

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1318—2023

区域环境空气臭氧自动监测质量 评估技术要求

Technical requirements for the quality evaluation of regional ambient air
ozone automatic monitoring

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。

2023-11-27 发布

2024-06-01 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 评估工作流程.....	2
5 仪器和设备.....	3
6 质量评估目标.....	3
7 评估区域及点位抽样.....	3
8 现场检查与比对.....	3
9 质量评估.....	6
10 质量保证与质量控制.....	7
附录 A（资料性附录） 系统规范性与日常运行情况检查记录.....	8
附录 B（资料性附录） 仪器检查记录.....	10
附录 C（资料性附录） 现场比对记录.....	11



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，规范环境空气臭氧自动监测质量评估工作，制定本标准。

本标准规定了区域环境空气臭氧自动监测质量评估的工作流程、仪器和设备、质量评估目标、评估区域及点位抽样、现场检查与比对、质量评估、质量保证与质量控制等内容。

本标准的附录 A～附录 C 为资料性附录。

本标准首次发布。

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、河北省生态环境应急与重污染天气预警中心。

本标准生态环境部 2023 年 11 月 27 日批准。

本标准自 2024 年 6 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



区域环境空气臭氧自动监测质量评估技术要求

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工作流程、仪器和设备、质量评估目标、评估区域及点位抽样、现场检查与比对、质量评估、评价质量保证与质量控制。

本标准适用于以紫外光度法等为原理的环境空气臭氧自动监测的质量评估。

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 590	环境空气 臭氧的测定 紫外光度法
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
HJ 1099	环境空气臭氧监测一级校准技术规范
HJ 1319	环境空气监测臭氧传递标准校准技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

原级测量标准 primary measurement standard

使用原级参考测量程序或约定选用的一种人造物品建立的测量标准，简称原级标准。

注：本标准中的原级标准即 HJ 1099 规定的臭氧一级标准。

3.2

臭氧传递标准 ozone transfer standard

依据相关操作规程，能够准确再现或分析、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原级标准的量值，或者用于校准现场臭氧分析仪。

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

3.3

分析型臭氧传递标准 analyzer for ozone transfer standard

该类传递标准含有臭氧紫外光度计，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可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，能够实时反馈调节臭氧发生器。

3.4

核查装置 check device

HJ 1318—2023

用于验证测量仪器或测量系统性能的装置，也称核查标准。

注：本标准中特指经量值溯源的带有臭氧发生器的分析型臭氧传递标准。

3.5

零点气 zero air

目标组分含量足够低，用于使给定的仪器在给定的含量范围内产生零响应的混合气体。

4 评估工作流程

由评估方制订评估目标，明确评估区域及周期，在评估区域内抽取一定比例的环境空气自动监测点位（以下简称“监测点位”）作为评估点位，检查臭氧自动监测系统的运行维护情况和运行状态；检查结果合格后，采用经量值溯源的核查装置，发生一定浓度的臭氧通入臭氧分析仪，比对核查装置和臭氧分析仪的测定值，以测定值的相对误差进行质量评估。若评估结果未达到评估目标，需要查找问题并整改。质量评估工作流程见图 1。评估人员、核查装置和零点气发生装置等现场检查与比对用仪器设备应独立于运行维护工作。

