

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 590-2010

代替 GB/T 15438—1995

环境空气 臭氧的测定 紫外光度法

Ambient air—Determination of ozone
—Ultraviolet photometric method

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2010-10-21发布

2011-01-01实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 术语和定义	1
3 方法原理	1
4 干扰及消除	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 分析步骤	5
8 结果计算	6
9 精密度和准确度	7
10 质量保证与质量控制	7
附录 A（规范性附录）多点臭氧校准仪的一级校准	8
附录 B（规范性附录）环境空气中一氧化氮干扰的校正	10
附录 C（资料性附录）某些化合物对紫外吸收臭氧测定仪的干扰	11
附录 D（资料性附录）典型的紫外臭氧分析仪性能参数	12

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》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中臭氧的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中臭氧的紫外光度法。

本标准是对《环境空气 臭氧的测定 紫外分光光度法》（GB/T 15438-1995）的修订。

本标准首次发布于 1995 年，原标准起草单位为鞍山市环境监测中心站，本次为第一次修订。修订的主要内容有：

——修订了空气中臭氧测定的适用范围及其参考条件。

——修订了“干扰及其消除”条款。

——明确规定了公式 $\ln(I/I_0) = -a C d$ 中各项代表的物理意义。增加了臭氧浓度的计算公式。

——增加了术语和定义条款。

——增加了质量保证和质量控制条款。

——补充完善了检测的技术条件和注意事项。

——增加了对零空气质量的要求和确认步骤。

——增加了附录B、附录C和附录D。

本标准的附录A和附录B为规范性附录，附录C和附录D为资料性附录。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1995年3月25日批准、发布的国家环境保护标准《环境空气 臭氧的测定 紫外分光光度法》(GB/T 15438-1995)废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织修订。

本标准主要起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2010 年 10 月 21 日批准。

本标准自 2011 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 臭氧的测定 紫外光度法

警告：本方法需要使用有毒的气体臭氧，实验室内臭氧的极限浓度为200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。过剩的臭氧应该排入活性炭洗涤器或室外并远离采样入口。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中臭氧的紫外光度法。

本标准适用于环境空气中臭氧的瞬时测定，也适用于环境空气中臭氧的连续自动监测。

本标准适用于测定环境空气中臭氧的浓度范围是 $0.003\text{mg}/\text{m}^3 \sim 2\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

2.1 零空气 (zero air)

指不含臭氧、氮氧化物、碳氢化合物及任何能使臭氧分析仪产生紫外吸收的其他物质的空气。零空气质量的确认方法和验收标准见附录A。

2.2 传递标准 (Transfer Standard)

指经过臭氧标准参考光度计 (SRP) 或紫外校准光度计 (6.2.1) 校准后，可用来向现场的环境臭氧分析仪传递准确度的工作标准。作为臭氧的传递标准每6个月应至少用标准参考光度计或紫外校准光度计校准一次。

3 方法原理

当样品空气以恒定的流速通过除湿器和颗粒物过滤器进入仪器的气路系统时分成两路，一路为样品空气，一路通过选择性臭氧洗涤器成为零空气，样品空气和零空气在电磁阀的控制下交替进入样品吸收池（或分别进入样品吸收池和参比池），臭氧对253.7nm波长的紫外光有特征吸收。设零空气通过吸收池时检测的光强度为 I_0 ，样品空气通过吸收池时检测的光强度为 I ，则 I/I_0 为透光率。仪器的微处理系统根据朗伯-比尔定律公式 (1)，由透光率计算臭氧浓度。

$$\ln(I/I_0) = -aCd \quad (1)$$

式中：

I/I_0 ——臭氧样品的透光率，即样品空气和零空气的光强度之比；

C ——采样温度压力条件下臭氧的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

d ——吸收池的光程, m;

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

4 干扰及消除

一般环境空气中常见的浓度低于 0.2 mg/m^3 的污染物不会干扰臭氧的测定。但当空气中二氧化氮和二氧化硫的浓度分别为 0.94 mg/m^3 和 1.3 mg/m^3 时,对臭氧的测定分别产生约为 $2 \mu\text{g/m}^3$ 和 $8 \mu\text{g/m}^3$ 的正干扰。

