

附件 3

《环境空气 臭氧的测定 化学发光法
(征求意见稿)》
编制说明

《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》

标准编制组

二〇一八年七月

项目名称：环境空气 臭氧的测定 化学发光法

项目统一编号：859

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：姜峰、刘景泰、纪德钰、刘顺、张慧丽、邢巍巍

标准所技术管理负责人：顾闫悦

监测司项目负责人：赵国华

目 录

1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2. 标准制定的必要性分析.....	3
2.1 环境空气中臭氧的危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	4
2.3 化学发光法的特点.....	5
3. 国内外相关分析方法研究.....	6
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.2 国内相关分析方法研究.....	6
3.3 国内外化学发光法仪器调研情况.....	7
4. 标准制定的基本原则和技术路线.....	7
4.1 标准制定的基本原则.....	7
4.2 标准制定的技术路线和工作路线.....	7
5. 方法研究报告.....	8
5.1 方法研究的目标.....	8
5.2 规范性引用文件.....	9
5.3 术语和定义.....	9
5.4 方法原理.....	9
5.5 干扰和消除.....	9
5.6 试剂和材料.....	10
5.7 仪器和设备.....	10
5.8 分析步骤.....	12
5.9 结果计算与表示.....	12
5.10 实验室内方法性能指标.....	13
5.11 质量保证和质量控制.....	16
5.12 注意事项.....	18
6. 方法验证.....	18
6.1 方法验证方案.....	19
6.2 方法验证过程.....	19
6.3 方法验证结论.....	19
7. 与开题报告的差异说明.....	20
8. 参考文献.....	20
附一 方法验证报告.....	21

《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

根据原国家环境保护部下达的《2009年度国家环境保护标准制修订项目计划》，确定《环境空气 NO₂、O₃的测定—化学发光法》标准的制订工作由大连市环境监测中心负责完成。项目统一编号为859。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

大连市环境监测中心在接到制定《环境空气 NO₂、O₃的测定—化学发光法》的任务以后，成立了标准编制小组，成员包括由多年从事环境空气自动监测工作，具有丰富研究经验的同志组成。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2009年9月~2011年8月，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006年，第41号公告）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，明确标准需要解决的主要问题，建立了制定新标准的指导思想，确定了建立新标准的技术路线，形成了开题报告和标准草案，并制定了初步的实验方案。

1.2.3 组织专家进行开题论证，开展方法研究

2011年9月，由原环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，会议纪要如下：标准编制小组提供的材料齐全、内容详实完整；对国内外相关标准及文献调研充分；标准制订的指导思想和技术路线合理、可行，论证委员会通过了该标准的开题论证。专家还提出如下修改意见：按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）（以下简称HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；将标准《环境空气 NO₂、O₃的测定—化学发光法》内容做相应调整，标准名称确定为《环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法》和《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》2个方法；完善开题报告中技术路线和研究内容；在项目实施过程中加强仪器设备及性能指标的调研，方法标准中技术指标和质控措施要和国内的监测技术水平相匹配。

开题之后，我单位进行了相关资料的查询，包括ISO相关标准《空气质量 定义和确定自动测量系统的性能特性》（ISO 9169:2006）（以下简称ISO 9169:2006）和《环境空气 臭氧

的测定 化学发光法》(ISO 10313:1993(E)) (以下简称ISO 10313:1993(E))。因为HJ 168-2010没有自动监测方法的性能指标验证方法,因此我单位按照ISO 9169: 2006进行方法的实验室内部验证。但ISO9169:2006是确定仪器的性能指标的方法而不是确定检测方法性能指标的方法,为此我单位组织了专家讨论会,就方法的检出限、精密度和准确度如何确定咨询了专家意见,但会议未给出明确意见。2013年《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 654-2013)(以下简称HJ 654-2013)颁布,我单位确定按照HJ 654-2013确定方法的性能指标,并进行了方法的内部验证。因ISO 10313:1993(E)发布时间较早,落后于仪器发展现状,与实际操作有诸多不符,我单位查询到英国相关标准,该标准技术内容符合现有仪器的要求,内容详细,科学合理,我单位参考英国相关标准进行了文本和编制说明的修改。英国相关标准规定了仪器性能验证标准,也没有方法性能的验证标准,因此我们参考HJ 654-2013验证方法的性能指标。

2016年9月17日大连市环境监测中心在大连组织了专家讨论会,会议上讨论了文本、编制说明和验证方案(单独材料),讨论会意见如下:

编制说明中补充方法验证方案,方法验证按照 HJ 168-2010 进行,并增加本方法与紫外光度法的比对,验证单位的选取应考虑到季节和地域的差异;通过实验说明乙烯废气对环境空气的影响;臭氧计量单位用微克/立方米表示,定义中增加传递标准和零空气,引用文件中去掉《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》(HJ 504-2009),增加《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(HJ 590-2010)(以下简称 HJ 590-2010);删除文本中传递标准的校准、方法测量上限及多支管的相关内容。

1.2.4组织方法验证

2016年10月~12月,我单位组织了哈尔滨市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、青岛市环境监测中心站、广州市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站和铁岭市环境保护监测站进行了本方法的实验室间验证,各单位在2017年1月22日前提提供了方法验证报告。

1.2.5完善标准征求意见稿和编制说明

在6家验证报告的基础上对标准文本和编制说明进行了补充和修改,形成了标准征求意见稿和编制说明。

1.2.6召开征求意见稿技术审查会

2017年3月15日,在北京召开了《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》(859)征求意见稿技术审查会。会议由原环境保护部环境监测司主持,会议纪要如下:方法术语和定

义中删除注中的内容；文本 6.2 和 6.3 中内容移至 8.2 和 11.3 中；线性检查方法引用《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》中附录 B 中的相关内容；质量保证和质量控制中的分析仪维护频次应参考《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》中的相关内容；增加化学发光法和紫外光度法比对监测的 t 数据对检验。

我单位根据征求意见稿技术审查会修改意见和建议，对标准文本和编制说明进行了完善和修改，并增加化学发光法和紫外光度法比对监测的 t 数据对检验。

2. 标准制定的必要性分析

2.1 环境空气中臭氧的危害

臭氧（Ozone, O₃）是氧气的同素异形体，常温、常压下无色，是一种具有特殊臭味的蓝色气体，其化学分子式为 O₃，O 原子以 sp² 杂化轨道形成离域π键，分子形状为 V 形。臭氧具有强氧化性作用，是大气中一种重要的微量气体。