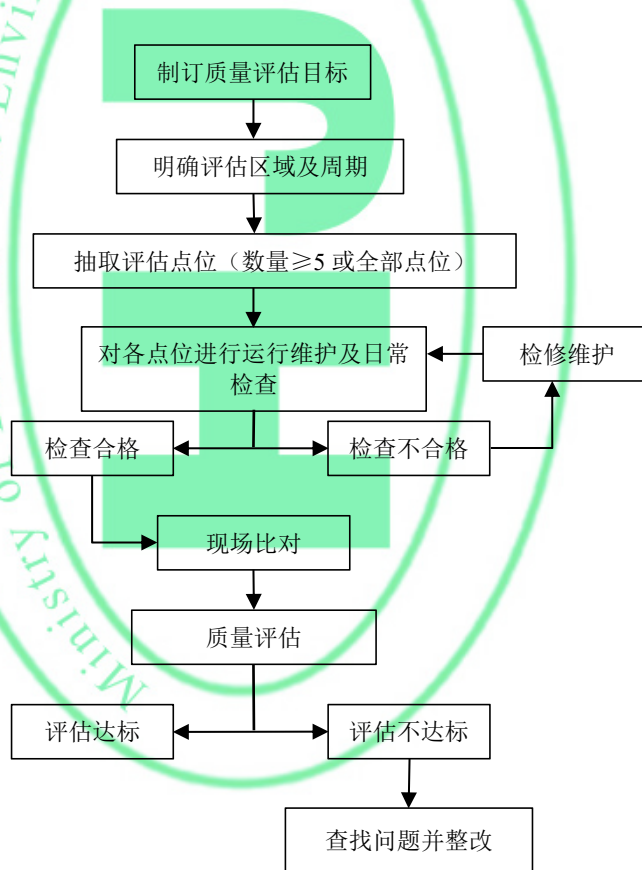


图 1 质量评估工作流程图

5 仪器和设备

5.1 核查装置

由评估方提供。核查装置的量值传递级别应高于评估点位的臭氧分析仪，在校准有效期内，具备便携性，运输时宜减少震动、位移等。

5.2 空气压缩机

能稳定输出压力为 140 kPa~300 kPa 的气体，可以使用评估点位的空气压缩机，也可以使用评估人员携带的空气压缩机。

5.3 零点气发生装置

由评估方提供，可发生不含 O₃、SO₂、NO_x、烃类化合物及其他能使臭氧紫外光度计产生紫外吸收的物质的空气。

6 质量评估目标

结合评估方的管理需求，可参考相关标准规范中的质量控制要求，或评估区域相关质量评估结果，制定质量评估目标。质量评估目标值可根据评估方的管理需求变化动态更新。

7 评估区域及点位抽样

评估区域可以覆盖全国，也可以选取某个指定区域，如一个或多个省级行政区、地级行政区、县级行政区等。在区域内抽取至少 10% 的监测点位评估，若评估区域内监测点位数量少于 50 个，应抽取至少 5 个评估点位；若评估区域内少于 5 个监测点位，应评估全部监测点位。为确保评估结果代表性，区域内上年 O₃ 日最大 8 小时滑动平均浓度的最大值、最小值和中位值的监测点位均应参与评估。

8 现场检查与比对

8.1 臭氧自动监测系统运行维护情况检查

8.1.1 臭氧自动监测系统规范性与日常运行情况检查

臭氧自动监测系统规范性与日常运行情况检查内容见表 1，检查结果应全部符合 HJ 818 要求。系统规范性与日常运行情况检查记录参见附录 A。

表 1 臭氧自动监测系统规范性与日常运行情况检查内容

检查内容		检查要点
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℃
		采样管道、采样头是否清洁，有无积灰、积水或障碍物
		采样支管和仪器气路气密性是否满足仪器说明书要求
		采样风机是否正常工作
	仪器性能	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
		响应时间是否依据规范中要求的仪器技术性指标进行评定
		零点漂移/量程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	
	是否按照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	
	是否按照规范要求定期进行仪器零点/量程漂移检查与校准	
	是否按照规范要求对耗材及时更换	
	系统设备的时间是否一致	
	评估点位巡检记录、仪器校准记录、耗材更换记录和仪器维修记录是否齐全	
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/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原级标准，并在校准有效期内
	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量程的检查与校准
		是否按要求进行臭氧分析仪的多点校准

8.1.2 臭氧分析仪维护情况检查

设置评估点位的动态校准仪，输出浓度为臭氧分析仪 80%量程的臭氧标准气体，通入臭氧分析仪，记录臭氧分析仪测定值达到动态校准仪设置浓度 90%的时间 t_{90} 。从第 11 min 起，每隔 1min 记录 1 次臭氧分析仪的示值，取 5 次示值的平均值作为臭氧分析仪的测定值。

