ICS 13.040.20
CCS Z 10

DB

长 江 三 角 洲 区 域 统 一 标 准

DB31/T 310XX—2021、DB32/T 320XX—2021
DB33/T 330XX—2021、DB34/T 340XX—2021

工业园区挥发性有机物光离子化传感器（PID）网格化监测技术规范

Specification and test procedures for Volatile Organic Compounds(VOCs)photoionization detectors(PID) grid monitoring in industrial area

（征求意见稿）

2021-XX-XX 发布 2021-XX-XX 实施

上海市市场监督管理局
江苏省市场监督管理局
浙江省市场监督管理局
安徽省市场监督管理局

目次

前言 II
1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 网格化布点规则 2
5 技术要求 3
6 技术指标 4
7 设备验收 5
8 质量保证与质量控制 5
附录 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》的规定起草。

本文件由上海市生态环境局、江苏省生态环境厅、浙江省生态环境厅、安徽省生态环境厅联合提出并组织实施。

本文件由上海市生态环境局、江苏省生态环境厅、浙江省生态环境厅、安徽省生态环境厅归口。

本文件起草单位：上海市环境监测中心、江苏省环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、安徽省生态环境监测中心、浙江省生态环境科学设计研究院、江苏省环保集团监测监控公司、上海纺织节能环保中心。

本文件主要起草人：蔡云飞、高松、段玉森、杨勇、林长青、胡雄星、陈斐、徐薇、侯爽、徐志荣、姚轶、田旭东、孙鑫、曹军、陈诚、秦艳红、徐政、谢飞、吴爱生、任华荣、周培生、张劲松、魏桢、余晶京。

工业园区挥发性有机物光离子化传感器（PID）网格化监测技术规范

1 范围

本文件规定了长江三角洲区域工业园区开展网格化布点，采用挥发性有机物传感器监测系统，测定环境空气及废气无组织排放挥发性有机物浓度的监测技术，包括方法原理、监测仪器性能、技术指标、质量控制和验收。

本文件适用于生态环境监测部门、企业及环境科学研究部门等开展工业区挥发性有机物网格化监测工作。

本文件适用于光离子化检测原理的挥发性有机物传感器监测系统，其它原理传感器参考执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

HJ212 污染源在线自动监控（监测）系统数据传输标准

JJG 1172 挥发性有机物光离子化检测仪校准规范

JJG(气象)004 自动气象站风向风速传感器

HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）

HJ818 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

大气 $PM_{2.5}$ 网格化监测系统点位布置技术指南（试行）

HJ759 环境空气挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

光离子化检测器 photoionization detector(PID)

光离子化检测器，使用光子能量的紫外灯作为光源，高能量的紫外辐射可使空气中大部分有机物和部分无机物电离，并保持空气中的基本成分 N_2、O_2、CO_2、H_2O、CO、CH_4 不被电离。电离产生带正电的离子与带负电的电子，在正负电场的作用下，形成微弱电流，通过检测电流的大小可知挥发性有机物在空气中的浓度。

3.2

挥发性有机物 volatile organic compounds（VOCs）

参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据有关规定的有机化合物。一般指在 20℃时蒸汽压不小于 10 Pa，或 101.325 kPa 标准大气压下沸点不高于 260℃的有机化合物，或实际生产条件下具有以上相应挥发性的有机化合物（甲烷除外）的统称，简称 VOCs。

[来源：GB 37822-2019，3.1，DB 31/933-2015，3.4，有修改]

3.3

总挥发性有机物 total volatile organic compounds（TVOC）

在满足本文件要求的光离子化检测设备上，对 VOCs 物质进行测量，可响应的浓度值为挥发性有机物浓度，简称 TVOC。

3.4

网格化监测 grid monitoring

为达到区域大气污染防治精细化管理的目的，根据不同监控需求及环境特征，将目标区域分为不同的网格进行点位布设，对各网格中的相关污染物浓度进行实时监测，结合地理位置显示污染物空间分布的技术。

[来源：大气 $PM_{2.5}$ 网格化监测系统点位布置技术指南（试行）3.1 有修改]

