

《环境空气 净臭氧生成速率的测定 双反应腔技术法》（征求意见稿）

编制说明

《环境空气 净臭氧生成速率的测定 双反应腔技术法》

编制组

二〇二六年四月

项目名称：环境空气 净臭氧生成速率的测定 双反应腔技术法

项目统一编号：

承担单位：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。。

目 录

1 任务来源，起草单位，主要起草人

1.1 任务来源

1.2 起草单位

1.3 主要起草人

2 标准制定的必要性与意义

2.1 臭氧的危害与来源

2.2 相关环保工作及环保标准的需要

2.3 现行污染物分析方法实施情况和存在问题

2.4 国内外相关技术/研究现状

3 主要工作过程

4 标准制订的原则和依据

4.1 标准制订的基本原则

4.2 标准制订的依据

5 标准内容简介（主要条款的说明，主要技术指标、参数、实验验证的论述）

5.1 文件内容框架

5.2 适用范围

5.3 规范性引用文件

5.4 术语和定义

5.5 方法原理

6 重大意见分歧的处理依据和结果

7 与国内外同类标准水平的对比情况

《环境空气 净臭氧生成速率的测定 双反应腔技术法》 编制说明

1 任务来源，起草单位，主要起草人

1.1 任务来源

为深入贯彻落实《“十四五”生态环境监测规划》、《减污降碳协同增效实施方案》对“臭氧生成机理与来源解析”提出的精细化、定量化要求，近年来，我们在京津冀、长三角、珠三角等典型臭氧超标区域进行了大量臭氧污染成因研究，但是传统方法存在以下尚未解决的问题会影响现阶段臭氧污染精准防控：

1) 模型模拟所使用的大气化学机理对一些光化学反应过程认识不足（如含氧挥发性有机物的光解、挥发性有机物的活性缺失等），进而造成对净臭氧生成速率和臭氧生成敏感性评估的偏差；2) 缺乏相应的观测手段，无法对目前尚未考虑或不明确的光化学反应过程进行验证和评估。目前国内外已经出现净臭氧生成速率的直接测量方法，并应用于我国不同地区进行大气臭氧成因研究，但是各单位所使用的净臭氧生成速率检测仪操作规范不同、测量准确度不同等导致测量结果存在一定的不确定性。我们基于这些研究现状需求，形成本标准草案，用于规范科研、业务化监测及第三方检测机构开展净臭氧生成速率直接测量活动，为排放清单校验、模型机制改进和臭氧污染精准治理提供统一、可靠的技术依据。

1.2 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。

1.3 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。

2 标准制定的必要性与意义

2.1 臭氧的危害与来源

对流层臭氧作为一种强氧化剂，在大气氧化过程中起着重要作用，其不仅是重要的温室气体之一，而且会影响植物的生长发育，甚至会危害人体呼吸系

统，诱发和加重各种呼吸道疾病。对流层臭氧的光化学生成是造成对流层臭氧污染的主要原因。臭氧没有一次排放源，均来自氮氧化物（NO 和 NO₂）和挥发性有机化合物（VOCs）在光照的条件下的二次生成。精确量化臭氧的二次生产量，理清臭氧生成的来源和消耗，成为从源头消减前体物的关键。

2.2 相关环保工作及环保标准的需要

2012 年国家颁布了环境空气质量标准（GB3095—2012），对臭氧使用 8 小时滑动平均值的估算方法，一级质量标准为每日的最大八小时滑动平均值不超过 100 $\mu\text{g m}^3$ ，二级质量标准为不超过 160 $\mu\text{g m}^3$ 。为了达到相应的标准要求，我们需要坚持协同减排、源头防控，聚焦臭氧前体物 VOCs 和氮氧化物，加快推进含 VOCs 原辅材料源头替代，实施清洁能源替代，强化石化、化工、工业涂装、包装印刷等重点行业及油品储运销 VOCs 深度治理，加大锅炉、炉窑、移动源氮氧化物减排力度。然而，传统的监测技术与方法主要局限于臭氧浓度的测量，难以直接反映当地臭氧光化学生成。准确定量光化学臭氧生成速率是深入了解臭氧光化学机制和变化特征的基础和前提。因此，开展对环境臭氧生成速率直接测量的研究，不仅有助于我们深入理解大气污染物的转化和迁移机制，探究对不同地区的臭氧生成来源、影响因子和生成敏感性，也有利于政府部门进行精准有效开展臭氧污染防治，从而提升臭氧污染治理效率、进一步改善空气质量。