臭氧几乎可以与任何生物组织反应，当臭氧被吸入呼吸道时，就会与呼吸道中的细胞、流体和组织很快发生反应，导致肺功能减弱和组织损伤。人若吸入高浓度的臭氧，可导致肺水肿、心脏活动减弱乃至死亡。长期吸入低浓度的臭氧，可引起慢性呼吸道炎症。臭氧会造成人的神经中毒，头晕头痛、视力下降、记忆力衰退。臭氧对人体皮肤中的维生素 E 起到破坏作用，致使人的皮肤起皱、出现黑斑；臭氧还会破坏人体的免疫机能，诱发淋巴细胞染色体病变，加速衰老，致使胎儿畸形。表 1 简单概括了不同浓度臭氧对人体健康的影响。

表 1 不同浓度的臭氧对人体健康的影响

臭氧浓度 (ppm)	暴露时间 (小时)	影响
0.015	—	嗅觉阈
0.025	—	背景浓度
0.05~0.1	1	标准环境 (美、日、加、以)
0.1	—	影响运动员成绩
0.1	1	引起眼睛刺激
0.15	1	气喘发病率增加
0.1~0.25	1	影响儿童肺功能
0.3	—	引起鼻、喉刺激
0.2~0.7	1	患有慢性肺部疾病的患者病情加重
0.35~0.4	2	呼吸阻力增加
0.5~1.0	1~2	肺功能变化
0.94	1.5	咳嗽、疲倦
1.5~2	2	肌肉运动失调, 不能表达思想, 胸痛、咳嗽
3.0	1	疲倦
4.0	0.5	头疼, 气喘, 脉搏增加
5.0	—	生命危险

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境空气质量标准对臭氧项目监测要求

标准编制组对现行的环境空气质量标准进行了查阅, 涉及臭氧指标的主要有《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) (以下简称 GB 3095-2012) 中规定环境空气中臭氧的浓度限值见表 2; 《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2002) 臭氧浓度限值见表 3; 《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ/T 332-2006) 臭氧浓度限值见表 4。

表2 新环境空气质量评价标准限值

级别 项目	取值时间	浓度限值		浓度单位
		一级标准	二级标准	
臭氧	1 小时平均	160	200	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (标准状态)
	8 小时平均	100	160	

表3 室内空气质量标准限值

级别 项目	取值时间	浓度限值	浓度单位
臭氧	1 小时平均	0.16	mg/m^3 (标准状态)

表4 食用农产品产地环境质量评价标准限值

级别 项目	取值时间	浓度限值	浓度单位
臭氧	1 小时平均	0.16	mg/m^3 (标准状态)

2.2.2 环境保护重点工作涉及的环境空气中臭氧的监测要求

在紫外线的作用下，臭氧参与烃类和氮氧化物的光化学反应，形成具有强烈刺激作用的有机化合物——光化学烟雾。臭氧本身也是光化学烟雾的重要组分，成为光化学污染的重要标志。国外许多国家以臭氧浓度的升高为依据发布光化学污染警报。由于臭氧与人体健康密切相关，已经成为发达国家和地区普遍控制的污染物项目，长远来看，也应该是我国环境空气质量管理的重要内容之一，属于标准中的一般项目。目前我国主要是京津冀、长江三角洲、珠江三角洲地区，以及山东半岛、辽宁中南、中原、长江中游(武汉城市圈)、海峡西岸、川渝和关中等地区城市群臭氧污染问题较为突出。

2011年12月20日，中共中央政治局常委、国务院副总理李克强在第七次全国环境保护大会中指出：要抓紧制订和发布环境空气质量标准，改进空气质量评价方法，依据各地空气污染特征、经济发展水平和空气质量要求分期实施，逐步与国际标准接轨，使评价结果与人民群众切身感受相一致。

2012年全国环境保护工作会议上，环保部周生贤部长对我国环境空气中PM_{2.5}、O₃、CO等指标的监测工作提出三步走、分步实施的明确要求，要求2012年在京津冀、长三角、珠三角等重点区域及直辖市和省会城市开展PM_{2.5}和O₃监测，2013年在113个环保重点城市和环保模范城市开展监测，2015年在所有地级以上城市开展监测。

2012年3月，原环保部印发《关于加强环境空气质量监测能力建设的意见》，要求各地充分认识加强环境空气质量监测能力建设的重要性和紧迫性，加强城市环境空气自动监测系统能力建设。各省、地市级监测站及环境空气监测点位，应建立健全数据传输与网络化监控平台，进一步加强各省区城市空气自动监测的质量控制。

2012年5月，原环保部印发《关于印发<空气质量新标准第一阶段监测实施方案>的通知》，要求2012年底前，第一批包括直辖市、省会城市、计划单列市和京津冀、长三角、珠三角区域其它地级以上城市在内的74个城市，应完成所在辖区共计496个国家环境空气监测网监测点位的PM_{2.5}、O₃、CO等新增项目能力建设并实现监测数据的实时发布。其余城市将按照环保部确定的实施新标准的“三步走”方案逐渐实现监测数据的实时发布。

2.3 化学发光法的特点

化学发光法由于其光谱范围与通常的光电倍增管的光谱特性相吻合，因此不受常见空气污染物的干扰，可准确测定环境空气中的臭氧浓度。

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分析方法研究

化学发光法、紫外光度法是国际公认的测定环境空气中臭氧的监测方法。紫外光度法的国外相关标准有：《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(BS EN 14625:2012)、《环境空气 臭氧的测定—紫外光度法》(ISO 13964)和《环境空气 臭氧的测定—紫外光度法》(EPA 40CFR PART53)，由于其准确性和对臭氧特异性被指定为主要的校准方法。化学发光法由于其光谱范围与通常的光电倍增管的光谱特性相吻合，因此不受常见空气污染物的干扰，国外发布的比较新的标准文本是 1993 年发布的 ISO 10313:1993(E)。上世纪 80 年代末 90 年代初，采用开放光程的差分吸收光谱法在瑞典、法国、俄罗斯等国家就开始采用并且有相关的标准依据，该方法易受到光强、雾天、灰霾天气等因素的影响。

3.2 国内相关分析方法研究

臭氧的测定方法有《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》(HJ 504-2009)、《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(HJ 590-2010)、差分吸收光谱法和化学发光法。国内在上个世纪八十年代开始较多地使用紫外光度法和化学发光法，上世纪 90 年代中期国内也逐渐开始采用差分吸收光谱法进行臭氧的测定。1995 年提出了紫外光度法、靛蓝二磺酸钠分光光度法，并于 2009 年和 2010 年对其进行了重新制定，但是化学发光法国内目前仍然没有相关的方法标准出台。

