

# 团 体 标 准

T/GDSES XXXXX

## 环境空气 净臭氧生成速率的测定 双反应腔技术法

Determination of net photochemical ozone production rate  
in ambient air via dual-channel reaction chamber  
technique

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施



## 目 次

前言 .....	III
引言 .....	V
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 方法原理 .....	1
5 试剂和材料 .....	2
6 仪器和设备 .....	2
7 自动检测标准 .....	4
附录 A （规范性） 净臭氧生成速率检测仪必测目标物 .....	7



## 前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规则起草。

本文件由暨南大学提出。

本文件由广东省环境科学学会归口。

本文件起草单位：暨南大学，复旦大学，上海理工大学，杭州谱育科技发展有限公司、上海大学、郑州大学、河南省监测中心大气室、香港科技大学、澳门科技大学。

本文件主要起草人：邵敏、周俊、刘盈智、王珊珊、楼晟荣、陈晖、张瑞芹、袁斌、郑瑶、李晓、李景、黄山、顾达萨、游燕。

本文件首次制定。



## 引 言

为贯彻落实《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》，改善环境质量，保障人体健康，规范臭氧生成速率检测方法，促进臭氧防治技术进步，制定本文件。

本文件的发布机构提请注意，声明符合本文件时，可能涉及到第4条原理与第5条系统组成相关的专利的使用。

本文件的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

该专利持有人已向本文件的发布机构承诺，他愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下，就专利授权许可进行谈判。该专利持有人的声明已在本文件的发布机构备案。相关信息可以通过以下联系方式获得：

专利持有人姓名：周俊;吴艳峰;袁斌;邵敏;覃广志;郝怡忻。

地址：广东省广州市番禺区兴业大道东855号，暨南大学南校区环境与气候学院祈福楼B1栋3084室。请注意除上述专利外，本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。





# 环境空气 净臭氧生成速率的测定 双反应腔技术法

## 1 范围

本文件规定了双反应腔技术法测定臭氧生成速率的方法原理、仪器和设备要求、试剂和材料、重要辅助仪器测量数据质量控制与质量保证要求以及评价方法等。

本文件适用于多种典型环境条件下（如城市、乡村、工业区等）环境空气臭氧生成速率的测量。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ 1318 区域环境空气臭氧自动监测质量评估技术要求

HJ 1099 环境空气臭氧监测一级校准技术规范

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**净臭氧生成速率检测仪** net photochemical ozone production rate monitor (npopr)

一种基于双反应腔技术的检测环境空气臭氧生成速率的系统，能够实时检测和计算净臭氧生成速率，命名为净臭氧生成速率检测仪。

### 3.2

**净臭氧生成速率** net photochemical ozone production rate ( $p(o_3)_{net}$ )

单位时间内的净臭氧生成量（臭氧生成量-臭氧消耗量）。

### 3.3

**平均停留时间** average residence time

样品气体从进入石英反应腔室到离开腔室的时间（ $\tau$ ）单位为s或者h。

## 4 方法原理

如图1所示，本方法通过辅助泵和自动电路控制系统采集空气样品进入反应腔和参照腔，测量有无光化学反应时环境大气在反应腔和参照腔中的 $O_x$  ( $O_3+NO_2$ ) 量，检测仪必测目标物应符合附录A的规定。每隔2 min控制反应腔与参考腔中的气体交替流入NO反应管，利用NO滴定技术将样品中的 $O_3$ 与NO进行完全反应转化为 $NO_2$ ，再引入高精度 $NO_2$ 检测仪。高精度 $NO_2$ 检测到的 $NO_2$ ，包括环境中固有的 $NO_2$ 和在NO反应管中从 $O_3$ 转化而来的 $NO_2$ ，结合气体在腔内的平均停留时间  $\tau$ ，可计算得到单位时间内净臭氧生成量 ( $P(O_3)_{net}$ )。