2.3 现行污染物分析方法实施情况和存在问题

现阶段对臭氧污染的监测手段主要是环境臭氧监测仪，如：Thermo-49i、AQMS-700、EXPEC-2062、峰悦奥瑞-1016 等，这些仪器均被广泛应用于世界各地外场观测与监测站点。目前存在的主要问题是监测仪在低浓度的情况下测量的准确度不高，在零点存在零点漂移的情况。此外，这些技术方法只能测定总臭氧浓度，无法进行本地臭氧光化学生成的直接量化并区分实时臭氧光化学生成和物理过程对本地臭氧污染的贡献。

2.4 国内外相关技术/研究现状

目前基于对环境空气净臭氧生成速率的量化有测量和模型模拟两种手段。但是不同种类模型中所用的排放清单本身具有不确定性，且模型机制中往往会因为对于未知物种或者化学反应机制的缺失而导致臭氧生成速率的评估结果偏

低，因此，直接测量手段可以弥补传统模型模拟方法存在的缺陷。基于双腔反应法对臭氧生成速率直接测量手段可以在一定程度上弥补模型模拟的不足，帮助我们准确判定臭氧生成敏感性。2010 年国外首次基于室外双反应腔（双流动管）技术搭建了净臭氧光化学生成速率（ $P(\text{O}_3)_{\text{net}}$ ）检测仪，其后经过多次改进，进一步提升了其测量准确度和便携性。目前在全世界范围内，已经成功的在少数城市和郊区对 $P(\text{O}_3)_{\text{net}}$ 进行了实地在线测量，如美国的宾夕法尼亚，休斯顿，印第安纳，科罗拉多等地和日本的和歌山等。相比而言，我国的臭氧光化学生成速率和生成敏感性的直接测量技术仍处于起步阶段。我国张为俊老师团队利用双通道化学放大-宽带腔增强吸收光谱装置原位测量过氧自由基来研究 $P(\text{O}_3)_{\text{net}}$ ；暨南大学在目前研究的基础上基于室外双反应腔技术搭建了一套 $P(\text{O}_3)_{\text{net}}$ 在线检测仪，并成功应用于我国珠三角、长三角、四川盆地的外场观测。考虑到不同仪器测量方法略有不同，测量操作流程也各有不同，可能会造成不同地区、不同仪器测量结果无法相比。因此，对于臭氧生成速率的测量标准进行统一规范非常必要。

3 主要工作过程

2023 年 9 月，收到《关于征集 2023 年度第二批广东省环境科学学会标准项目的通知》（粤环学(2023)22 号），征集相关标准。牵头单位暨南大学组织开展《环境空气 净臭氧生成速率的测定 双反应腔技术法》编制工作组，召开编制工作启动会，明确主要技术规范内容，部署任务分工。

2023 年 12 月 7 日，暨南大学和广东省环境科学学会共同成立《环境空气 净臭氧生成速率的测定 双反应腔技术法》编制工作组，召开编制工作启动会，明确主要技术规范内容，部署任务分工。

2024 年 1-4 月，收集国内外相关技术规范和文献资料，结合我国臭氧污染和测量技术研究现状，确定技术规范编制内容，形成技术规范文本框架。

2024 年 5-9 月，组织协调参与单位，基于前期调研和编制组工作基础进一步开展相关技术指标测试，掌握在线测量环境空气净臭氧生成速率方法中的关键参数，梳理影响测量准确性的关键因素和并进行标定测试。

2024 年 10-11 月，编写初稿并开展编制组内部讨论，在广东省环境科学学会的统一领导下，进一步修改文本细节，并补充相关实验，开展已有数据分析提炼工作，形成标准草稿，并以多种方式征求业内专家意见，对文本进行修改。