国内外相关分析方法标准规定的环境空气臭氧的测定情况，见表 5。

表 5 国内外相关分析方法

标准号	方法名称	检出限	测量范围	应用领域	备注
HJ 504—2009	《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》	0.010 mg/m ³ (采样体积 30 L)	0.040~0.5 mg/m ³ (采样体积 5~30 L)	环境空气	手工分析方法
ISO 10313: 1993(E)	《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》	0.002 mg/m ³	0.002~10 mg/m ³	环境空气	自动分析方法
HJ 590-2010	《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》	0.002 mg/m ³	0.002~2.000 mg/m ³	环境空气	
BS EN 14625: 2012	《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》		0~250 ppb	环境空气	
EPA 40CFR PART53	《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》	10 ppb	0~500 ppb	环境空气	

EPA 40CFR PART53	长光程差分吸收光谱分析法	2 ppb	0~467 ppb	环境空气	
英国 MCERTS Performance Standards for OPAMs	长光程差分吸收光谱分析法	2 ppb	0~467 ppb	环境空气	

3.3 国内外化学发光法仪器调研情况

经调研，国内仅有凯米迪公司生产K138系列化学发光法臭氧仪器，性能指标见表6。

表6 仪器性能指标见表。

生产厂家	型号	测量范围	仪器检出限	零点噪声	精密度
凯米迪	K138	0~1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1	1%

3.4 与本方法标准的关系

本方法的主要技术内容参考《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》(ISO 10313:1993(E))，质量保证和质量控制引用《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》（HJ XX）最新版本，零气和传递标准的定义引自《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010），零气的要求参考《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010），采样系统的规定参考《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（BS EN 14625:2012）。

4. 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

4.1.1 编制符合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性；

4.1.2 方法的检出限、准确度和精密度满足相关环保标准和环保工作的要求；

4.1.3 方法准确可靠，满足各项方法特性指标要求；

4.1.4 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制定的技术路线和工作路线

4.2.1 技术路线

主要内容按《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》（ISO 10313:1993(E)）进行转化，同时补充和参考《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（HJ 590-2010）、《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 654-2013）、

《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》（HJ XX）最新版本和相关英国标准《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（BS EN 14625:2012）的内容，按照HJ 654-2013进行方法检出限和精密度的验证，按照HJ 168-2010进行方法准确度的验证。本标准制定的具体技术路线见图1。

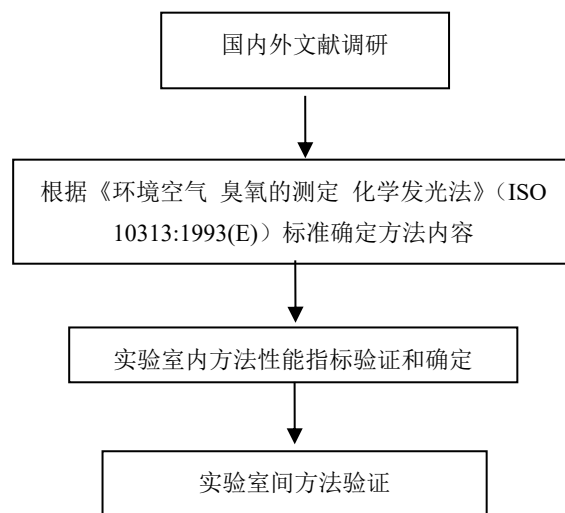


图 1 标准制定技术路线图

4.2.2 工作路线

4.2.2.1 查询资料进行实验，确定方法的检出限、准确度和精密度指标；在进行标准编制工作的同时，对国内环境空气自动监测子站所用的臭氧仪器进行调研，对其性能参数进行逐一统计，并与实验所得结果对比，在此基础上对标准进行修改逐步完善；

4.2.2.2 组织专家讨论会确定方法的验证方案；

4.2.2.3 编制标准文本征求意见稿和编制说明；

4.2.2.4 对征求的意见进行汇总，编制标准文本的送审稿和编制说明；

4.2.2.5 送审稿经审查合格后，提交标准文本的报批稿和编制说明；

4.2.2.6 报批稿经审查后标准发布。

5. 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 适用范围；

本标准适用范围与 ISO 10313:1993(E)一致，适用于环境空气中臭氧的连续自动测定。

现有臭氧仪器量程固定,可以满足本方法以 HJ 654-2013 表 4 规定的(0~500)nmol/mol 的量程要求,并根据这个量程确定方法检出限、精密度和准确度性能指标。

5.1.2 本标准拟达到的性能指标

本方法仪器的检出限应小于《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)表 1 中臭氧日最大 8 小时平均值一级标准 $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($46.7\ \text{nmol}/\text{mol}$) 的十分之一和 HJ 654-2013 表 4 中规定的 $2\ \text{nmol}/\text{mol}$ 的要求。其他性能指标也应符合 HJ 654-2013 中的相关规定。

5.2 规范性引用文件

本标准引用了《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》(HJ 654-2013)、《环境空气气态污染物(SO_2 、 NO_2 、 O_3 、 CO)连续自动监测系统安装验收技术规范》(HJ 193-2013)(以下简称 HJ 193-2013)和《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》(HJ 818)最新版本中的相关规定。紫外光度法由于其准确性和对臭氧特异性被指定为主要的校准方法,因此本标准引用了《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(HJ 590-2010)中的相关规定。

5.3 术语和定义

本标准规定了 3 个定义,量程、零空气和传递标准。量程的定义引自《通用计量名词与定义》(JJF 1001-2011),即当测量仪器或测量系统调节到特定位置时获得并用于指明该位置的、化整或近似的极限示值所界定的一组量值。零空气和传递标准的定义引自《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(HJ 590-2010),零气指不含臭氧、氮氧化物及任何能使臭氧仪器产生干扰的其他物质的空气;传递标准指经过臭氧标准参考光度计(SRP)或紫外光度计校准后,可用于向现场的环境臭氧仪器传递准确度的工作标准。

5.4 方法原理

本方法标准原理参考 ISO 标准《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》(10313:1993(E))中 3 相关内容,原理简化如下:样品空气以恒定的流量通过颗粒物过滤器进入仪器反应室,臭氧与过量乙烯混合,瞬间反应后产生最大波长约为 $400\ \text{nm}$ 的可见光,样品空气中臭氧浓度与光强成正比。

5.5 干扰和消除

本标准干扰和消除参考 ISO 10313:1993(E)中 1.2 相关内容。臭氧与乙烯的化学发光反应不受常见空气污染物的干扰。仪器中乙烯是由膜片加热产生，乙烯产生量较少，一般的排放在室内，进行零点检查时未发现对仪器零点产生影响，通过六家方法检出限可以看出排放的乙烯对测定结果没有产生影响。

5.5.1 空气中颗粒物如果未被去除，可能会在采样管路中积累破坏臭氧，因此需定期清洗采样管路；颗粒物进入仪器的反应室，不仅会分散发射光，也会堆积在石英窗，导致发射光的进一步衰减，使得测定结果偏低，加颗粒物过滤器可去除。