4 网格化布点规则

4.1 布设原则

4.1.1 科学性

网格化点位布设应综合考虑工业园区自然地理信息、气象等环境因素，以及工业布局、企业分布等产业特点，满足挥发性有机物污染防治精细化管理的需求。

4.1.2 代表性

网格化点位布设应具有较好的代表性，能客观反映工业园区内的挥发性有机物浓度的变化规律，满足工业园区中重点污染物溯源及管控的需求。

4.1.3 动态性

高密度的工业网格化监测应结合园区建设规划、产业结构调整、区域空气质量变化等综合因素，确定重点管控区域，及时合理、科学有效的调整网格的点位布设。

4.2 布点要求

4.2.1 工业园区监测网格可根据园区面积大小划分，要求每个网格布设至少 1 个环境监控点，初步确定布点数量。

4.2.2 根据工业园区主导风向，在园区周界上风向设置背景点。

4.2.3 工业园区内部网格点可根据企业污染特征、位置及主导风向做调整。

4.2.4 针对重点关注挥发性污染物的排放区域，可根据需要在排放点附近设置监测点位。

4.2.5 监测设备距地面高度一般应在 3m~20m 范围内，在保证监测点具有空间代表性的前提下，若所选监测点位周边无法满足此安装高度要求，其设备安装高度可放宽至 20m~30m 范围。

[来源：HJ664-2013 附录 A]