2024 年 12 月 24 日，编制完成《环境空气 净臭氧生成速率的测定 双反应腔技术法》标准立项申报材料，提交广东省环境科学学会申请立项。

2025 年 1 月 16 日，广东省环境科学学会在广州市组织召开《土壤和沉积物 溴代二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》等 5 项团体标准立项论证会。专家组听取了标准起草单位的汇报，审阅了相关资料，经认真讨论，给出了同意立项的结论，同时提出修改意见和建议，主要有：1. 进一步优化标准的适用范围；2. 进一步明确标准条款具体内容，完善标准可操作性。

2025 年 2 月 10 日，广东省环境科学学会印发了关于《土壤和沉积物 溴代二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》等 5 项团体标准立项的通知》(粤环学函(2025)1 号)，《环境空气 净臭氧生成速率的测定 双反应腔技术法》正式立项。

2025 年 2-11 月，编制牵头单位组织参与单位进行多次讨论，就标准的适用范围、可操作性等关键问题进行研讨，根据前期数据结论成果及专家意见，形成标准征求意见稿和编制说明。

4 标准制订的原则和依据

4.1 标准制订的基本原则

1.科学性

测量臭氧生成速率指标所涉及的仪器原理、仪器设备、数据处理方法应科学、合理，符合各相关方对数据应用的要求。

2.合理性

测量臭氧生成速率指标的数据应用和方法应符合国际、国家关于臭氧光化学生成方面的相关政策要求。

3.可扩充性

本标准的内容并非一成不变，将随着社会经济条件的发展、空气质量的改善和相关国际标准、国家标准、行业标准的不断完善而进行充实和更新。

4.2 标准制订的依据

在标准制定中，依据《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》，旨在改善生活环境和生态环境，保障人体健康。同时，仪器的研制与使用严格遵循国家产业升级和技术进步的要求，以及相关产业政策，

确保与工业和信息化部等相关部门发布的指导文件保持一致。此外，我们紧跟国务院发布的《空气质量持续改善行动计划》，以持续深入打好蓝天保卫战，切实保障人民群众身体健康，推动经济高质量发展。在技术层面，参考《区域环境空气臭氧自动监测质量评估技术要求》（HJ 1318—2023）和《环境空气监测臭氧传递标准校准技术规范》（HJ 1319—2023），确保标准编制的准确性和可靠性。本文件涉及的“在线测量臭氧生成速率和臭氧生成敏感性的系统和方法”相关技术涉及由暨南大学获授权的国家发明专利授权（专利号：ZL202110671996.9，授权公告日：2024年10月15日）。

5 标准内容简介（主要条款的说明，主要技术指标、参数、实验验证的论述）

5.1 文件内容框架

包括适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、质量控制与质量保障等方面。

5.2 适用范围

本技术规范适用于暨南大学环境与气候研究院的臭氧生成速率检测仪监测近地面环境大气臭氧生成速率。

5.3 规范性引用文件

《区域环境空气臭氧自动监测质量评估技术要求》（HJ 1318—2023）及《环境空气臭氧监测一级校准技术规范》（HJ 1099-2020）。

5.4 术语和定义

5.4.1 净臭氧生成速率检测仪 (net photochemical ozone production rate, 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检测仪，命名为净臭氧生成速率检测仪。

5.4.2 净臭氧生成速率 net ozone production rates ($P(\text{O}_3)_{\text{net}}$)

单位时间内的净臭氧生成量（臭氧生成量-臭氧消耗量），为净臭氧生成速率（ ppbv h^{-1} ）。

5.4.3 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（ τ ）单位为 s 或者 h。实验前平行测量 3 次，取其平均值应用于 $P(\text{O}_3)_{\text{net}}$ 计算。