5.5.2 参考《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(BS EN 14625:2012) 6.3.3 中相关内容，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反应，因此应使样品空气在采样管线中停留时间尽可能短（停留时间 $\leq 3\text{ s}$ ），从而使这种影响降到最小。

5.6 试剂和材料

5.6.1 零气

参考 HJ 590-2010 中 5.3 中规定，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，其中氧的含量应为合成空气的 $(20.9 \pm 2)\%$ ，零气的性能指标应符合表 7 中规定的要求，表 7 引用 HJ 654-2013 中附录 A。

表7 零气性能指标

序号	项目	浓度
1	二氧化硫	$<0.5\text{ ppb}$
2	一氧化氮	$<0.5\text{ ppb}$
3	二氧化氮	$<0.5\text{ ppb}$
4	臭氧	$<0.5\text{ ppb}$
5	一氧化碳	$<20\text{ ppb}$
6	碳氢化合物	不含

5.6.2 乙烯

参考 ISO 标准《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》(ISO 10313: 1993(E))4.3 中规定乙烯由钢瓶或膜片提供，纯度要求不低于 99.5%。

5.6.3 颗粒物滤膜

引用 HJ 654-2013 中 5.1.4.1 规定，颗粒物滤膜为孔径 $\leq 5\text{ }\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯滤膜。

5.7 仪器和设备

5.7.1 采样系统

ISO 10313:1993(E)没有采样系统的规定，参考《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（BS EN 14625:2012）中 6.3 规定，采样系统应包括进样口、颗粒物过滤器和抽气泵。

5.7.1.1 进样口

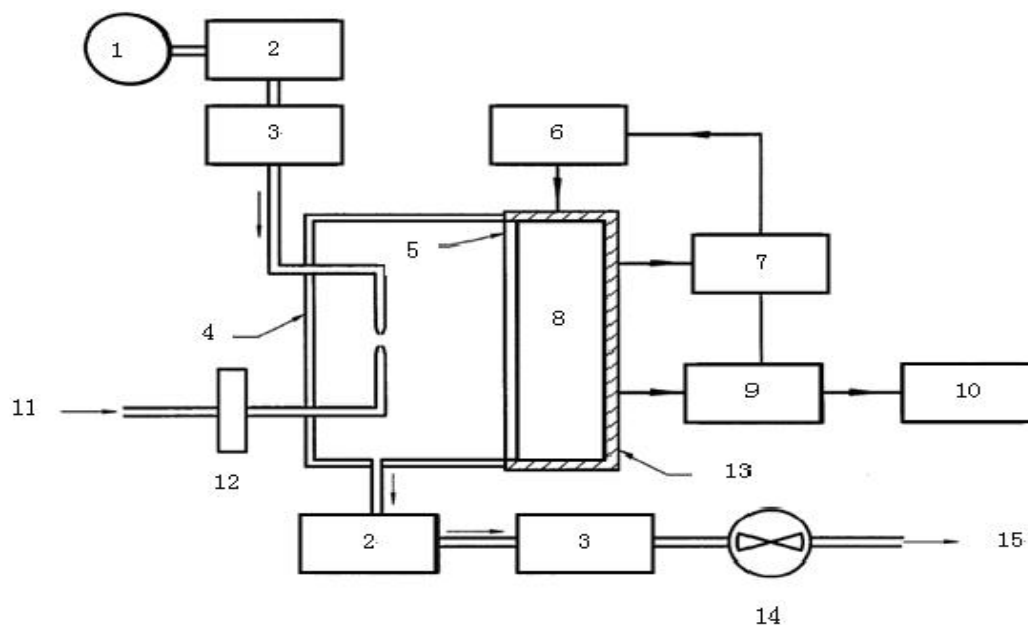
参考《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（BS EN 14625:2012）中 6.3.1 的规定，进样口为硅硼酸盐玻璃、聚四氟乙烯等材质，不与臭氧发生化学反应，对被测臭氧浓度影响应小于 2.0%。

5.7.1.2 颗粒物过滤器

参考英国标准《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（BS EN 14625:2012）中 6.3.1 的规定，颗粒物过滤器安装在采样管与仪器的进样口之间。过滤器除滤膜外的其他部分由聚四氟乙烯，硼硅酸盐玻璃等材质构成，不与臭氧发生化学反应的。如仪器有内置颗粒物过滤器，则不需要外置颗粒物过滤器。

5.7.2 化学发光法臭氧仪器

参考 ISO 标准《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》(ISO 10313:1993(E))中 5.1 的规定，化学发光法臭氧仪器示意图见图 2，其性能指标应符合 HJ 654-2013 的要求。



1——乙烯进口；2——流量控制器；3——流量计；4——反应室；5——石英窗；6——温控器；7——电源；8——光电倍增管；9——放大器；10——信号处理器；11——样气进口；12——颗粒物过滤器；13——热电冷却器；14——抽气泵；15——废气。

图 2 化学发光法臭氧仪器示意图

5.7.3 传递标准

引用《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》（HJ XX）最新版本中附录 A 规定，对臭氧校准设备的量值溯源和传递，可选用内置紫外光度计和反馈控制装置的臭氧发生器作为传递标准，对现场校准设备（如气体动态校准仪中的工作标准臭氧发生器）进行量值传递。传递标准一般配置两台以上，一台作为实验室控制标准，不用于日常量值传递；其余传递标准用于日常量值传递，必要时和实验室控制标准进行比对，确保传递标准的准确性。

5.8 分析步骤

5.8.1 仪器的安装调试

按照 HJ 193-2013 的要求安装调试化学发光法臭氧仪器，依据操作手册设置各项参数。

5.8.2 校准

5.8.2.1 确定仪器量程

现有仪器量程固定，仪器改进后应具备多个量程的选择，以适应实际监测工作的需要。仪器量程应根据当地不同季节臭氧实际浓度水平确定，当臭氧浓度低于量程的 20% 时，应选择更低的量程。

5.8.2.2 校准步骤

参考《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》（HJ XX）最新版本附录 B 确定校准步骤：

- 1) 将零气通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值等于零。
- 2) 传递标准的出气口和化学发光法臭氧仪器连接，传递标准生成的浓度为量程 80% 的标准气体通入仪器，读数稳定后，调整臭氧仪器输出值与标准气体浓度值相等。

5.8.3 样品的测定

将样品空气通入仪器，记录臭氧浓度。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

参考 HJ 654-2013 附录 B 确定臭氧质量浓度的计算公式：

$$\rho = \frac{48}{22.4} \times C \quad (1)$$

式中： ρ ——臭氧质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；
 48——臭氧摩尔质量， g/mol ；
 22.4——臭氧的摩尔体积， L/mol ；
 C ——臭氧浓度， nmol/mol 。