$t_{90} > 5 \text{ min}$ 或臭氧分析仪的测定值与动态校准仪设置浓度值的相对误差超出 $\pm 10\%$ ，则检查结果不合格，应检查与维修动态校准仪和臭氧分析仪，经量值溯源后方可使用。仪器检查记录参见附录 B。

运行维护情况检查结果合格，方可开展现场比对。

8.2 现场比对

8.2.1 仪器连接

将核查装置运输至评估点位，放置于稳定的平面上，避免空调直吹。用管线连接零点气发生装置的零点气出口与核查装置的零点气进口。将待比对的评估点位臭氧分析仪的进样管线从采样总管连接处断开，连接至核查装置的校准气出口。核查装置排空口应接入评估点位的排废管路。对于无排空口的核查装置，应在与臭氧分析仪进气口连接管路上安装三通，三通的旁路接至排废管路。现场比对仪器连接示意图见图 2。

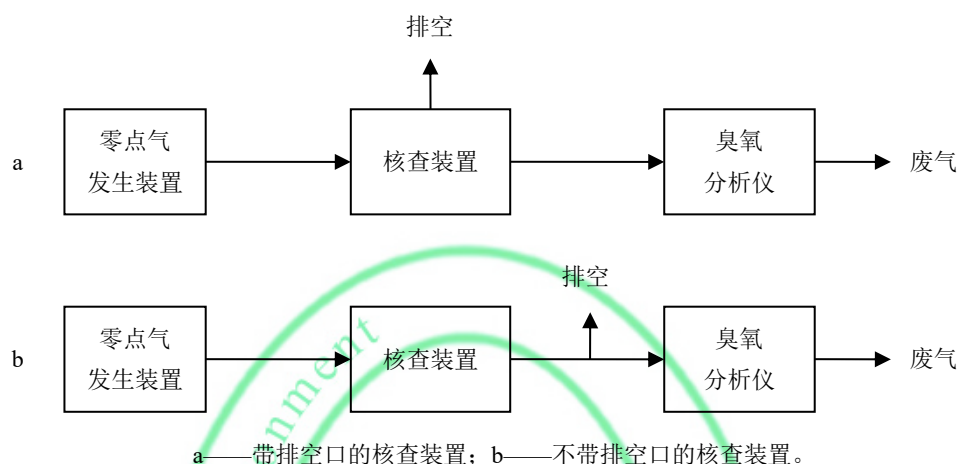


图2 现场比对仪器连接示意图

8.2.2 比对测试

气路连接后，应保证臭氧分析仪处于常压采样状态。核查装置开机预热后，打开空气压缩机和零点气发生装置，调节压力使其稳定输出 140 kPa~300 kPa 的零点气。

设置核查装置，使其产生摩尔分数分别为 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，待核查装置和臭氧分析仪示值均稳定后，每隔 1min 同时记录 1 组示值。每个浓度点记录 6 组数据。