空气中的颗粒物如果未被去除,可能会在采样管路中累积破坏臭氧,使得测定结果偏低,加颗粒物过滤器可去除。

样品空气在采样管线中停留期间,其中的一氧化氮与臭氧会发生某种程度的反应,关于这种影响的校正见本标准附录B。

其他一些化合物对紫外臭氧测定仪的干扰见本标准附录C。

5 试剂和材料

5.1 采样管线

采样管线须采用玻璃、聚四氟乙烯等不与臭氧起化学反应的惰性材料。

注:为了缩短样品空气在管线中的停留时间,应尽量采用短的采样管线。实验证明,如果样品空气在管线中停留时间少于5s,臭氧损失小于1%。

5.2 颗粒物过滤器

过滤器由滤膜及其支架组成,其材质应选用聚四氟乙烯等不与臭氧起化学反应的惰性材料。

注:① 滤膜的材质为聚四氟乙烯,孔径为 $5 \mu\text{m}$ 。② 一般新滤膜需要经过环境空气平衡一段时间才能获得稳定的读数。③ 应根据环境中颗粒物浓度和采样体积定期更换滤膜,一片滤膜最长使用时间不得超过14d。当发现在5 min~15 min内臭氧浓度递减5%~10%时,应立即更换滤膜。

5.3 零空气

符合分析校准程序要求的零空气,可以由零气发生装置产生,也可以由零气钢瓶提供。如果使用合成空气,其中氧的浓度应为合成空气的 $20.9 \pm 2\%$ 。

注:来源不同的零空气可能含有不同的残余物质从而产生不同的紫外吸收。因此,向紫外光度计提供的零空气必须与校准臭氧浓度时臭氧发生器所用的零空气为同一来源。

6 仪器和设备

6.1 环境臭氧分析仪

环境臭氧分析仪主要由以下几部分组成。典型的紫外光度臭氧测量系统组成见图1。

(1) 紫外吸收池

紫外吸收池应由不与臭氧起化学反应的惰性材料制成，并具有良好的机械稳定性，以致光学校准不受环境温度变化的影响。吸收池温度控制精度为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ，吸收池中样品空气压力控制精度为 $\pm 0.2\text{kPa}$ 。

(2) 紫外光源灯

例如低压汞灯，其发射的紫外单色光集中在 253.7nm ，而 185 nm 的光（照射氧产生臭氧）通过石英窗屏蔽去除。光源灯发出的紫外辐射应足够稳定，能够满足分析要求（参数见本标准附录D）。