5.5 方法原理

通过辅助泵采集空气样品并快速进入室外双反应腔，在环境光照条件下，反应腔内进行光化学反应生成臭氧。相比于可以直接透过紫外线在腔内发生光化学反应的反应腔，参照腔外覆盖了一层紫外线防护膜用以阻挡波长 $<390\text{nm}$ 的光照，从而阻止参照腔内发生光化学反应生成 O_3 ，通过自制的电路控制系统，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，将 O_3 转化为 NO_2 后再引入光腔衰减相变（The Cavity Attenuated Phase Shift nitrogen dioxide, CAPS） NO_2 检测仪，而未被引入 NO 反应管的一路气体在通过辅助泵后排出。数据采集系统检测到的 NO_2 ，包括环境中固有的 NO_2 和从 O_3 转化而来的 NO_2 ，通过计算两腔的 O_x 差值，结合气体在腔内的平均停留时间 τ ，可以得到单位时间内臭氧的臭氧生成量，即：净臭氧生成速率（ $P(\text{O}_3)_{\text{net}}$ ）。

5.6 仪器和设备

- （1）双反应腔：用于样品气体反应的腔室，由石英管制成，其中一个反应腔室用紫外过滤膜贴附。
- （2）辅助泵：用于控制反应腔室内流速。
- （3）反应通道切换系统：用于切换反应通道，使得监测仪测量不同的反应腔室。
- （4）臭氧转化单元：用于将臭氧信号值转化为二氧化氮信号值。
- （5）CAPS- NO_2 ：用于 NO_2 信号值的监测。

5.7 关键技术指标的设置理由及支撑说明

- （1）采样周期 4 min：本方法采用双反应腔交替切换模式，单腔信号采集及管路冲洗通常需要 2 min，完成一个反应腔与参照腔的完整循环周期为 4 min。该设置既能保证检测器信号稳定，又能提供较高的时间分辨率，捕捉环境空气中光化学反应的快速变化。
- （2）采样流量 1.3~5 L/min：通过调节流量可实现不同的气体平均停留时间，以适应城市、乡村等不同前体物浓度水平下的测量需求，确保臭氧生成量在检测器有效量程内。
- （3）采样高度 0.5 m：该高度设定旨在避免地面粉尘及近地面小尺度扰动对采样的干扰，确保采集到的样品能够代表近地面环境空气的真实状态。

5.8 方法比对验证与准确度说明

本方法通过多家起草单位（包括暨南大学、复旦大学、郑州大学等）的联合实

验及外场观测进行比对验证：

准确度与误差：经实地观测评估，在一般环境条件下，该方法的测量误差平均值约为 5%。

精密度与检测限：通过对 CAPS-NO₂ 检测器的性能优化，系统检测限可达 0.07~2.3 (nmol/mol) · h⁻¹。

6 重大意见分歧的处理依据和结果

无

7 与国内外同类标准水平的对比情况

目前国内外在环境空气净臭氧生成速率测量方面，尚无统一标准，但技术方法已相对成熟，尤其在科研领域。未来，随着臭氧污染控制需求提升，相关标准方法有望逐步建立。目前世界范围内已有多个环境空气净臭氧生成速率测量系统，其检测限和优缺点如下表所示：

表 1 国内外同类仪器测量参数比较情况

测量系统	年份	地区	检测限	优点	缺点
MOPSV1 ^[1]	2010	国外	0.67 ppbv/hr	去除了臭氧检测仪内的臭氧洗涤器，便于臭氧监测器接收来自反应腔和参照腔空气的连续供应。	臭氧监测器存在零点漂移。
MOPSV2 ^[2]	2013	国外	0.83 ppbv/hr	腔室采用了梯形的设计可以使得采样空气从较大的进气口加速到较小的出气口时保持层流的流动状态。在腔室的进口处添加了一个加热网格，抑制对流。	NO ₂ 和 O ₃ 在特氟龙壁上的损失以及臭氧分析仪的零点漂移问题。加热网格会影响腔室内的气体温度，进而影响测量的结果。
P-L (Ox) ^[3]	2017	国外	0.54 ppbv/hr	腔室采用石英材质制成，大大降低了腔室内壁 NO ₂ 和 O ₃ 的壁损失信号检测单元则采用的是 LIF-NO ₂ 检测器，测量准确度高，检测限低，避免了 Ox 信号测量的误差。	LIF-NO ₂ 检测器维修费用昂贵，携带不方便。