再次设置核查装置，使其产生零点气，排出臭氧分析仪、核查装置和管路中残留的臭氧。

现场比对记录参见附录 C。

8.2.3 结果计算与表示

以核查装置和臭氧分析仪每个浓度点 6 次示值的平均值作为该浓度点的测定值（以摩尔分数计），分别按照公式（1）和公式（2）计算。

$$\bar{x}_{h,i,j} = \frac{\sum_{k=1}^6 x_{h,i,j,k}}{6} \quad (1)$$

式中： $\bar{x}_{h,i,j}$ ——核查装置在评估点位 j 的第 i 个浓度点的测定值，nmol/mol；

$x_{h,i,j,k}$ ——核查装置在评估点位 j 的第 i 个浓度点第 k 次记录的示值，nmol/mol。

$$\bar{x}_{f,i,j} = \frac{\sum_{k=1}^6 x_{f,i,j,k}}{6} \quad (2)$$

式中： $\bar{x}_{f,i,j}$ ——评估点位 j 的臭氧分析仪在第 i 个浓度点的测定值，nmol/mol；

$x_{f,i,j,k}$ ——评估点位 j 的臭氧分析仪在第 i 个浓度点第 k 次记录的示值，nmol/mol。

核查装置的测定值应溯源至臭氧原级标准的量值，按照公式（3）计算。

$$\bar{x}_{\text{srp},i,j} = a \times \bar{x}_{\text{h},i,j} + b \quad (3)$$

式中： $\bar{x}_{\text{srp},i,j}$ ——核查装置在评估点位 j 的第 i 个浓度点的臭氧原级标准量值，nmol/mol；

a ——核查装置溯源至原级标准的校准曲线的斜率；

$\bar{x}_{\text{h},i,j}$ ——核查装置在评估点位 j 的第 i 个浓度点的测定值，nmol/mol；

b ——核查装置溯源至原级标准的校准曲线的截距，nmol/mol。

除零点外其他各浓度点分析仪测定值的相对误差按照公式（4）计算。

$$\text{RE}_{i,j} = \frac{\bar{x}_{\text{f},i,j} - \bar{x}_{\text{srp},i,j}}{\bar{x}_{\text{srp},i,j}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： $\text{RE}_{i,j}$ ——评估点位 j 的臭氧分析仪在第 i 个浓度点测定值的相对误差，%；

$\bar{x}_{\text{f},i,j}$ ——评估点位 j 的臭氧分析仪在第 i 个浓度点的测定值，nmol/mol；

$\bar{x}_{\text{srp},i,j}$ ——核查装置在评估点位 j 的第 i 个浓度点的臭氧原级标准量值，nmol/mol。

9 质量评估

常用的区域环境空气臭氧自动监测质量评估方法有以下 2 种：

- a) 绘图法。用某一评估点位各浓度点相对误差的最大值 ($\text{RE}_{\text{max},j}$) 表示该评估点位的比对结果，统计所有评估点位比对结果的最大值、最小值和中位值。可绘制评估区域内评估点位比对结果的散点图，用以评估区域监测质量；也可累积各次评估结果，绘制比对结果随时间变化的散点图，用以掌握评估区域监测质量的变化趋势，采取整改措施。
- b) 区间估计法。用某一评估点位各浓度点相对误差的最大值 ($\text{RE}_{\text{max},j}$) 表示该评估点位的比对结果，以所有评估点位的比对结果的 95% 置信区间量化表征评估结果。若评估结果超出质量评估目标要求，应及时查找原因，并实施有效的整改措施。

评估区域内所有评估点位比对结果的平均值按照公式（5）计算。

$$\overline{\text{RE}} = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RE}_{\text{max},j}}{n} \quad (5)$$

式中： $\overline{\text{RE}}$ ——所有评估点位比对结果的平均值，%；

$\text{RE}_{\text{max},j}$ ——第 j 个评估点位各浓度点相对误差的最大值，%；

n ——评估点位的总数。

评估区域内所有评估点位比对结果的标准偏差按照公式（6）计算。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\text{RE}_{\text{max},j} - \overline{\text{RE}})^2}{n-1}} \quad (6)$$

式中： S ——所有评估点位比对结果的标准偏差，%；

$\text{RE}_{\text{max},j}$ ——第 j 个评估点位各浓度点相对误差的最大值，%；

$\overline{\text{RE}}$ ——所有评估点位比对结果的平均值，%；

n ——评估点位的总数。

区间上限（ MLD_U ）按照公式（7）计算。

$$MLD_U = \overline{RE} + t_{0.975,n} \times \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

式中： MLD_U ——所有评估点位比对结果的95%置信区间上限；

\overline{RE} ——所有评估点位比对结果的平均值，%；

S ——所有评估点位比对结果的标准偏差，%；

n ——评估点位的总数；

$t_{0.975,n}$ ——查表得到自由度为 $n-1$ ，置信度为95%时的 t 值。

区间下限（ MLD_L ）按照公式（8）计算。

$$MLD_L = \overline{RE} - t_{0.975,n} \times \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