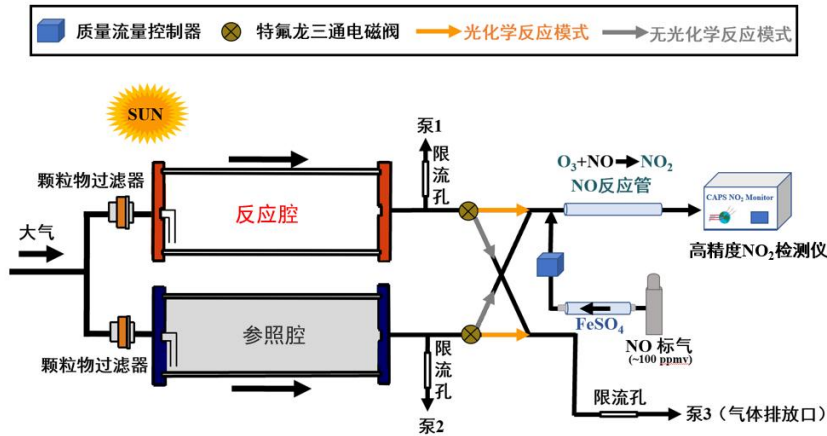


图 1 净臭氧生成速率检测仪 (npopr) 原理示意图

## 5 试剂和材料

- 5.1 一氧化氮标准气体：浓度不低于 100  $\mu\text{mol/mol}$ ，购买有证标准气体或在有资质单位定制合适的混合标准气体。
- 5.2 七水合硫酸亚铁，浓度 95%~98%（质量分数），分析纯。
- 5.3 聚四氟乙烯（PTFE）滤膜，孔径 $\leq 2\ \mu\text{m}$ ，直径 46.2 mm。

## 6 仪器和设备

### 6.1 净臭氧生成速率检测仪安装要求

- 6.1.1 净臭氧生成速率检测仪检测系统由采样部分（室外部分）、检测部分（室内部分）和数据采集部分组成。实验室长度、宽度和高度均应满足仪器的安装要求。
- 6.1.2 反应腔与参考腔须置于室外露天环境中，并保证白天时段日照充足且周围无遮挡。其中室外安装空间面积不应小于  $1.2\ \text{m} \times 1.2\ \text{m} \times 1.0\ \text{m}$ ，室内安装空间面积不小于  $1\ \text{m} \times 1\ \text{m} \times 1.5\ \text{m}$ 。
- 6.1.3 仪器自动采样控制系统、数据收集控制系统和高精度  $\text{NO}_2$  检测仪置于室内，双反应腔至于室外无遮挡。
- 6.1.4 采样过程中应考虑风速的影响，取样口的朝向应避免直面主导风向，以减少风速对采样的影响。
- 6.1.5 取样口应安装防雨罩，防止雨水进入采样系统，离地面至少 0.5 m，以避免地面粉尘的干扰。
- 6.1.6 室内相关设施固定在分层支架，室外双反应腔固定在不锈钢铁架上并避免安全隐患。

### 6.2 重要辅助设施

- 6.2.1 臭氧检测仪：时间分辨率 $\leq 1\ \text{min}$ ，实时测量环境大气中  $\text{O}_3$  浓度。
- 6.2.2  $\text{NO}_2$  检测仪：时间分辨率 $\leq 1\ \text{min}$ ，实时测量环境大气中  $\text{NO}_2$  浓度。

### 6.3 仪器校准与标定

#### 6.3.1 手动基线-Take baseline

使用仪器软件基线窗口下的Take baseline命令激活基线测量。测量将在下一个采样周期开始时开始。

#### 6.3.2 自动基线-Enable Auto baseline

系统正常运行中可配置自动基线，每次仪器接电时必须设置走零间隔，宜设置间隔30 min。

#### 6.3.3 高精度 $\text{NO}_2$ 检测仪校准前要求

- a) 仪器启动后等待>10 min, 以达到操作温度。  
b) 宜在初始校准之前用NO<sub>2</sub>/空气混合物通入仪器30 min以上, 流量范围宜选择50 nmol/mol ~ 80 nmol/mol。