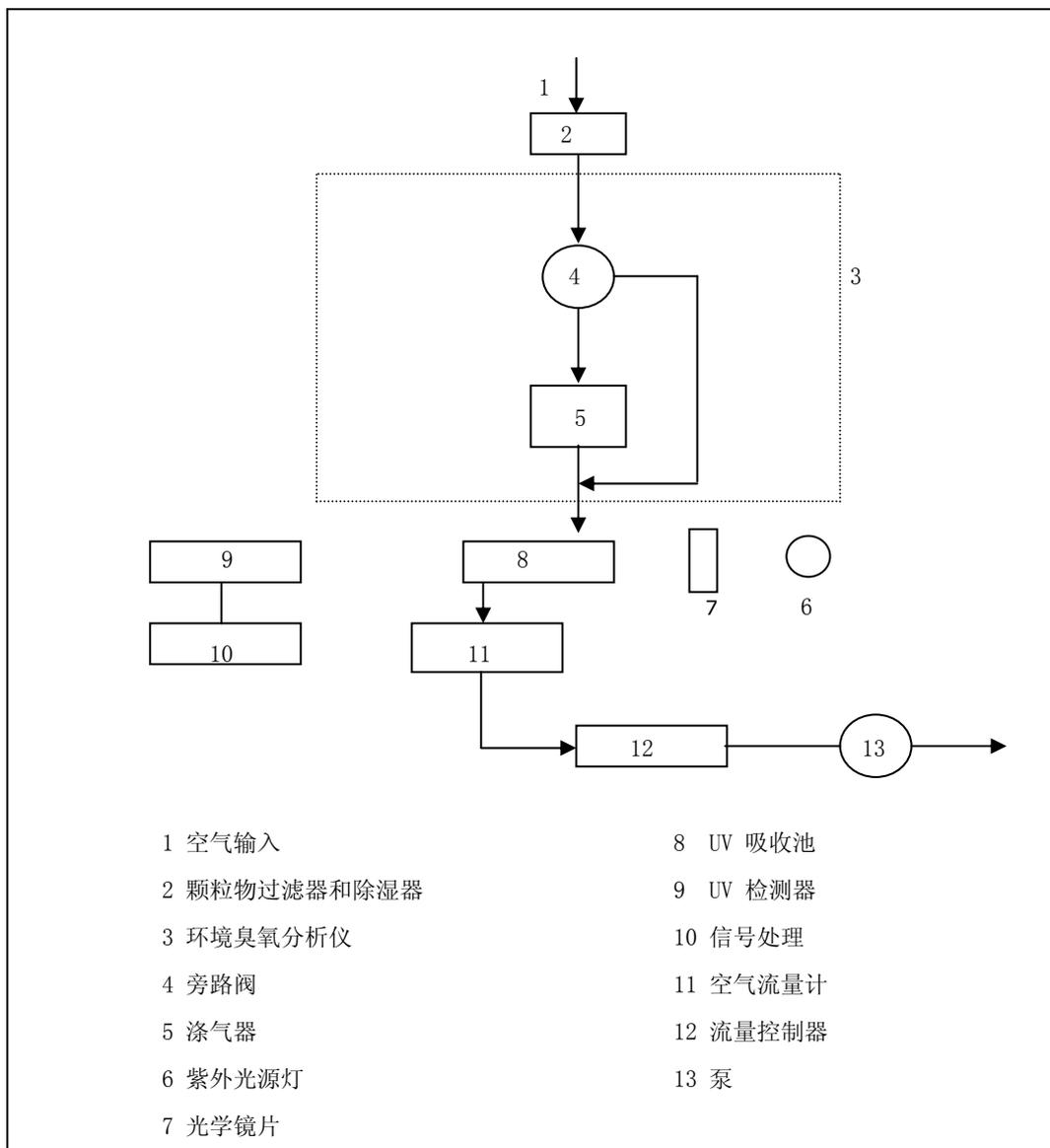


图1 典型的紫外光度臭氧测量系统示意图

(3) 紫外检测器

能定量接收波长 253.7nm 处辐射的99.5%。其电子组件和传感器的响应稳定，能满足分

析要求。

(4) 带旁路阀的涤气器

其活性组分能在环境空气样品流中选择性地去除臭氧。

(5) 采样泵

采样泵安装在气路的末端(见图1),抽吸空气流过臭氧分析仪,能保持流量在1L/min~2L/min。

(6) 流量控制器

紧接在采样泵的前面,可适当调节流过臭氧分析仪的空气流量。

(7) 空气流量计

安装在紫外吸收池的后面(见图1),流量范围为1L/min~2L/min。

(8) 温度指示器

能测量紫外吸收池中样品空气的温度,准确度为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

(9) 压力指示器

能测量紫外吸收池内的样品空气的压力,准确度为 $\pm 0.2\text{kPa}$ 。

6.2 校准用主要设备

6.2.1 紫外校准光度计 (UV calibration Photometer)

紫外校准光度计的构造和原理与环境臭氧分析仪相似,其准确度优于 $\pm 0.5\%$,重复性小于 $\pm 1\%$ 。但没有内置去除臭氧的涤气器。因此提供给校准仪的零空气必须与臭氧发生器的零空气为同一来源。

注1: 该仪器用于校准臭氧的传递标准或环境臭氧分析仪,只使用洁净的经过除湿过滤的校准气体,不适用于测定环境空气。该仪器应每年用臭氧标准参考光度计(SRP)比对或校准一次。

注2: 有的紫外校准光度计内置零气源、臭氧发生器和准确的流量稀释装置。

6.2.2 传递标准

可根据本实验室条件,选择下列传递标准之一作为校准环境臭氧分析仪的工作标准。

6.2.2.1 紫外臭氧分析仪

构造与环境臭氧分析仪(6.1)相同。但作为臭氧传递标准使用时,不可同时用于测定环境空气。

6.2.2.2 带配气装置的臭氧发生器

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($0.5\ \mu\text{mol/mol}$ 或

1.0 $\mu\text{mol/mol}$), 能够准确控制进入臭氧发生器的零空气的流量, 至少可以对发生的初始臭氧浓度进行 4 级稀释, 发生的臭氧浓度用紫外校准光度计或经过上一级溯源的紫外臭氧分析仪测量。该仪器用于对环境臭氧分析仪进行多点校准和单点校准。

6.2.3 输出多支管

输出管线的材质应采用不与臭氧发生化学反应的惰性材料, 如硅硼玻璃、聚四氟乙烯等。为保证管线内外的压力相同, 管线应有足够的直径和排气口。为防止空气倒流, 排气口在不使用时应封闭。