式中： MLD_L ——所有评估点位比对结果的95%置信区间下限；

\overline{RE} ——所有评估点位比对结果的平均值，%；

S ——所有评估点位比对结果的标准偏差，%；

n ——评估点位的总数；

$t_{0.975,n}$ ——查表得到自由度为 $n-1$ ，置信度为95%时的 t 值。

10 质量保证与质量控制

10.1 每次现场比对前，应采用高级别的臭氧传递标准校准核查装置，确保其量值准确。

10.2 每次现场比对后，应将核查装置带回实验室检查。连接好核查装置与高级别臭氧传递标准，不做零点和量程调整，按照校准程序对核查装置与高级别臭氧传递标准做多浓度点比对，结果应符合 HJ 1319 中的相关要求。如果核查装置未能通过检查，则此次现场比对数据无效，应检查调整核查装置，经量值溯源后方可使用。

10.3 高级别的臭氧传递标准应能溯源至臭氧原级标准，且在校准有效期内。

10.4 各设备气路连接后，应检查气密性。连接管线和接头应为聚四氟乙烯材质。比对过程中，臭氧分析仪和核查装置应当使用同一来源零点气，使用的零点气质量应符合 HJ 590 中的相关要求。

10.5 比对测试期间，应保持室内温度和湿度无明显变化，符合 HJ 193 中站房环境要求。

10.6 质量评估过程中，臭氧分析仪运行状况检查和现场比对时不得调节臭氧分析仪的内置参数（如零点和量程、臭氧紫外光度计的紫外光强度、气路压力等）。

附 录 A
(资料性附录)
系统规范性与日常运行情况检查记录

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℃			
		采样管道、采样头是否清洁，有无积灰、积水或障碍物			
		采样支管和仪器气路气密性是否满足仪器说明书要求			
	采样风机是否正常工作				
	仪器性能指标	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			
		响应时间是否依据规范中要求的仪器技术性指标进行评定			
零点漂移/量程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				
	是否按照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				
	是否按照规范要求定期进行仪器零点/量程漂移检查与校准				
	是否按照规范要求对耗材及时更换				
	系统设备的时间是否一致				
	评估点位巡检记录、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/校准			
		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原级标准, 并在校准有效期内 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量程的检查与校准 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: _____
日期: _____

校核人: _____
日期: _____

审核人: _____
日期: _____

附 录 B
(资料性附录)
仪器检查记录

城市						点位名称		
环境条件	室温 (°C)			相对湿度 (%)			大气压 (kPa)	
动态校准仪	名称及型号:			仪器编号:			生产企业:	
臭氧分析仪	名称及型号:			仪器编号:			生产企业:	
	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 $t_{90} \leq 5$ min, 为合格; 否则为不合格。							

操作人: _____
日期: _____

校核人: _____
日期: _____

审核人: _____
日期: _____

附录 C
(资料性附录)
现场比对记录

城市					点位名称						
环境条件	室温 (°C)				相对湿度 (%RH)			大气压 (kPa)			
核查标准	名称及型号:				仪器编号:		生产企业:				
	与原级标准量值的定量关系: $\bar{x}_{srp,i,j}$ (原级标准臭氧量值, nmol/mol) = () $\times x_{ij}$ (传递标准示值, nmol/mol) + () (nmol/mol)										
臭氧分析仪	名称及型号:				仪器编号:		生产企业:				
	采样流量 (L/min):			截距 (nmol/mol):			斜率:				
浓度 (nmol/mol)	0		45.0		75.0		125.0				
测定值 (nmol/mol)	分析仪 $\rho_{i,j,t}$	核查装置 $x_{i,j,t}$	分析仪 $\rho_{i,j,t}$	核查装置 $x_{i,j,t}$	原级标准 $\bar{x}_{srp,i,j}$	分析仪 $\rho_{i,j,t}$	核查装置 $x_{i,j,t}$	原级标准 $\bar{x}_{srp,i,j}$	分析仪 $\rho_{i,j,t}$	核查装置 $x_{i,j,t}$	原级标准 $\bar{x}_{srp,i,j}$
第 1 次											
第 2 次											
第 3 次											
第 4 次											
第 5 次											
第 6 次											
平均值											
相对误差 RE (%)	/										

操作人: _____
日期: _____

校核人: _____
日期: _____

审核人: _____
日期: _____