#### 6.3.4 高精度 NO<sub>2</sub>检测仪标准曲线

仪器正常工作状态下, 从低到高依次通入0、20、40、80、120、160 nmol/mol 的NO<sub>2</sub>标准气体, 建立强制过零的标准曲线, 每个浓度点测量次数应不少于3次, 计算平均值。以NO<sub>2</sub>标准气体浓度为横坐标, 高精度NO<sub>2</sub>检测仪测量浓度为纵坐标, 通过最小二乘法绘制标准曲线, 并计算的标准曲线相关系数。

#### 6.3.5 反应腔和参照腔壁损失标定

将 0-200 nmol/mol 的 O<sub>3</sub> 或 NO<sub>2</sub> 气流注入反应腔和参照腔, 依据 区域环境空气臭氧自动监测质量评估技术要求 (HJ 1318) 和环境空气臭氧监测一级校准技术规范 (HJ 1099) 分别测量双腔入口和出口处的 O<sub>3</sub> 或 NO<sub>2</sub> 浓度, 可由下式计算 O<sub>3</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的壁损失:

$$O_3 \text{ loss} = \left(1 - \frac{[O_3]_{\text{out}}}{[O_3]_{\text{in}}}\right) \times 100 \% \quad (1)$$

$$NO_2 \text{ loss} = \left(1 - \frac{[NO_2]_{\text{out}}}{[NO_2]_{\text{in}}}\right) \times 100 \% \quad (2)$$

式中,

- O<sub>3</sub> loss ——反应腔或参照腔中的O<sub>3</sub>壁损失;  
NO<sub>2</sub> loss ——反应腔或参照腔中的NO<sub>2</sub>壁损失;  
[O<sub>3</sub>]<sub>out</sub> ——反应腔或参照腔出口处输出的O<sub>3</sub>浓度;  
[NO<sub>2</sub>]<sub>out</sub> ——反应腔或参照腔出口处输出的NO<sub>2</sub>浓度;  
[O<sub>3</sub>]<sub>in</sub> ——反应腔或参照腔入口处注入的O<sub>3</sub>浓度;  
[NO<sub>2</sub>]<sub>in</sub> ——反应腔或参照腔入口处注入的O<sub>3</sub>浓度。

#### 6.3.6 反应腔和参照腔光摄取标定

将通入反应腔和参照腔的 O<sub>3</sub> 和 NO<sub>2</sub> 浓度设定为其所在环境大气中的最大浓度, 测量获得 O<sub>3</sub> 的浓度, O<sub>3</sub> 的光增强摄取系数 (γ) 使用以下公式计算得出:

$$\gamma = \frac{d[O_3] \times D}{\omega \times [O_3] \times \tau} \quad (3)$$

其中,

$$\omega = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (4)$$

式中,

- d[O<sub>3</sub>] ——反应腔和参照腔入口和出口处的O<sub>3</sub>浓度之差;  
D ——双腔的直径;  
ω ——O<sub>3</sub>分子的平均速度;  
[O<sub>3</sub>] ——反应腔和参照腔入口处注入的O<sub>3</sub>浓度;  
τ ——气体在反应腔和参照腔的平均停留时间;  
R ——8.314;  
T ——温度 (K);  
M ——摩尔质量 (Kg/mol)。

### 6.4 样品采集单元

- 6.4.1 采样管路应在满足采样需求后尽量短, 以减少对目标化合物的吸附。  
6.4.2 应选用不与被监测污染物发生化学反应和不释放干扰物质的材料, 一般选取特氟龙材料作为采样管路和接头,  
6.4.3 采样总管最前部应加装滤膜 (5.3) 去除颗粒物。