5.9.2 结果表示

HJ 654-2013 附录 B 监测系统数据采集和处理中要求臭氧的小数位数为 1 位，《环境空气质量评价技术规范》(HJ 663-2013)表 3 中规定臭氧染物的浓度单位和保留小数位要求为整数位。六家实验室验证结果检出限范围为 $0.7 \text{ nmol}/\text{mol} \sim 1.0 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，本标准确定检出限为 $1 \text{ nmol}/\text{mol}$ 。因此规定：当测定结果小于 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留至整数位，当测定结果大于等于 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

5.10 实验室内方法性能指标

5.10.1 检出限

参考 HJ 654-2013 中 7.1 的规定，待仪器稳定后，通入零气，每 2 min 读取该时间段的平均值记为 1 个数据，共获取至少 25 个数据，按公式 (2) 计算所得数据的标准偏差 S_0 ，即为该仪器的零点噪声。

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中： S_0 ——仪器零点噪声， nmol/mol ；
 r_i ——第 i 次测量值， nmol/mol ；
 $\bar{r}$ ——测量值的平均值， nmol/mol ；
 n ——测量次数。

检出限按 $R=2S_0$ 计算，具体测定结果和检出限见表 8。

表8 实验室内测定结果和检出限

零气平行测定次数	测定值 (nmol/mol)
1	1
2	1
3	0
4	0
5	1
6	1

7	1
8	2
9	2
10	3
11	2
12	2
13	1
14	1
15	1
16	3
17	0
18	2
19	2
20	1
21	2
22	2
23	1
24	1
25	1
仪器零点噪声(S ₀)	0.8
检出限 (R)	2
测定下限 (4R)	8

5.10.2 精密度

根据《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)及专家意见确定本方法精密度验证的浓度,精密度实验样品气体浓度选择约 4 倍的检出限浓度 8 nmol/mol、GB 3095-2012 中规定的臭氧 1 小时平均浓度限值 160 µg/m³ (75 nmol/mol) 和 90%量程的浓度点 450 nmol/mol。参考 HJ 654-2013 中的相关规定来进行精密度的验证。

仪器稳定后,通入零气,读数稳定后分别将浓度为 8 nmol/mol、75 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的臭氧标准气体通入仪器,每 2 min 读取该时间段的平均值记为 1 个数据,共获取 6 组数据,按公式 (3) 计算精密度,测定结果见表 9。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中: S——标准偏差, nmol/mol;

r_i ——第 i 次测量值。nmol/mol;

$\bar{r}$ ——测量值的平均值, nmol/mol;

n——测量次数。

表9 实验室内精密度测定结果

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	8	75	451
2	8	75	449
3	8	74	455
4	8	75	448

5	8	75	457
6	7	75	451
平均值	7.8	74.8	451.8
标准偏差 S	0.41	0.41	3.49
相对标准偏差%	5.2	0.5	0.8

5.10.3 准确度

根据 GB 3095-2012 及专家意见确定本方法准确度验证的浓度。准确度实验样品气体浓度选择约 4 倍的检出限浓度 8 nmol/mol、GB 3095-2012 中规定的臭氧 1 小时平均浓度限值 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (75 nmol/mol) 和 90%量程的浓度点 450 nmol/mol。根据 HJ 168-2010 中 8.2.3 中的相关规定进行准确度的验证。

仪器稳定后，通入零气，读数稳定后分别将浓度为 8 nmol/mol、75 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的臭氧标准气体通入仪器，读数稳定后记录仪器响应值，然后通入零气，重复测定 6 次，按公式 (4) 计算相对误差，准确度测定结果见表 10。

$$RE_i = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (4)$$

式中： $\bar{x}_i$ ——第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的平均值，nmol/mol；

μ ——标准物质的浓度或含量，nmol/mol；

RE_i ——第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的相对误差，%。

表10 准确度测定结果

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	8	75	451
2	8	75	449
3	8	74	455
4	8	75	448
5	8	75	457
6	7	75	451
平均值($\bar{x}_i$)	7.8	74.8	451.8
相对误差 RE_i (%)	-2.5	-0.3	0.4

5.10.4 化学发光法和紫外光度法比对监测

HJ 590-2010 是 GB 3095-2012 推荐的自动分析方法，2010 年对其进行了重新修订，由于其准确性和对臭氧特异性被指定为主要的校准方法。按照 HJ 193-2013 的要求进行安装和调试仪器设备，地点为大连市星海三站子站，紫外光度法仪器使用 EC9810，编号：12-046；化学发光法仪器使用 K138，编号：125-1-05。

比对结果：化学发光法和紫外光度法相关系数 $r=0.93$ ，相对偏差为 1.1%，两种方法具有良好的一致性，测定结果见表 11。

表 11 化学发光法和紫外光度法比对测定结果

单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

监测时间 \ 仪器	K138 臭氧仪器	EC9810 臭氧仪器
2016—10—19 09:00	90	88
2016—10—19 10:00	100	104
2016—10—19 11:00	109	115
2016—10—19 12:00	118	127
2016—10—19 13:00	135	140
2016—10—19 14:00	159	145
2016—10—19 15:00	140	149
2016—10—19 16:00	164	159
2016—10—19 17:00	170	160
2016—10—19 18:00	164	151
2016—10—19 19:00	157	138
2016—10—19 20:00	138	128
平均值	137	134
相对标准偏差 (%)	1.1	
相关系数 (r)	0.93	
t 检验结果	$T_{0.05(11)}=1.796$, $ t =0.746 < 1.796 = T_{0.05(11)}$, 两种方法测定结果之间无显著差异。	

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 零点和量程的检查与校准

引用《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》(HJ XX) 最新版本附录 B 中相关规定。

5.11.1.1 向监测仪器通入零气, 待稳定后, 记录仪器响应值 ZD, 即零点漂移量。

5.11.1.2 向监测仪器通入满量程 80%浓度的标气 (标气浓度也可以根据不同地区、不同季节环境中污染物实际浓度水平来确定, 但应高于相应污染物小时浓度的最高值), 用公式 (5) 计算跨度漂移量。

$$SD(\%) = (S' - ZD - S) / S \times 100 \quad (5)$$

式中: SD——跨度漂移量, %;

S'——监测仪器不做零调节对该标气的响应值, nmol/mol;

ZD——零点漂移量, nmol/mol;