4.2.6 监测点周围环境应符合下列要求：

a) 环境状况相对稳定、安全，防火措施有保障；

b) 周围尽可能开阔，不受建筑物或植被影响。

c) 周围无强大的电磁干扰，有避雷设备和可靠的电力供应。

d) 布设点的设置条件尽可能一致，使监测数据具有可比性。

5 技术要求

5.1 外观条件

a）网格化挥发性有机物监测设备（以下简称设备）应贴有铭牌，铭牌上应标有仪器名称、型号、标识码、生产单位、出厂编号、制造日期等信息。

b）设备表面应完好无损、无明显缺陷，各零部件连接可靠，各操作键、按钮灵活有效。

c）设备应采用小型化、模块化设计，方便运输、携带、安装和动态调整位置。

d）设备防护等级应符合 GB/T4208-2008 中 IP53 的规定。

5.2 工作条件

5.2.1 外部环境

设备在以下条件中应能正常工作：

a) 工作温度：上限为+50℃，下限为-20℃；

b) 工作相对湿度：上限为 95%RH。

5.2.2 内部测量环境

a) 设备可采用物理方法对被测气体的温度和湿度进行控制，使其与校准气体的温度和湿度相对接近，减少环境因素对监测的影响。

b) 设备也可采用数值计算方法，对因温度和湿度造成的数据漂移进行补偿。

5.2.3 设备硬件要求

a) 设备宜采用主动采样泵。

b)采用物理方法对被测气体的温度和湿度进行控制的，设备需在内部安装传感器测量控制后被测气体的温度与湿度。

c) 设备气路宜简单，长度尽量缩短，气路材质宜为惰性化材料。

d) 设备宜采用颗粒物过滤器件。

e) 设备主机宜配有实时数据显示面板，字迹显示清晰，字符、标识易于识别。

f) 设备宜配备风向风速仪，环境温、湿度仪。

5.3 其他要求

5.3.1 监测频次

采用连续测量方式，数据监测频率 1 次/min，上传频率为 1 次/min，每小时监测时间不低于 45min。

5.3.2 结果表示

监测结果浓度单位表示为 nmol/mol。

5.3.3 数据存储

设备应能存储 3 个月以上的历史数据，并支持将数据导出。

5.3.4 通信要求

a）通讯接口应不少于 1 个，接口类型可为 RS232、RS485、以太网口或 USB 口。监测数据与应用平台的传输应满足 HJ 212-2017 的要求。

b）设备应具备断电自启动自恢复功能，设备重新上电之后应自动启动、自动与信息平台重新建立连接。设备断线重联后应将断网时间段数据续传。

6 技术指标

表 1 技术指标要求

<table>
<tr><th colspan="5">实验室指标</th></tr>
<tr><td colspan="3">指标</td><td>限值</td><td>单位</td></tr>
<tr><td colspan="3">零点噪声</td><td>2</td><td>nmol/mol</td></tr>
<tr><td colspan="3">检出限</td><td>4</td><td>nmol/mol</td></tr>
<tr><td rowspan="3">线性（R^2）</td><td colspan="2">异丁烯</td><td>≥0.99</td><td>/</td></tr>
<tr><td colspan="2">丙酮</td><td>≥0.95</td><td>/</td></tr>
<tr><td colspan="2">甲苯</td><td>≥0.95</td><td>/</td></tr>
<tr><td rowspan="4">标准气体
示值误差</td><td>异丁烯</td><td rowspan="4">200
nmol/mol</td><td rowspan="4">±50</td><td rowspan="4">nmol/mol</td></tr>
<tr><td>丙酮</td></tr>
<tr><td>甲苯</td></tr>
<tr><td>异丁烯（相对湿度 80%）</td></tr>
<tr><td rowspan="2">响应时间（T_{90}）</td><td colspan="2">上升 200 nmol/mol</td><td>≤2</td><td>min</td></tr>
<tr><td colspan="2">下降 200 nmol/mol</td><td>≤2</td><td>min</td></tr>
<tr><td>重复性</td><td colspan="2">异丁烯 200nmol/mol</td><td>≤7</td><td>%</td></tr>
<tr><td rowspan="2">24h 漂移</td><td colspan="2">零点</td><td>±20</td><td>nmol/mol</td></tr>
<tr><td colspan="2">异丁烯 200 nmol/mol</td><td>±50</td><td>nmol/mol</td></tr>
<tr><th colspan="5">室外环境指标</th></tr>
<tr><td colspan="3">现场测试设备间平行性 P</td><td>20%</td><td>/</td></tr>
<tr><td colspan="3">现场测试设备与标准设备相关性 R</td><td>≥0.8</td><td>/</td></tr>
<tr><td colspan="3">数据捕集率</td><td>90%</td><td>/</td></tr>
</table>

7 设备验收

设备验收包括实验室指标验收和现场运行指标验收。验收完成后安装调试。

验收前设备商准备资料：

a) 提供相关设备出厂检验合格证；

b) 提供监测系统质量控制和操作规范类资料；

7.1 性能指标验收

7.1.1 抽样原则

设备验收时应采用抽样检验的方式。总数量≤30 台时，抽取 3 台；总数量＞30 台时，抽取比例≥10%。

7.1.2 实验室验收指标及判定规则

实验室验收指标和要求按照第 6 章表 1 技术指标中规定的内容，测试方法按照附录执行。

7.1.3 现场运行验收

现场运行验收应在所应用工业园区内进行，试运行不少于 14 天，设备间平行性、相关性指标按照第 6 章表 1 技术指标规定的内容，测试方法按照附录执行。

7.2 联网验收

7.2.1 通信稳定性

现场设备在线率应达到 90%以上。

7.2.2 数据传输安全性

传输的数据应按照 HJ 212 规定的加密方法进行加密处理，保证数据传输的安全性。

7.2.3 联网稳定性

连续 1 个月内，不出现除不可抗力以外的其他联网问题。

8 质量保证与质量控制

设备的质控质保及运行维护工作需配套搭建质量保证实验室。

8.1 质量保证实验室

a）进行质量传递、校准、测试和检修等。

b）应配备质量保证相关设备，如流量计、温度计、湿度计、备机和零配件等。

c）宜配备固定或移动式动态气体校准仪进行标气浓度配置。

8.2 质量保证实验室校准条件

8.2.1 环境温度：25℃±5℃；环境湿度：≤80%RH。

8.2.2 仪器在实验室采用异丁烯标准气体进行校准，标准气体应为国家有证标准物质或标准样品，或等效于国家一级标准的标准气体，并在有效使用期内使用。标准气体钢瓶减压阀采用不锈钢材质，减少对标准气体的影响。

8.2.3 零气采用清洁空气。

8.2.4 采用动态配气仪对标准气体进行稀释，记录标气温度和湿度。

8.2.5 气体稀释系统管路应尽可能短，并使用惰性化的管路，使其不与监测污染物反应、不释放干扰物、不吸附监测污染物；气体稀释系统中的流量计或压力计应选用经与国家或地方计量检定、溯源的基准流量计或压力计，按计量检定规程的要求进行周期性检定，并进行季度的流量检查，流量误差应为≤1%，否则应及时进行校准。

[来源：HJ818-2018 6.1.2.4]

8.3 质量控制周期和要求

每月对设备进行例行检查，检查设备流量、采样管路和过滤元件，保证设备正常运行，当流量误差超±10%时，应及时进行校准。采用冷凝除湿的设备需保证气路畅通，温湿度控制装置运行正常。

[来源：HJ818-2018 6.2.1.1]

8.3.1 每季度抽取数不少于设备总数的 10%，采用移动式动态稀释仪在现场对其进行零气及标准气体（第 6 章表 1 技术指标中任一规定浓度的标准气体）标定。其测量绝对误差及响应时间需满足第 6 章表 1 技术指标要求中实验室相关要求。

8.3.2 每半年对仪器进行系统保养，对采样管路、仪器内部进样管路和监测器进行清洗等，更换必要的耗材和配件，并将传感器模组拆卸至质量保证实验室重新进行多点校准。

8.3.3 每年对设备的气路、电路板等进行检查和清洁处理，按厂家提供的使用和维护手册规定的使用寿命，更换传感器模块等关键零部件，并送质量保证实验室进行准确性、平行性检查等工作，对检查不通过的设备，根据实际情况，进行校准、维修、报废等操作。

