网络中所使用设备理论检测限的 2-3 倍以上; 2) 第二低浓度需要小于或等于站点或该站点所在监测网络日常浓度数据的 99 分位数; 3) 第三浓度应接近初级环境空气质量标准或 3 年最高浓度(该站点或所在监测网络)。

本文件参考 EPA 的 NPAP 项目的浓度点选择方法,最终参照《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) [1], 选择了臭氧一级标准限值 45 nmol/mol、二级标准限值 75 nmol/mol 和《环境空气质量指数 (AQI) 技术规定 (试行)》(HJ 633-2012) 中度污染的浓度限值 125 nmol/mol 作为比对浓度点。具体比对测试过程如下:

a) 在生成系列浓度点进行比对前, 应先进行零点的检查。首先设置臭氧核查标准产生浓度为 0 nmol/mol 的臭氧气体, 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。

b) 然后设置臭氧核查标准产生浓度为 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。

c) 最后再次设置臭氧核查标准产生浓度为 0 nmol/mol 的臭氧气体, 通入臭氧分析仪 15 分钟, 去除仪器和管路中残留的臭氧。

d) 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。

(2) 数据读取

根据前期总站开展现场比对的经验，向现场的臭氧分析仪通入某浓度点的臭氧标准气体后，一般需要 10 分钟能达到示数稳定。结合研讨会的专家建议，本规范规定设置产生臭氧标准气体后通入分析仪 15 分钟，最后 5 分钟的数据为有效数据，每个浓度点取 5 个有效数据，即通入臭氧标准气体后第 11 分钟、第 12 分钟、第 13 分钟、第 14 分钟和第 15 分钟的 5 个分钟数据为有效数据。5 个分钟数据的平均值记为此浓度点的测定结果。

5.8.2.3 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。

计算除零点外其他各浓度点分析仪测定值相对于核查标准浓度值的相对误差，其中核查标准的浓度值需根据其校准公式换算成臭氧一级标准的浓度值，具体计算方法按公式 (1) 和 (2)。

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

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

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。

5.8.3 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。若自动监测数据质量不满足数据质量目标要求，须及时查找原因，并实施有效的整改措施。

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，例图如图 3。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，及时采取针对性的整改措施，例图如图 4。

(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。

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

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

美国 EPA 的 NPAP 项目年度性能审核的合格标准为：第 1 和第 2 区间为 $\pm 1.5\text{ppb}$ 或相对偏差 $\pm 15\%$ 以内；其他区间为相对偏差 $\pm 15\%$ 以内。标准编制单位中国环境监测总站于 2017 年 5 月至 6 月开展了部分城市臭氧自动监测的比对核查，共核查了 6 个城市的 49 个点位，结果显示 85% 的比对结果相对偏差在 $\pm 15\%$ 以内。

比对结果显示现场臭氧分析仪不合格，应对点位的臭氧校准仪和分析仪进行检查与维修，检查或维修后，应重新进行量值溯源与传递，具体方法参照 HJ 818《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》的附录 A 和《环境空气 臭氧传递标准间的逐级校准 紫外光度法》（征求意见稿）。