典型的紫外光度计校准系统示意图见图2。

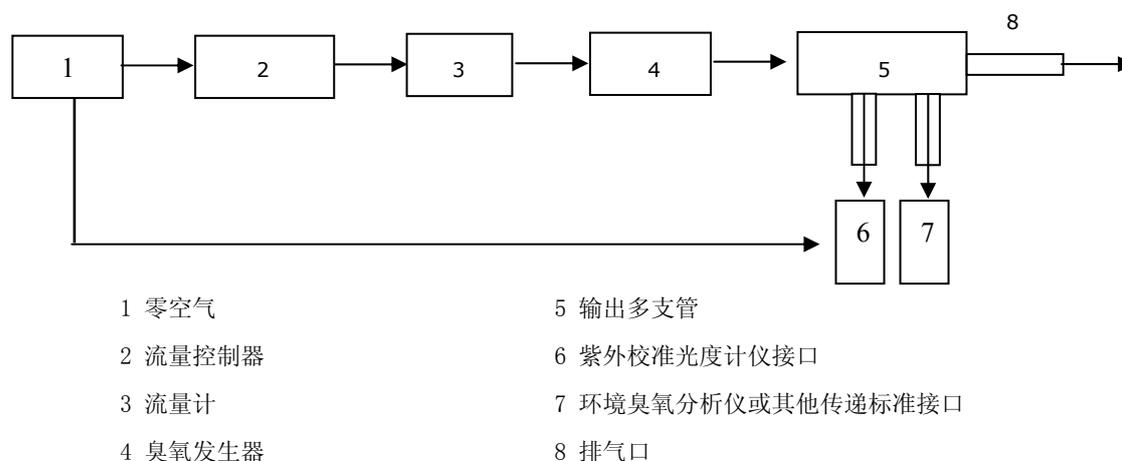


图2 典型的臭氧校准气路示意图

7 分析步骤

7.1 臭氧分析仪的校准

7.1.1 用紫外校准光度计校准传递标准

7.1.1.1 用紫外校准光度计校准臭氧发生器类型的传递标准

按图2连接零空气、臭氧发生器和紫外校准光度计, 调节进入臭氧发生器的零空气流量使产生不同浓度的臭氧, 用紫外校准光度计测量其浓度值。输入到输出多支管的空气流量应超过仪器需要总量的20%, 并适当超过排气口的大气压力。

严格按仪器说明书操作各仪器, 待仪器充分预热后, 运行下列校准步骤:

(1) 零点调整

引导零空气进入输出多支管, 直至获得稳定的响应值(零空气需稳定输出15min)。必要时, 调节臭氧发生器的零点电位器使读数等于零或进行零补偿。记录紫外校准光度计的输出值(I_0)。

(2) 跨度

调节臭氧发生器，使产生所需要的最高浓度的臭氧（ $0.5 \mu\text{mol/mol}$ 或 $1.0 \mu\text{mol/mol}$ ），稳定后，记录紫外校准光度计的输出值（ I ）。按公式（2）计算相应的臭氧浓度。必要时，调节臭氧发生器的跨度电位器，使其指示的输出读数接近或等于计算的浓度值。如果跨度调节和零点调节相互关联，则应重复步骤（1）～（2），再检查零点和跨度，直至不做任何调节，仪器的响应值均符合要求为止。

使用紫外校准光度计的测量参数，按公式（2）计算标准状态下（ 273.15K ， 101.325kPa ）输出多支管中的臭氧浓度：

$$\rho_0 = \frac{101.25}{P} \times \frac{T + 273.15}{273.15} \times \frac{\ln(I/I_0)}{1.44 \times 10^{-5}} \times \frac{1}{d} \quad (2)$$

式中：

ρ_0 ——换算到标准状态下的臭氧浓度， mg/m^3 ；

d ——一级紫外臭氧校准仪的光程， 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 253.7nm 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， $^{\circ}\text{C}$ ；

注：有的紫外臭氧校准仪直接输出臭氧的浓度值，可省略上述计算步骤。

（3）多点校准

调节进入臭氧发生器的零空气流量，在仪器的满量程范围内，至少发生4个浓度点的臭氧（不包括零浓度点和满量程点），对每个浓度点分别测定、记录并计算其稳定的输出值（ ρ_i ）。

以紫外校准光度计的输出值对应臭氧浓度的稀释率绘图。按公式（3）计算多点校准的线性误差：

$$E_i = \frac{\rho_0 - \rho_i / R}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