6.4.4 采样管路应做避光及保温处理，避免采样管路内发生光化学反应或内壁结露。

6.5 样品检测单元

检测单元性能参数:检测单元 NO<sub>2</sub>检测仪时间分辨率为 1 s,反应腔和参照腔交替切换时间为 1-2 min,因此,计算所得臭氧生成速率时间分辨率为 2-4 min。

6.6 仪器性能指标 (见表 1)

表 1 性能指标

序号	技术参数	参数说明
1	方法量程	仪器能够准确测量的最小值和最大值之间的范围 (1~31000 (nmol/mol) · h <sup>-1</sup> )
2	采样周期	连续采样之间的时间间隔 (4 min)
3	采样流速	单位时间内通过采样仪器的气体流量 (1.3~5 L/min)
4	平均停留时间	气体在石英管制反应腔内停留的平均时间 (0.06~0.34 h)
5	检测限	仪器在不同流速下能够可靠检测到的最低值 (0.07~2.3 (nmol/mol) · h <sup>-1</sup> )
6	壁损失	样品气体与石英管反应腔内壁相互作用而产生的损失 (~4 %)
7	光摄取损失	样品气体在石英管制反应腔内发生光化学反应而产生的损失 (~0-15 %)
8	测量误差	仪器示值与标准参考值之间的差值,主要由环境辐射强度和 O <sub>x</sub> 浓度决定,一般环境条件下,测量误差平均值约为 5%

6.6.1 净臭氧生成速率检测仪初始设置

6.6.2 采样周期设置范围: 4 min~10 min, 取整数值;

6.6.3 机上时间标记: 北京时间;

6.6.4 数据分隔符: 逗号。

6.7 数据采集和传输单元

6.7.1 使用电磁阀及其控制软件, 实时控制切换检测双反应腔内样品空气 (宜设置为 2 min)。

6.7.2 对检测数据实时采集、存储、输出 (可选择数据分辨率单位为 s 或 min)。

6.8 仪器测量可行性

6.8.1 测量性能稳定, 携带方便、O<sub>x</sub> 壁损失较低;

6.8.2 时间分辨率高, 可达 4 min (采样为 2 min 切一次阀, 4 min 为一次循环);

6.8.3 测量误差小, 准确度高, 检测限高, 可灵活应用于不同环境条件下的外场观测。

7 自动检测标准

7.1 仪器日常运维

7.1.1 按照仪器说明书对监测仪器进行必要维护, 并按规定的频次更换设备各耗材与备件。

7.1.2 NO 标气用完前及时更换, 对 NO 进行还原的七水合硫酸亚铁变色时更新, 进样口滤膜应每周更换一次。

7.1.3 每次维护或者耗材备件更换均需形成记录或报告。

## 7.2 样品的采集步骤

7.2.1 环境空气经过滤膜（5.3）滤除颗粒物后，分流至阳光正常透过的反应腔和覆盖有紫外线阻挡膜的参照腔。

7.2.2 切换单元将两腔室气体交替送入  $O_3$ - $NO_2$  转换单元，将  $O_3$  定量转化为  $NO_2$ ，并利用高精度  $NO_2$  检测仪测量两路气流的  $O_x$  浓度差。

7.2.3 根据该浓度差与平均停留时间，计算出实时净臭氧生成速率。

## 7.3 数据处理

### 7.3.1 标准曲线校正

利用 6.3.4 中获得的标准曲线对测得的数据进行校正，再进行下一步数据分析。

### 7.3.2 净臭氧生成速率计算

$$P(O_3)_{net} = P(O_x) = \frac{\Delta O_x}{\tau} = \frac{[O_x]_{\text{反应腔}} - [O_x]_{\text{参照腔}}}{\tau}$$

