

附件5

《<环境空气 臭氧的测定 紫外光度法>（HJ 590-2010） 修改单（征求意见稿）》 编制说明

《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）

修改单编制组

二〇二五年九月

项目名称：《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》修改单

项目统一编号：2025-12

主要承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：师耀龙、王 瑜、武壮坤

中国环境监测总站技术管理负责人：钟 琪

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准修订的必要性分析	1
3 臭氧吸收系数变更历程	2
3.1 臭氧吸收系数意义及变化过程	2
3.2 臭氧吸收系数变更国际进展	3
4 新吸收系数对我国臭氧监测数据的影响	3
4.1 我国臭氧监测量值溯源体系	4
4.2 臭氧吸收系数变更后对监测数据影响	4
5 修改单内容	5
5.1 臭氧吸收系数单位换算	5
5.2 方法原理	6
5.3 分析步骤	6

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2025 年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2025〕243 号），《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）修改单列入 2025 年标准制修订项目，项目统一编号为 2025-12。由中国环境监测总站承担本标准修订任务。

1.2 工作过程

任务下达后，标准编制组主要开展了以下调查和研究工作：

（1）启动标准编制工作

2025 年 5 月，接到生态环境部监测司《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）修订任务，于 2025 年 5 月启动了标准修订研究工作。

（2）开展国外法规标准调研

跟踪国际计量局（BIPM）关于臭氧吸收系数变更的最新进展和动态，调研美国、欧盟、日本、澳大利亚、国际标准化组织（ISO）关于臭氧吸收系数变更的态度及最新工作进展，了解相关标准规范修订情况及臭氧吸收系数变更后续的实施工作。

（3）编写标准修改单征求意见稿及编制说明

2025 年 5 月～6 月，将臭氧吸收系数变更相关调研工作情况汇报监测司和大气司后，根据监测司和大气司的意见，采用修改单的形式修改《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010），并编制《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）修改单征求意见稿及编制说明。

（4）通过标准征求意见稿技术审查会

2025 年 6 月 19 日，生态环境部监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会。专家组认为“标准编制组提供的材料齐全、内容完整；对国内外标准及文献进行了充分调研；标准定位准确，技术路线合理可行，验证内容完善，建议后续做好与其他标准的衔接，按照标准制修订的要求，进一步修改完善编制说明”。之后，标准编制组按照技术审查会审查意见，及时与《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）标准修订编制组做好对接，编制说明中增加不同单位臭氧吸收系数换算公式，进一步完善标准征求意见稿及编制说明。

2 标准修订的必要性分析

近年来，臭氧已成为制约环境空气质量达标的关键污染物。在臭氧众多吸收截面中，波长 255 nm 附近的 Hartley 紫外吸收带吸收特征最强。利用该吸收带测量臭氧浓度能够获得较低的检出限，非常适用于环境空气低浓度臭氧监测，因此，全球主要国家和地区的监测网络普遍采用基于紫外吸收法的臭氧监测仪测定臭氧浓度。为产生 Hartley 带附近的紫外光，此类仪器普遍采用汞灯作为光源（其紫外光强度峰值位于 253.65 nm）。相应地，253.65 nm 波长处的臭氧吸收系数，是影响此类臭氧监测仪器精度的关键参数。

此外，由于臭氧化学活性强、难以稳定存在等原因，难以获得用于校准的稳定标准气体。

因此，在主要国家、地区开展的臭氧监测中，均采用美国标准技术研究院（NIST）研制的标准参考光度计（SRP）测量的臭氧浓度值作为标准值，不同原理环境空气臭氧监测仪器量值均溯源至 SRP。SRP 通过同时测量光池长度、透射光强度、温度、气压等参数，并结合臭氧在 253.65 nm 处的特征吸收系数（以下简称“吸收系数”，原值为 $1.147 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$ ），应用朗伯比尔定律计算出臭氧浓度标准值。

BIPM 于 2020 年 10 月召开了由多个国家计量、环境部门参加的国际研讨会，讨论臭氧吸收系数的变更事宜，随后于 2020 年 12 月正式发布变更声明。根据该声明，臭氧吸收系数将由原值 $1.147 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$ 更新为 $1.1329 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$ 。2023 年 9 月，BIPM 在其官方网站正式宣布：新吸收系数于 2025 年 1 月 1 日起在全球范围内启用，并要求所有相关方在 2026 年 1 月 1 日前完成新旧臭氧吸收系数的转换工作。自 2026 年 1 月 1 日起，所有参与方均应使用新吸收系数。