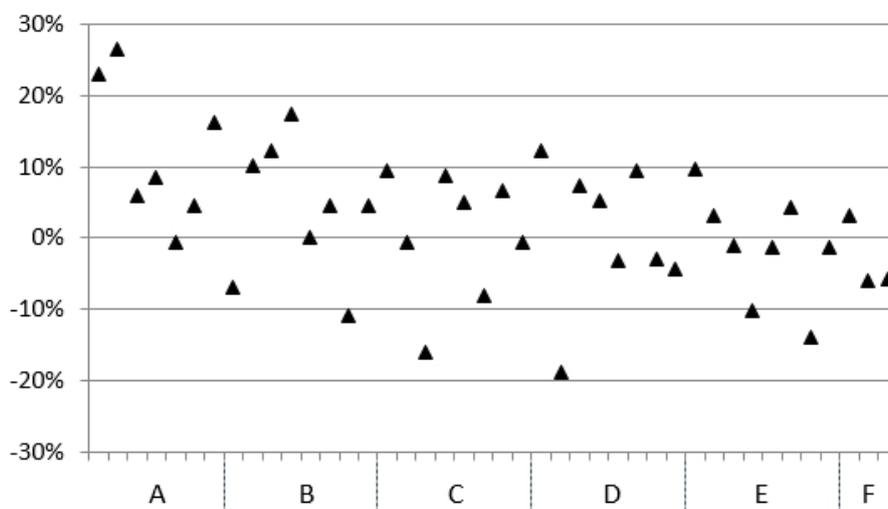


图 3 各点位比对结果

5.8.4 质量保证与质量控制

外出作业可能对臭氧核查标准的准确性造成影响，每次进行现场比对前，应对臭氧核查标准进行校准，每次比对后，应对臭氧核查标准进行检查。

每次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。校准要求和参照《环境空气 臭氧传递标准间的逐级校准 紫外光度法》（征求意见稿）。

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。

若满足此要求,说明臭氧核查标准在现场比对前进行校准得到的方程仍有效,臭氧核查标准的量值准确性未发生变化。若不满足此要求,说明臭氧核查标准的校准方程可能发生变化,其量值准确性不能得到保证,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。

6 标准验证

2013~2018年,标准编制单位采用本标准中规定的方法,在全国40多个城市开展了环境空气臭氧自动监测现场比对,其中2013-2016年比对浓度点为0 nmol/mol、日常监测浓度点、100 nmol/mol和400 nmol/mol。后经研究优化,比对浓度点修改为0 nmol/mol、45 nmol/mol、75 nmol/mol和125 nmol/mol。

2018年,标准编制单位按照修改后的比对浓度点对158个点位开展了现场比对,对本标准方法规定的现场比对内容进行了验证。经验证,本标准规定的现场比对方法简便可行,可对臭氧自动监测的准确性进行评价,比对选择的浓度点具有代表性,数据读取和记录方法合理,操作过程清晰明确,统计与评价方法科学。

7 参考文献

- [1] GB3095-2012, 环境空气质量标准.
- [2] 国家环境监测网环境空气臭氧自动监测现场核查技术规定(试行),总站质管字[2014]228号.
- [3] 40 CFR parts 53 58 revision to ambient air monitoring regulations; final rule (2006).
- [4] Ambient air monitoring strategy for state, local and tribal agencies (2008).
- [5] Quality assurance handbook for air pollution measurement systems, volume II (2008).
- [6] 40 CFR PART 50—national primary and secondary ambient air quality standards.
- [7] 40 CFR PART 53—ambient air monitoring reference and equivalent methods.
- [8] 40 CFR PART 58—ambient air quality surveillance.
- [9] Technical guidance note monitoring ambient air environment agency UK, May 2011.
- [10] Performance standards for continuous ambient air quality monitoring systems, UK 2011.
- [11] Performance standards for open path ambient air quality monitoring systems using differential optical absorption spectrometry (DOAS).
- [12] HJ/T193-2013, 环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统安装验收技术规范.
- [13] HJ/T654-2013, 环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法.
- [14] HJ/T193-2005, 环境空气质量自动监测技术规范.

- [16] HJ 590-2010, 环境空气 臭氧的测定 紫外光度法.
- [15] HJ 818-2018, 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行和质控技术规范.
- [17] 环境空气 臭氧传递标准间的逐级校准 紫外光度法 (征求意见稿).
- [18] HJ 1099, 环境空气臭氧监测一级校准技术规范.

附录 A
(资料性附录)
运维检查记录表

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	
站点及周边环境		点位设置是否满足HJ 193的要求			
		监测点位是否与国家批复的经纬度一致			
		子站面积、结构设计、温湿度控制、防水、防雷、供电等是否满足规范要求			
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			
日常运行维护		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			
		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		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:			
	仪器校准	传递标准是否定期溯源至一级标准			
		溯源时间:			
		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: _____