式中：

$O_x$ ——表示为  $[O_x]_{\text{反应腔}}$  和  $[O_x]_{\text{参照腔}}$

$\tau$ ——气体在反应腔中的平均停留时间，实验前平行测量 3 次，取其平均值应用于  $P(O_3)_{net}$  计算。

### 7.3.3 $P(O_3)_{net}$ 测量误差的评估

$$P(O_3)_{neterror} = \frac{\sqrt{(O_x)_{rea\_error}^2 + (O_x)_{rea\_CAPS\_error}^2 + (O_x)_{ref\_error}^2 + (O_x)_{ref\_CAPS\_error}^2}}{\tau}$$

式中：

$(O_x)_{rea\_error}$  和  $(O_x)_{ref\_error}$ ——检测仪测量反应腔和参照腔中  $O_x$  时的系统误差。

$(O_x)_{rea\_error}$  和  $(O_x)_{ref\_error}$ ——测量所得反应腔和参照腔中  $O_x$  的浓度误差。

$(O_x)_{rea\_CAPS\_error}$  和  $(O_x)_{ref\_CAPS\_error}$ ——高精度  $NO_2$  检测仪对反应腔和参照腔中  $O_x$  的测量偏差，由低于环境最大浓度得  $NO_2$  浓度区间的标定曲线的 68.3% 的置信区间得到。

$\tau$ ——环境气体在反应腔中的平均停留时间。

## 7.4 检测前质量控制

7.4.1 气密性检查：确保整个检测系统无漏气，双反应腔前后流速变化应  $\leq \pm 1\%$ ，以确保数据的准确性；

7.4.2 系统重新启动后，应进行仪器标定及绘制新的标准曲线，并对仪器各参数进行核查（如各辅助泵的流速、高精度  $NO_2$  的流速、测量温度）。

## 7.5 仪器运行时质量控制

7.5.1 应确保整个检测系统状态稳定后再开始检测，检测期间出现气密性问题、仪器参数异常、状态报警或任何影响检测准确性的故障时应停止检测工作。

7.5.2 实时监测并记录流速数据，保证反应腔和参照腔中的进样流速一致，误差不得大于  $\pm 1\%$ 。

7.5.3 实时监测并记录双反应腔内的温度与湿度数据，两管温度差异应控制在  $\pm 2^\circ C$  以内，相对湿度差异应小于  $\pm 5\% RH$ 。

7.5.4  $NO$  反应管的引入流速应低于总进样流速的 0.1%，确保反应体系浓度代表性。

7.5.5 高精度  $NO_2$  分析仪的测量误差应控制在  $\pm 2\%$  以内（相对于标准参考值），其检测限应优于 0.5 nmol/mol，并具备实时零点与跨度校准功能。每次运行前后应进行校准检查，确保数据准确性。

## 7.6 其他质量控制内容：

7.6.1 石英腔内气体应为层流。仪器安装及每次腔体维护后，通过计算管内气体的雷诺数进行验证，确保其雷诺数不大于 2000，以保证流场稳定。

7.6.2 NO 反应管内  $O_3$  的转化率应不小于 99%。

7.6.3 平均停留时间误差不大于  $\pm 2\%$ （相对于标准参考值）。

#### 7.7 标准物质要求

应使用为有证标准气体或有资质单位生产的标准气体。

#### 7.8 稀释配气装置要求

评价使用标准气体时应注意减压阀及质量流量控制器的输出状态，使用标准压力和标准温度计换算成同等状态进行核查和校准。

附 录 A  
(规范性)  
净臭氧生成速率检测仪必测目标物

本附录规定了净臭氧生成速率检测仪开展环境空气净臭氧生成速率测定时的必测目标物清单,为仪器配置、性能核查及质量控制提供依据。

表 A.1 净臭氧生成速率检测仪必测目标物

序号	气体名称	摩尔质量 (g/mol)	CAS号
1	臭氧 (O <sub>3</sub> )	48	10028-15-6
2	二氧化氮 (NO <sub>2</sub> )	46	10102-44-0