E_i ——各浓度点的线性误差， $\%$ ；

ρ_0 ——初始臭氧浓度， mg/m^3 或 $\mu\text{mol/mol}$ ；

ρ_i ——稀释后测定的臭氧浓度， mg/m^3 或 $\mu\text{mol/mol}$ ；

R ——稀释率，等于初始浓度流量除以总流量。

注1：为评估校准的精密度重复该校准步骤。

注2：各浓度点的线性误差必须小于±3%，否则，检查流量稀释的准确度。

7.1.1.2 用紫外校准光度计校准臭氧分析仪类型的传递标准

按图2连接零空气、臭氧发生器、紫外校准光度计和紫外臭氧分析仪，按与7.1.1.1相同的步骤，进行零点调节、跨度调节和多点校准，并分别记录、计算紫外校准光度计的输出值和臭氧分析仪的响应值。以紫外校准光度计的测量值对应臭氧分析仪的响应值，以最小二乘法绘制校准曲线。校准曲线的斜率应在0.97~1.03之间，截距应小于满量程的±1%，相关系数应大于0.999。

7.1.2 用传递标准校准环境臭氧分析仪

按图2连接零空气、臭氧发生器、环境臭氧分析仪和经过上一级溯源的紫外臭氧分析仪或其他传递标准，按与7.1.1.1相同的步骤，进行零点调节、跨度调节和多点校准，并分别记录环境臭氧分析仪的输出值。以传递标准的参考值对应臭氧分析仪的响应值，以最小二乘法绘制校准曲线。校准曲线的斜率应在0.95~1.05之间，截距应小于满量程的±1%，相关系数应大于0.999。

7.2 环境空气中臭氧的测定

在有温度控制的实验室安装臭氧分析仪，以减少任何温度变化对仪器的影响；按生产厂家的操作说明正确设置各种参数，包括UV光源灯的灵敏度、采样流速；激活电子温度和压力补偿功能等；向仪器中导入零空气和样气，检查零点和跨度，用合适的记录装置记录臭氧浓度。

8 结果计算

大多数臭氧分析仪能够测量吸收池内样品空气的温度和压力，并根据测得的数据，自动将采样状态下臭氧的浓度换算为标准状态下的臭氧浓度。否则，须按公式（4）计算：

$$C_0 = C \times \frac{101.325}{P} \times \frac{T + 273.15}{273.15} \quad (4)$$

式中：

C_0 ——换算为标准状态下的臭氧浓度， mg/m^3 ；

C ——仪器读数，采样温度、压力条件下臭氧的浓度， mg/m^3 ；

P ——光度计吸收池压力， kPa ；

T ——光度计吸收池温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

9 精密度和准确度

9.1 精密度

置信水平为95%时，方法的重复性精密度小于 $\pm 5\%$ 。

注：测定环境空气中臭氧的重复性在 $\pm 3.5\%$ 之内（包括校准分析和环境分析的重复性）。

9.2 准确度

方法的准确度优于测量浓度的 $\pm 4\%$ 。

10 质量保证与质量控制

10.1 对校准的要求

10.1.1 零点和跨度检查

环境臭氧分析仪每次运行之前应检查一次零点、跨度和操作参数。在仪器连续运行期间，每两周检查一次零点和跨度（或80%满量程点）。零点漂移不应超过2%，跨度漂移应不超过满量程的 $\pm 15\%$ ，否则，调节分析仪，执行多点校准。

10.1.2 传递标准的校准

用于校准环境臭氧分析仪的传递标准，至少每6个月用紫外校准光度计校准一次，各浓度点的线性误差必须小于 $\pm 3\%$ 。否则，检查流量稀释的准确度或重新进行校准。

10.1.3 多点校准

环境臭氧分析仪应每隔6个月运行一次多点校准。各浓度点的线性误差应小于 $\pm 5\%$ ，相关系数应大于0.999，截距应小于满量程的 $\pm 1\%$ 。否则，检查流量稀释的准确度或对仪器进行校准。

10.1.4 紫外校准光度计的校准

至少每年用臭氧标准参考光度计（SRP）校准一次。各浓度点的线性误差应小于 $\pm 1\%$ ，截距应小于 3nmol/mol 。否则，检查流量稀释的准确度或对仪器进行修理。

10.2 更换涤气器

每隔6个月更换一次零气发生装置的涤气器。更换涤气器后，应运行多点校准。

10.3 流量校准

10.3.1 环境臭氧分析仪的流量控制装置，至少每半年用工作标准（指经国家有关部门传递过的质量流量计、电子皂膜流量计）标定一次，其流量准确度应为标称流量的 $\pm 10\%$ 。