为保证臭氧监测数据量值准确可靠、国际等效可比，需同步修订使用臭氧吸收系数的相关标准规范。根据我国情况，需修订的标准为《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）。该标准中公式（1）和公式（2）的臭氧吸收系数值需由 $1.44 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\mu\text{g}$ 修改为 $1.4214 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\mu\text{g}$ 。

3 臭氧吸收系数变更历程

3.1 臭氧吸收系数意义及变化过程

鉴于臭氧吸收系数在臭氧测量中的重要性，自 20 世纪 50 年代以来，14 个以上国家或地区的研究人员通过气相滴定法或压力法测定了该系数，将其溯源至 NO 或 NO₂ 标准气体或气压计量标准（见表 1）。其中，Hearn 等于 1961 年通过气压法测量的臭氧吸收系数（ $1.147 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$ ）被中国、美国、欧盟等国家或地区广泛用作紫外吸收法臭氧监测的标准吸收系数。NIST 目前亦采用该值作为 SRP 的臭氧吸收系数，不同原理的环境空气臭氧监测仪器量值均溯源至 SRP，其他臭氧吸收系数的测定也普遍由 Hearn 值得出。因此，这些国家和地区的臭氧浓度基本由 Hearn 值导出，若对其修正，将对臭氧监测数据产生系统性影响。

近年来，BIPM（负责保障全球量值统一的主要技术机构之一）等技术机构相继重新测定了臭氧吸收系数。值得注意的是，BIPM 于 2015 年和 2016 年通过臭氧压力法和气相滴定法两种不同方法测定的新吸收系数，均显著低于原值。因此，为确保臭氧测量结果的计量溯源性及与其他气体测量结果的一致性，BIPM、NIST、英国国家物理实验室（NPL）等机构合作，梳理了自 1950 年以来各机构测定的 14 个有效吸收系数（见表 1），并重新合并计算得出新的吸收系数（ $1.1329 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$ ），其标准不确定度为 $0.0035 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$ 。

BIPM 于 2023 年 9 月在其官网宣布，于 2025 年 1 月 1 日起在全球范围启用新臭氧吸收系数，并建议所有参与方在 2026 年 1 月 1 日前完成转换。

表 1 不同研究测量的臭氧吸收系数

发表时间	臭氧吸收系数 ($10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$)	标准不确定度 ($10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$)	测量方法
1959 年	1.141	0.057	压力法

发表时间	臭氧吸收系数 ($10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$)	标准不确定度 ($10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$)	测量方法
1961 年	1.147	0.024	压力法
1964 年	1.157	0.046	压力法
1968 年	1.129	0.017	压力法
1986 年	1.157	0.012	压力法
1987 年	1.136	0.006	压力法
1988 年	1.145	0.008	压力法
1993 年	1.130	0.015	压力法
1999 年	1.150	0.030	气相滴定法
2004 年	1.150	0.004	压力法
2006 年	1.122	---	气相滴定法
2014 年	1.120	0.018	压力法
2015 年	1.127	0.005	压力法
2016 年	1.124	0.010	气相滴定法

3.2 臭氧吸收系数变更国际进展

自 BIPM 于官方网站公布臭氧吸收系数变更起，其定期组织美国、欧盟、日本、澳大利亚及 ISO，召开臭氧吸收系数更新工作会议，以了解各国相关更新工作的最新进展，包括标准规范中吸收系数的修改，并同步评估变更对臭氧监测结果及达标状况的影响。BIPM 组织的 SRP 国际比对亦要求采用最新的臭氧吸收系数。

美国环保署于 2023 年 10 月正式宣布修订联邦管理法规第 50 条附录 D《大气中臭氧测量的参考测量原理和校准程序（化学发光法）》中的臭氧吸收系数，规定自 2025 年 1 月起，将全美 12 台 SRP 的吸收系数调整为新的系数，并在一年内将新的臭氧量值传递至所有自动监测站点的臭氧监测仪。在修订联邦法规的过程中，美国环保署收到了不同方面的意见，这些意见指出，美国现行环境空气质量标准中的臭氧限值基于旧吸收系数制订，使用新吸收系数会提高臭氧监测结果，实质上等同于收紧臭氧限值，因此必须考虑相关影响。

ISO 空气质量技术委员会已修订《空气质量-环境空气中臭氧的测定-紫外光度法》（ISO 13964-1998）与《环境空气-臭氧质量浓度的测定-化学发光法》（ISO 10313-1993）两项标准，主要涉及吸收系数的调整。相关修正案已于 2024 年正式发布。