S——通入标气的浓度值, nmol/mol。

5.11.1.3 当监测仪器零点漂移超过调节控制限, 需要对仪器进行重新调零时, 调零后的跨度漂移计算公式可以简化为公式 (6)。

$$SD(\%) = (S' - S) / S \times 100 \quad (6)$$

式中: SD——跨度漂移量, %;

S'——监测仪器对标气的响应值, nmol/mol;

S——规定检查用标气的浓度值, nmol/mol。

5.11.1.4 当确认零气源和标气源（或动态校准仪）正常， $|ZD| \leq 10 \text{ nmol/mol}$ 时，不需对仪器进行零点校准； $10 \text{ nmol/mol} < |ZD| \leq 25 \text{ nmol/mol}$ 时，需对仪器进行检查并进行零点校准； $|ZD| > 25 \text{ nmol/mol}$ 时，数据无效，需对仪器进行维修并重新进行零点校准。

5.11.1.5 当确认零气源和标气源（或动态校准仪）正常， $|SD| \leq 5\%$ 时，不需对仪器进行量程校准； $5\% < |SD| \leq 10\%$ 时，需对仪器进行检查并进行量程校准； $|SD| > 10\%$ 时，数据无效，需对仪器进行维修并重新进行量程校准。

5.11.2 传递标准的校准

引用《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》（HJ XX）最新版本中 6.1.1 规定，传递标准的臭氧校准仪至少每年送至有资质的标准传递单位使用臭氧一级标准进行 1 次量值溯源。

5.11.3 线性检查

引用《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》（HJ XX）最新版本附录 B 中相关规定。

5.11.3.1 在确保气体动态校准仪经检验仪器性能完全符合要求的情况下，向监测仪器分别通入该仪器满量程 0%、10%、20%、40%、60% 和 80% 浓度的标气，待各点读数稳定后分别记录各点的响应值。

5.11.3.2 用最小二乘法绘制仪器校准曲线，最小二乘法计算公式见表 12。

5.11.3.3 校准曲线的检验指标应符合以下要求：相关系数（ r ） >0.999 ； $0.95 \leq$ 斜率（ a ） ≤ 1.05 ；截距（ b ） $\leq$ 满量程 $\pm 1\%$ 。若其中任何一项指标不满足要求，则需对监测仪器进行保养、检修、零跨校准后重新进行多点校准，直至检验指标符合要求。

表 12 最小二乘法计算公式（ $Y = aX + b$ ）

$\bar{X} = (\sum X) / n$	$r = aS_X / S_Y$
$\bar{Y} = (\sum Y) / n$	$S_Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}$
$a = \frac{\sum XY - (\sum X \sum Y) / n}{\sum X^2 - (\sum X)^2 / n}$	$S_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$
$b = \bar{Y} - a\bar{X}$	

式中： $\bar{X}$ 为变量 X 的平均值； $\bar{Y}$ 为 Y 变量的平均值； S_Y 为 Y 变量的标准偏差； S_X 为变量的 X 标准偏差； n 为测量次数； a 为斜率； b 为截距， r 为相关系数。

5.11.4 流量检查

流量检查引用《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》（HJ XX）最新版本中 6.2.1 规定，对于监测仪器的采样流量，至少每月进行 1 次检查，当流量误差超过±10%时，应及时进行校准。

5.11.5 仪器维护

5.11.5.1 参考英国标准《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（BS EN 14625:2012）中 6.3.4 规定，当更换新的采样系统部件和颗粒物滤膜时，为避免样品空气中臭氧浓度暂时降低，应使仪器以正常流量采集至少 30 分钟样品空气，进行饱和和吸附处理，期间产生的测定数据不作为有效数据。该处理过程也可在实验室内进行。

5.11.5.2 引用《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》（HJ XX）最新版本中 5.2.2 规定，颗粒物过滤膜一般情况下每 2 周更换 1 次，颗粒物浓度较高地区或浓度较高季节，应视颗粒物过滤膜实际污染情况加大更换频次。

5.11.5.3 引用《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》（HJ XX）最新版本中 5.2.2 规定，采样支管每半年至少清洁 1 次，必要时更换。

5.11.5.4 参考英国标准《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》（BS EN 14625:2012）中 6.3.2 规定，颗粒物过滤器每半年至少清洗一次。

5.11.5.5 根据仪器说明书要求及时更换其他耗材并进行例行维护。

5.12 注意事项

5.12.1 ISO 标准《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》(ISO 10313:1993(E))规定乙烯的爆炸下限为 27.5 L/m³，使用时应遵守标准安全防范措施，过量的乙烯应该排放到室外，必要时采用化学方法去除，特别是站点同时测量碳氢化合物时。

5.12.2 若使用进口仪器，当选择仪器的输出结果为质量浓度时，应注意仪器对标况的定义，与中国标况不一致时应对结果进行换算。

6. 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证单位和人员

由于自动监测子站已遍布全国各地，所以选择典型子站进行方法验证。方法验证单位应该选择有资质的实验室，实验室人员应具有仪器的使用和维护经验。

6.1.2 验证的样品

精密度和准确度的验证样品为同浓度的标准气体，浓度分别为 8 nmol/mol、75 nmol/mol、450 nmol/mol，样品由各单位通过气体动态校准仪稀释获得。

6.1.3 方法检出限、测定下限、精密度准确度测试

各实验室按照 5.10 的内容进行方法检出限、测定下限、精密度准确度测试。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备试验用品，与验证单位确定验证时间。参加验证的操作人员均熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。六家验证实验室依据 6.1 验证方案进行检出限、精密度和准确度验证实验。

《方法验证报告》见附件。

6.3 方法验证结论

六家实验室对方法的检出限进行了验证，六家实验室验证结果检出限范围为 0.7 nmol/mol~1.0 nmol/mol，HJ 663 表 3 中规定臭氧染物的浓度单位和保留小数位要求为整数位，最高检出限为 1 nmol/mol。因本实验室内方法检出限为 2 nmol/mol，也满足 HJ 654-2013 规定的仪器检出限小于等于 2 nmol/mol 的要求，因此将本方法的仪器检出限确定为 2 nmol/mol，HJ 168-2010 规定以 4 倍检出限作为测定下限，测定上限 8 nmol/mol。

六家实验室对浓度为 8 nmol/mol、75 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的臭氧标准气体进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准分别为 5.5%~10%、0.7%~1.4% 和 0.1%~0.2%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、1.9% 和 1.9%；重复性限为 2 nmol/mol、3 nmol/mol 和 2 nmol/mol；再现性限为 3 nmol/mol、8 nmol/mol 和 16 nmol/mol。

六家实验室对浓度为 8 nmol/mol、75 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的臭氧标准气体进行了 6 次重复测定，相对误差分别为 -10%~16%、-1.7%~2.7% 和 -1.8%~1.4%；相对误差最终值为 1.5%±21%、0.4%±3.8% 和 0.4%±2.6%。