10.3.2 用作臭氧传递标准（带配气装置的臭氧发生器）的流量控制装置，至少每年送国家有关部门进行质量检验和标准传递1次，其流量准确度应为标称流量的 $\pm 1\%$ 。

附录 A
(规范性附录)
零空气质量的确认和验收标准

A.1 零空气质量的确认

A.1.1 设备

1瓶超高纯零气(钢瓶)；一台空气压缩机；一台或多台零气发生装置；一台多种气体校准仪；一氧化碳、一氧化氮、二氧化氮、臭氧、二氧化硫分析仪,各一台；记录仪。

A.1.2 确认步骤

A.1.2.1 检查零气发生装置的涤气器。如有必要,将其更换,并进行泄漏检查。预留足够的时间预热分析仪、校准仪和零气发生装置,使其稳定。

A.1.2.2 将超高纯零气连接到多种气体校准仪的输入口。

A.1.2.3 按仪器说明书操作各种仪器设备,确保其处于正常运行状态。确保分析仪对一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)、臭氧(O₃)和二氧化硫的零点响应值小于±5×n mol/mol;对一氧化碳(CO)的零点响应值小于0.25 μmol/mol。记录稳定的仪器响应值。

A.1.2.4 将零气发生装置连接到多种气体校准仪的输入口。按A.1.2.3步骤操作,记录稳定的仪器响应值。

A.1.2.5 重复上述步骤A.1.2.2到步骤A.1.2.4,直至所有确认工作完成。

A.2 验收标准

零气发生装置的平均分析响应值与超高纯零气的平均分析响应值之差,应该符合如下标准:

一氧化碳(CO) ≤0.14 μmol/mol; 一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)以及氮氧化物(NO_x) ≤2.2 nmol/mol; 臭氧(O₃) ≤2.2 nmol/mol; 二氧化硫 ≤1.4 nmol/mol。

如果其中的任何一项指标不满足上述验收标准要求,那么需要更换零气发生装置的涤气器,并确保在更换之后不存在泄漏。

附录 B
(规范性附录)
环境空气中一氧化氮的校正

为校正采样管线中环境空气中臭氧与一氧化氮反应的影响,采样管线入口环境臭氧的浓度按下式计算:

$$c = \frac{b[O_3]}{[O_3] - [NO]\exp(bkt)}$$

式中:

C — 采样管线中臭氧的浓度, $\mu\text{ mol/mol}$;

t — 氧气在采样管线中停留的时间, S;

k — $0.443 \times 10^6 \text{ S}^{-1}$, 25°C 时 O_3 与 NO 反应的平衡常数;

$[\text{O}_3]$, $[\text{NO}]$ — 样气在采样管线中停留 t 秒后,测得的臭氧和一氧化氮的浓度, $\mu\text{ mol/mol}$;

b — $[\text{O}_3] - [\text{NO}]$, $b \neq 0$ 。

附录 C

(资料性附录)

某些化合物对紫外臭氧测定仪的干扰

附表C 对紫外臭氧测定仪产生干扰的某些化合物及其响应值

干扰化合物 1 μ mol/mol	响应值 (以%浓度计)
苯乙烯 styrene	20
反式-甲基苯乙烯 Trans- β -methylstyrene	>100
苯甲醛 benzaldehyde	5
邻-甲酚 o-cresol	12
硝基甲酚 Nitrocresol	100
甲苯 toluene	10

注：下列化合物在空气中的浓度达到1 μ mol/mol时可能不会干扰臭氧的测定：过氧乙酰硝酸酯、丁二酮、过氧苯酰硝酸酯、硝酸甲酯、硝酸正丙酯、硝酸正丁酯、甲硫醇、硫酸甲酯和硫酸乙酯。甲苯在空气中的浓度为1 μ mol/mol时，在仪器上相当于臭氧的响应约为其浓度的10%。

附录 D

(资料性附录)

典型的紫外臭氧分析仪性能参数

- 动态范围: $0.002 \text{ mg/m}^3 \sim 2 \text{ mg/m}^3$
 - 检测限: 0.002 mg/m^3
 - 延迟时间: 15s
 - 响应时间: 15s
 - 零点漂移: 每周 0.5%
 - 跨度漂移: 每周 0.5%
 - 重复性精密度: $\pm 0.002 \text{ mg/m}^3$
 - 无人照管操作周期: 7d
 - 采样流速: $1 \text{ L/min} \sim 2 \text{ L/min}$
 - 操作的极限条件: $0^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$
 - 预热时间: 2h
-