OPR ^[4]	2018	国外	2.1 ppbv/hr	使用的耐热玻璃难以控制反应温度和时间，以及在石英管内壁非均匀表面会引起一系列物理和化学过程对管中心的光化学反应产生影响。
				使用 STAR-CCM+v8 (CD-adapco) 根据流体动力学模拟设计法兰的内部几何形状减少径向混合和再循环涡流避免壁损失效应的增加。使用 CAPS-NO ₂ 替代对系统的准确性和便携度都有较大的提升。
NPORP ^[5]	2022	国内	0.1-2.3 ppbv/hr	修改了空气采样系统，将双反应腔中总气流速率从 1.3 L min ⁻¹ 自由调节至 5 L min ⁻¹ ，能够实现 3.8 min 至 21 min 的不同气体停留时间 (τ)。
OPR-CRDS ^[6]	2023	国内	0.2 ppbv/hr	在双反应腔的内壁涂抹一层 5 μm 厚的聚四氟乙烯薄膜可大大降低 NO ₂ 和 O ₃ 的壁损失。无法调节进样流速，不能实现不同停留时间的参数调节。

由表 1 可知，不同仪器测量指标略有不同，因此，进行统一的操作标准规范非常必要。

8 专利授权说明

该标准所涉及的发明专利名称为“在线测量臭氧生成速率和臭氧生成敏感性的系统及方法”（专利号：ZL 202110671996.9）由暨南大学周俊、吴艳峰、袁斌、邵敏、覃广志、郝怡忻等发明人研发，于 2024 年 10 月 15 日获授权公告。该技术突破了传统烟雾箱模拟体积庞大、时空分辨率低的技术瓶颈，构建了一套可在线直接测量臭氧净生成速率的系统与方法，实现了对大气光化学过程中臭氧生成机制的原位、高频、自动化解析。该技术已在多个城市的大气超级站及业务化监测网络中得到推广应用，对提升我国臭氧污染科学防控能力和监测技术标准化水平具有重要价值。

周俊, 吴艳峰, 袁斌, 等. 在线测量臭氧生成速率和臭氧生成敏感性的系统及方法: 中国, ZL 202110671996.9[P]. 2024-10-15.

证书号第7443978号



专利公告信息

发明专利证书

发 明 名 称：在线测量臭氧生成速率和臭氧生成敏感性的系统和方法

专 利 权 人：暨南大学

地 址：510632 广东省广州市天河区黄埔大道西601号

发 明 人：周俊;吴艳峰;袁斌;邵敏;覃广志;郝怡忻

专 利 号：ZL 2021 1 0671996.9

授权公告号：CN 113376158 B

专利申请日：2021年06月17日

授权公告日：2024年10月15日

申请日时申请人：暨南大学

申请日时发明人：周俊;吴艳峰;袁斌;邵敏;覃广志;郝怡忻

国家知识产权局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，并予以公告。
专利权自授权公告之日起生效。专利权有效性及专利权人变更等法律信息以专利登记簿记载为准。

局长
申长雨

申长雨



第1页(共1页)



参考文献

- [1] Cazorla M, Brune W H. Measurement of Ozone Production Sensor [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(3): 545-55.

- [2] Baier B C, Brune W H, Lefer B L, et al. Direct ozone production rate measurements and their use in assessing ozone source and receptor regions for Houston in 2013 [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 114: 83-91.
- [3] Sadanaga Y, Kawasaki S, Tanaka Y, et al. New System for Measuring the Photochemical Ozone Production Rate in the Atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 2871-8.
- [4] Sklaveniti S, Locoge N, Stevens P S, et al. Development of an instrument for direct ozone production rate measurements: measurement reliability and current limitations [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, 11(2): 741-61.
- [5] Hao Y, Zhou J, Zhou J P, et al. Measuring and modeling investigation of the net photochemical ozone production rate via an improved dual-channel reaction chamber technique [J]. *Atmos Chem Phys*, 2023, 23(17): 9891-910.
- [6] Tong J, Hu R, Hu C, et al. Development of a net ozone production rate detection system based on dual-channel cavity ring-down spectroscopy [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 149: 419-30.