本方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

7. 与开题报告的差异说明

本标准原标题为《环境空气 NO₂、O₃的测定 化学发光法》，在 2011 年 9 月标准开题论证会上将名称改为《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》。

8. 参考文献

- [1] 朱根逸编著，1986，环境质量标准总论，北京，中国标准出版社，130.
- [2] HJ 168-2010，环境监测分析方法标准制修订技术导则 [S] .
- [3] ISO 10313:1993(E) Ambient air—Determination of the mass concentration of ozone—Chemiluminescence method [S] .
- [4] HJ 654-2013，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 [S] .
- [5] GB 3095-2012，环境空气质量标准 [S] .
- [6] GB/T 18883-2002，室内空气质量标准 [S] .
- [7] HJ/T 332-2006，食用农产品产地环境质量评价标准 [S] .
- [8] HJ 193-2013，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 [S] .
- [9] JJF 1001-2011，通用计量名词与定义 [S] .
- [10] HJ 590-2010，环境空气 臭氧的测定 紫外光度法 [S] .
- [11] HJ 663-2013，环境空气质量评价技术规范 [S] .
- [12] BS EN 14625:2012，Ambient air - Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry [S] .

方法验证报告

方法名称：环境空气 臭氧的测定 化学发光法

项目主编单位：大连市环境监测中心

验证单位：沈阳市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、
青岛市环境监测中心站、广州市环境监测中心站、铁岭市环境
保护监测站、哈尔滨市环境监测中心站

项目负责人及职称：姜峰 工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街 58 号 电话：13664268428

报告编写人及职称：姜峰 工程师

报告日期：2017 年 1 月 24 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》组织六家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为抚顺市环境监测中心站，实验室 2 为沈阳市环境监测中心站，实验室 3 为青岛市环境监测中心站，实验室 4 为广州市环境监测中心站，实验室 5 为哈尔滨市环境监测中心站，实验室 6 为铁岭市环境保护监测站。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1~附表 2 为《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》验证实验室基本情况。

附表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年限	所在单位名称
赵永波	男	32	工程师	热能与动力工程	8 年	铁岭市环境保护监测站
闫家鹏	男	44	高级工程师	环境工程	21 年	抚顺市环境监测中心站
李雷	男	36	高级工程师	环境工程	13 年	哈尔滨市环境监测中心站
梁永健	男	32	高级工程师	测控技术与仪器	10 年	广州市环境监测中心站
方渊	男	33	工程师	环境工程	11 年	青岛市环境监测中心站
杜毅明	男	35	工程师	大气科学	12 年	沈阳市环境监测中心

附表 2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	方法验证单位名称
臭氧仪器	K138	100-2-04	良好	铁岭市环境保护监测站
零气发生器	赛默飞 Model111-D2R	CM12360052	良好	
多气体动态校准仪	赛默飞 49i-PS-BNABB	0934539208	良好	
臭氧仪器	K138	182-3-06	良好	抚顺市环境监测中心站
零气发生器	赛默飞 Model111-D2R	CM12360052	良好	
多气体动态校准仪	赛默飞 49i-PS-BNABB	0934539208	良好	
臭氧仪器	K138	125-1-05	良好	哈尔滨市环境监测中心 站
零气发生器	赛默飞 Model111-D2R	4786	良好	
多气体动态校准仪	赛默飞 49i-PS-BNABB	1264	良好	
臭氧仪器	K138	125-1-05	良好	广州市环境监测中心站
零气发生器	赛默飞 111	73593	良好	

多气体动态校准仪	赛默飞 49cps	73566	良好	青岛市环境监测中心站
臭氧仪器	K138	125-1-05	良好	
零气发生器	APIModel701	4786	良好	
多气体动态校准仪	APIModel700E	1264	良好	
多气体动态校准仪	2010	12100613	良好	
臭氧仪器	K138	163-2-06	良好	沈阳市环境监测中心站
零气发生器	赛默飞 Model111-D2R	CM12360052	良好	
多气体动态校准仪	赛默飞 49i-PS-BNABB	0934539208	良好	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表3 化学发光法检出限、测定下限测试数据表

单位: nmol/mol

平行样品编号		实验室号					
		1	2	3	4	5	6
测定值	1	0	1	0	0	0	0
	2	0	1	0	0	0	0
	3	0	1	1	1	1	1
	4	0	1	0	0	0	0
	5	0	2	0	0	0	0
	6	0	1	1	1	1	1
	7	0	1	0	0	0	0
	8	0	2	0	0	0	0
	9	0	1	0	0	0	0
	10	1	1	1	1	1	1
	11	1	1	1	1	1	1
	12	1	1	1	0	0	1
	13	1	1	1	1	1	1
	14	1	1	1	0	0	1
	15	1	1	1	0	0	1
	16	1	1	1	0	0	1
	17	1	1	1	0	0	1
	18	0	2	0	0	0	0
	19	1	1	1	0	0	1
	20	1	1	0	0	0	1
	21	1	1	0	0	0	1
	22	1	2	1	0	0	1
	23	1	1	1	0	0	1
	24	1	1	1	0	0	1
	25	1	1	1	0	0	1
仪器零点噪声(S_0)		0.5	0.5	0.37	0.5	0.4	0.4
检出限(R)		1	1	1	1	1	1
测定下限 ($4R$)		4	4	4	4	4	4

结论: 六家实验室验证结果表明: 方法检出限均为 1 nmol/mol; 测定下限均为 4 nmol/mol。

1.3 方法的精密度测试数据

附表 4 化学发光法精密度测试数据

验证单位：抚顺市环境监测中心站

测试日期：2016 年 10 月 26 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	7	76	456
2	7	76	456
3	7	76	456
4	7	77	456
5	8	77	454
6	8	76	454
标准偏差 (S_0)	0.52	0.52	1.03
平均值	7.3	76.3	455.3
相对标准偏差 (%)	7.1	0.7	0.2

附表 5 化学发光法精密度测试数据

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2016 年 10 月 25 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	8	77	456
2	8	77	454
3	9	77	454
4	9	75	454
5	9	75	454
6	9	76	454
标准偏差 (S_0)	0.52	0.98	0.82
平均值	8.7	76.2	454.3
相对标准偏差 (%)	6.0	1.3	0.2

附表 6 化学发光法精密度测试数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2016 年 11 月 16 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	7	74	441
2	8	74	442
3	7	74	441
4	8	73	443
5	8	73	442
6	8	74	441
标准偏差 (S_0)	0.51	0.52	0.82
平均值	7.7	73.7	441.7
相对标准偏差 (%)	6.7	0.7	0.2