欧洲标准化组织已修订《环境空气-紫外光度法测量臭氧浓度的标准方法》（EN 14625-2012）中吸收系数，新标准已于 2024 年发布实施。

澳大利亚和日本已修订《环境空气采样和分析方法》（AS 3580-2016）方法 6.1 中“臭氧的测定-直读仪器法”与《环境空气中臭氧和氧化剂的连续分析仪（修正案 1）》（JIS B 7957-2006），并于 2023 年发布修订后的标准。

4 新吸收系数对我国臭氧监测数据的影响

4.1 我国臭氧监测量值溯源体系

鉴于臭氧化学活性强、稳定性差，难以通过标准物质对监测仪器进行校准，其校准主要依托臭氧标准参考光度计（SRP）臭氧原级标准，通过臭氧传递标准进行量值传递的逐级校准方式实现。自 2017 年起，我国以中国环境监测总站编号 59 的 SRP 为量值源头，经由相关区域质控中心、省级环境监测中心（站）、运维公司等逐级传递，全面建成覆盖国控网、省控网臭氧监测的量值溯源体系（图 1）。SRP59 定期与中国计量科学研究院及 NIST 等国内外权威计量技术机构的 SRP 开展计量比对，有效保障了国内外臭氧量值的准确性与一致性。

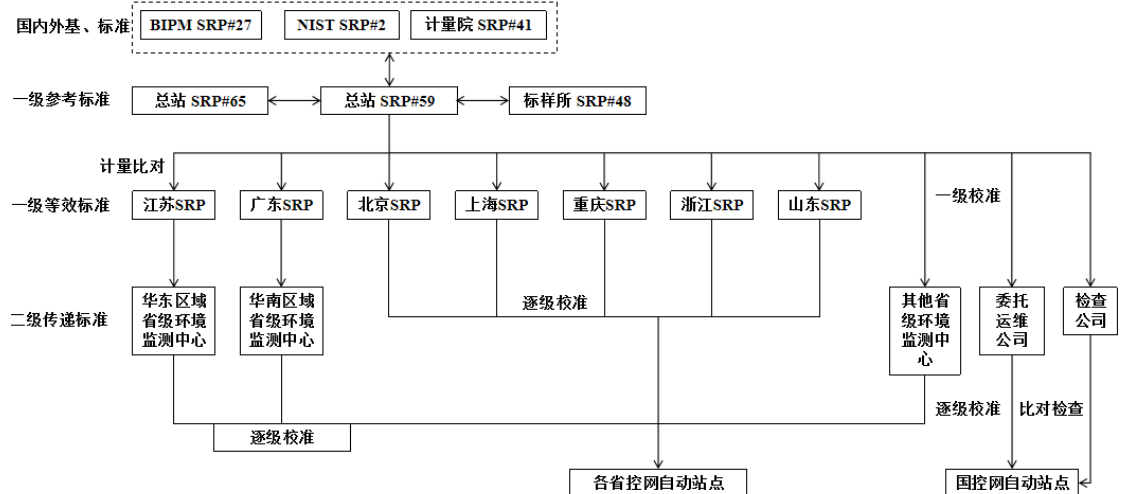


图 1 我国臭氧量值溯源体系示意图

臭氧吸收系数变更后，需更新标准参考光度计软件，将全国 13 台臭氧一级标准参考光度计的吸收系数从“Hearn-1961”统一调整为“CCQM.O3.2019”。其中计量系统有 2 台，生态环境系统有 11 台（详见表 2）。完成吸收系数变更后，重新开展一轮量值传递，将更新后的臭氧监测数据应用于各监测站点的臭氧监测设备。

表 2 全国标准参考光度计（SRP）清单

序号	SRP 所属单位	SRP 编号
1	中国计量科学研究院	SRP41
2	中国测试技术研究院	SRP66
3	中国环境监测总站	SRP59
4	中国环境监测总站	SRP65
5	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	SRP48
6	北京市生态环境监测中心	SRP62
7	上海市环境监测中心	SRP51
8	重庆市生态环境监测中心	SRP63
9	江苏省环境监测中心	SRP52
10	广东省生态环境监测中心	SRP49
11	浙江省生态环境监测中心	SRP56
12	山东省生态环境监测中心	SRP53
13	河南省生态环境监测和安全中心	SRP67