附表 7 化学发光法精密度测试数据

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2016 年 11 月 22 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	8	74	454
2	9	74	453
3	9	74	453
4	9	76	454
5	8	76	453
6	8	74	454
标准偏差 (S_0)	0.55	1.03	0.55

平均值	8.5	74.7	453.5
相对标准偏差 (%)	6.4	1.4	0.1

附表 8 化学发光法精密度测试数据

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

测试日期：2016 年 11 月 29 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	9	77	456
2	10	76	457
3	9	78	456
4	9	77	456
5	10	77	457
6	9	77	457
标准偏差 (S_0)	0.52	0.63	0.55
平均值	9.3	77	456.5
相对标准偏差 (%)	5.5	0.8	0.1

附表 9 化学发光法精密度测试数据

验证单位：铁岭市环境保护监测站

测试日期：2016 年 10 月 27 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	8	74	447
2	7	74	447
3	7	74	448
4	7	73	448
5	8	72	448
6	6	73	447
标准偏差 (S_0)	0.75	0.82	0.55
平均值	7.2	73.3	447.5
相对标准偏差 (%)	10.5	1.1	0.1

表 10 精密度测试数据汇总表

单位：nmol/mol

实验 室号	8			75			450		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD(%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD(%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD(%)
1	7.3	0.52	7.1	76.3	0.52	0.7	455.3	1.03	0.2
2	8.7	0.52	6.0	76.2	0.98	1.3	454.3	0.82	0.2
3	7.7	0.51	6.7	73.7	0.52	0.7	441.7	0.82	0.2
4	8.5	0.55	6.4	74.7	1.03	1.4	453.5	0.55	0.1
5	9.3	0.52	5.5	77	0.63	0.8	456.5	0.55	0.1
6	7.2	0.75	10.5	73.7	0.82	1.1	447.5	0.55	0.1
$\bar{x}$	8.1			75.3			451.5		
S /	0.84			1.43			5.72		
RSD/ (%)	10.1			1.9			1.9		
重复性 限 (r)	2			3			2		

再现性 限 (R)	3	8	16
--------------	---	---	----

结论：六家实验室对浓度为 8 nmol/mol、75 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的臭氧标准气体进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准分别为 5.5%~10%、0.7%~1.4%和 0.1%~0.2%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、1.9%和 1.9%；重复性限为 2 nmol/mol、3 nmol/mol 和 2 nmol/mol；再现性限为 3 nmol/mol、8 nmol/mol 和 16 nmol/mol。

六家实验室对浓度为 8 nmol/mol、75 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的臭氧标准气体进行了 6 次重复测定，相对误差分别为-10%~16%、-1.7%~2.7%和-1.8%~1.4%；相对误差最终值为 1.5%±21%、0.4%±3.8%和 0.4%±2.6%。

1.4 方法的准确度测试数据

附表 11 化学发光法准确度测试数据

验证单位：抚顺市环境监测中心站

测试日期：2016 年 10 月 26 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	7	76	456
2	7	76	456
3	7	76	456
4	7	77	456
5	8	77	454
6	8	76	454
均值	7.3	76.3	455.3
相对误差 (%)	-8.8	1.7	1.2

附表 12 化学发光法准确度测试数据

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2016 年 10 月 25 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	8	77	456
2	8	77	454
3	9	77	454
4	9	75	454
5	9	75	454
6	9	76	454
均值	8.7	76.2	454.3
相对误差 (%)	8.8	1.6	1.0

附表 13 化学发光法准确度测试数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2016 年 11 月 16 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	7	74	441
2	8	74	442
3	7	74	441
4	8	73	443
5	8	73	442
6	8	74	441

均值	7.7	73.7	441.7
相对误差 (%)	-3.8	-1.7	-1.8

附表 14 化学发光法准确度测试数据

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2016 年 11 月 22 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	8	74	454
2	9	74	453
3	9	74	453
4	9	76	454
5	8	76	453
6	8	74	454
均值	8.5	74.7	453.5
相对误差 (%)	6.3	-0.4	0.8

附表 15 化学发光法准确度测试数据

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

测试日期：2016 年 11 月 29 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	9	77	456
2	10	76	457
3	9	78	456
4	9	77	456
5	10	77	457
6	9	77	457
均值	9.3	77	456.5
相对误差 (%)	16.3	2.7	1.4

附表 16 化学发光法准确度测试数据

验证单位：铁岭市环境保护监测站

测试日期：2016 年 10 月 27 日

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	8	75	450
1	8	74	447
2	7	74	447
3	7	74	448
4	7	73	448
5	8	72	448
6	6	73	447
均值	7.2	73.3	447.5
相对误差 (%)	-10	-2.3	-0.6

表 17 准确度测试数据汇总表

单位：nmol/mol

实验 室号	8		75		450	
	$\bar{x}_i$	RE_i (%)	$\bar{x}_i$	RE_i (%)	$\bar{x}_i$	RE_i (%)
1	7.3	-8.8	76.3	1.7	455.3	1.2
2	8.7	8.8	76.2	1.6	454.3	1.0
3	7.7	-3.8	73.7	-1.7	441.7	-1.8
4	8.5	6.3	74.7	-0.4	453.5	0.8
5	9.3	16.3	77	2.7	456.5	1.4

6	7.2	-10	73.7	-1.7	447.5	-0.6
$\overline{RE}$ (%)	1.5		0.4		0.4	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	10.6		1.9		1.3	
相对误差最终值	1.5%±21.2%		0.4%±3.8%		0.4%±2.6%	

结论：六家实验室对浓度为 8 nmol/mol、75 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的臭氧标准气体进行了 6 次重复测定，相对误差分别为-10%~16%、-1.7%~2.7%和-1.8%~1.4%；相对误差最终值为 1.5%±21%、0.4 %±3.8%和 0.4%±2.6%。

2 方法验证结论

六家实验室对方法的检出限进行了验证，《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》最高检出限为1 nmol/mol，因此将本方法检出限确定为1 nmol/mol，测定上限4 nmol/mol。

六家实验室对浓度为 8 nmol/mol、75 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的臭氧标准气体进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准分别为 5.5%~10%、0.7 %~1.4%和 0.1%~0.2%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、1.9%和 1.9%；重复性限为 2 nmol/mol、3 nmol/mol 和 2 nmol/mol；再现性限为 3 nmol/mol、8 nmol/mol 和 16 nmol/mol。

六家实验室对浓度为 8 nmol/mol、75 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的臭氧标准气体进行了 6 次重复测定，相对误差分别为-10%~16%、-1.7%~2.7%和-1.8%~1.4%；相对误差最终值为 1.5%±21%、0.4 %±3.8%和 0.4%±2.6%。

方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。