4.2 臭氧吸收系数变更后对监测数据影响

采用紫外光度法的臭氧监测仪依据朗伯比尔定律（公式（1））计算臭氧浓度。吸收系数与臭氧浓度成反比关系。该系数由 $1.147 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$ 调整为 $1.1329 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$ 后，基于此吸收系数计算所得臭氧浓度，较调整前提高了约 1.24%。原则上，可对历史数据乘以修正因子，以将其调整至与新吸收系数相符的数值范围。

$$C = -\frac{1}{\sigma \times L_{\text{opt}}} \times \frac{T}{P} \times \frac{R}{N_A} \times \ln(D) \times 10^{15} \quad (1)$$

式中， C —气体中臭氧浓度， nmol/mol ；
 D —样品的总透过率；
 σ —标准状态下臭氧在 253.7 nm 处的吸收系数， $1.147 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$ ；
 L_{opt} —光池总长度， cm ；
 T —光池温度， K ；
 P —光池气压， Pa ；
 R —气体常数， $8.314462 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ；
 N_A —阿佛加德罗常数， 6.022142×10^{23} 。

5 修改单内容

5.1 臭氧吸收系数单位换算

《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）适用于利用紫外光度法环境空气中臭氧的瞬时测定及连续自动监测。因标准中相关技术内容符合现行臭氧监测技术要求，故仅针对臭氧吸收系数进行变更。BIPM 公布的臭氧吸收系数与 HJ 590 中吸收系数的单位不一致，分别为“ cm^2/mol ”和“ $\text{m}^2/\mu\text{g}$ ”，二者可通过公式（2）换算。换算后的数值及其不确定度如表 3 所示。

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{M_r(\text{O}_3) \cdot m_u} \quad (2)$$

式中： σ —臭氧吸收系数， $1.1329 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$ ；
 σ_m —臭氧吸收系数， $1.4214 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\mu\text{g}$ ；
 m_u —原子质量常数， $1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ；
 $M_r(\text{O}_3)$ —臭氧分子量，47.9982。

表 3 不同单位臭氧吸收系数

量	符号	量值	标准不确定度
吸收系数（摩尔）	σ	$1.1329 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$	$0.0035 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{mol}$
吸收系数（质量）	σ_m	$1.4214 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\mu\text{g}$	$0.0044 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\mu\text{g}$

《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）规定，臭氧在 253.7 nm 处的吸收系数为 $1.44 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\mu\text{g}$ 。该吸收系数与《空气质量-环境空气中臭氧的测定-紫外光度法》（ISO 13964-1998）标准一致。经换算，新吸收系数为 $1.4214 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\mu\text{g}$ 。基于该吸收系数，变更后臭氧浓度比变更前增加了约 1.31%。

5.2 方法原理

在 HJ 590 标准的“3 方法原理”部分，公式（1）中 α 的定义由“ α —臭氧在 253.7 nm 处的吸收系数， $\alpha=1.44 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\mu\text{g}$ ”修改为“ α —臭氧在 253.7 nm 处的吸收系数， $\alpha=1.4214 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\mu\text{g}$ ”。

5.3 分析步骤

在 HJ 590 标准中“7 分析步骤”部分，公式（2）中的吸收系数由 1.44×10^{-5} 修改为 1.4214×10^{-5} 。

$$\rho_0 = \frac{101.325}{p} \times \frac{T+273.15}{273.15} \times \frac{-\ln(I/I_0)}{1.44 \times 10^{-5}} \times \frac{1}{d} \quad (2)$$

式中： ρ_0 —标准状态下臭氧的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

d —紫外臭氧校准光度计吸收池的光程，m；

I/I_0 —含臭氧空气的透光率，即样气和零空气的光强度之比；

1.44×10^{-5} —臭氧在 253.7 nm 处的吸收系数， $\text{m}^2/\mu\text{g}$ ；

p —光度计吸收池压力，kPa；

T —光度计吸收池温度， $^{\circ}\text{C}$ 。

修改为：

$$\rho_0 = \frac{101.325}{p} \times \frac{T+273.15}{273.15} \times \frac{-\ln(I/I_0)}{1.4214 \times 10^{-5}} \times \frac{1}{d} \quad (2)$$

式中： ρ_0 —标准状态下臭氧的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

d —紫外臭氧校准光度计吸收池的光程，m；

I/I_0 —含臭氧空气的透光率，即样气和零空气的光强度之比；

1.4214×10^{-5} —臭氧在 253.7 nm 处的吸收系数， $\text{m}^2/\mu\text{g}$ ；

p —光度计吸收池压力，kPa；

T —光度计吸收池温度， $^{\circ}\text{C}$ 。