8.3.4 建立质量控制文件，包括每台仪器的标准操作规范、日常运行维护与质量控制规范、巡检表格、维修表格与校准表格等。

附录
规范性附录
测试方法

1 零点噪声和检出限

将零气以一定的流量通入设备，待设备运行稳定后，每 1min 记录该时间段数据的平均值C_i（记为 1 个数据），获得 7 个数据，计算数据的标准偏差 S_0（公式 1），即为该设备的零点噪声。

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \cdots\cdots（1）$$

式中：

S_0——该设备零点噪声，nmol/mol；

$\bar{C}$——该设备测量值的平均值，nmol/mol；

C_i——该设备第 i 次测量值，nmol/mol；

i——记录数据的序号（i=1～n）；

n——记录数据的总个数；

按公式 2 计算该设备的最低检出限 R_{DL}。

$$R_{DL} = 2S_0 \cdots\cdots（2）$$

式中：

R_{DL}——该设备最低检出限，nmol/mol；

S_0——该设备零点噪声，nmol/mol；

2 线性和示值误差

依此通入零气和梯度浓度（200 nmol/mol、500 nmol/mol 和 800 nmol/mol）的标准气体，记录零气和标准气体通入设备后的稳定显示值，每个浓度重复 3 次取平均值，绘制标准曲线，得到 R^2。

$$R^2 = \left(\frac{\sum_{j=1}^{n}(\bar{S}_j - \bar{S}) \times (\bar{C}_j - \bar{C})}{\sqrt{\sum_{j=1}^{n}(\bar{S}_j - \bar{S})^2 \times \sum_{j=1}^{n}(\bar{S}_j - \bar{C})^2}}\right)^2 \cdots\cdots（3）$$

式中：

$\bar{S}_j$——j 浓度时，设备 3 次响应平均浓度值，nmol/mol；

$\bar{S}$——设备响应浓度平均值，nmol/mol；

$\bar{C}_j$——j 浓度时，标气浓度值，nmol/mol；

$\bar{C}$——标气浓度平均值，nmol/mol；

通入 200 nmol/mol 浓度标准气体，或相对湿度 80%的 200 nmol/mol 浓度异丁烯标气，记录标准气体通入设备后的稳定显示值，连续重复测量 3 次，按公式 4 计算设备各浓度点的示值误差Δe。标准气体在传感器上的测量值应根据传感器的响应系数表对应系数换算后，计算误差。

$$\Delta \boldsymbol{e} = \bar{C} - C_s \cdots\cdots（4）$$

式中：

Δe——该设备各浓度点的示值误差，%；

$\bar{C}$——换算后，该设备 3 次测量浓度平均值，nmol/mol；

C_s——标准气体浓度值，nmol/mol；

3 响应时间

通入 200 nmol/mol 标准气体，稳定后读取设备显示值作为标称值，撤去标准气体，通入零气，设备显示值稳定后，再通入该浓度的标准气体，同时用秒表记录从设备显示值上升至标称值的 90%的时间，重复测量 3 次，取平均值作为该设备的上升响应时间；待示值稳定在标称值时，用秒表记录从设备显示值下降 90%标称值的时间，重复测量 3 次，取平均值作为该设备的下降响应时间。

4 重复性

通入 200 nmol/mol 浓度的标准气体，稳定后记录设备显示值 C_i，重复至少 6 次以上，重复性以单次测量的相对标准偏差来表示，按公式 5 计算设备的重复性S_i。

$$S_i = \frac{1}{\bar{C}}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(C_i-\bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (5)$$

式中：

C_i——该设备第 i 次测量的显示值，nmol/mol；

$\bar{C}$——设备显示值的平均值，nmol/mol；

n ——测量次数（n≥6）；

5 24h 漂移

待设备运行稳定后，通入零气，记录设备零点稳定读数 Z_0；然后通入 200 nmol/mol 浓度标准气体，记录稳定读数 X_0。通气结束后，该设备连续运行 24h（期间不进行任何维护和校准）后，重复上述操作，并分别记录稳定后读数 Z_1、X_1。分别按公式 5、6 计算该设备的 24h 零点漂移 ZD、24h 示值漂移 D。

$$ZD = Z_1 - Z_0 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (6)$$

$$D = X_1 - X_0 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (7)$$

式中：

ZD ——设备的 24h 零点漂移，nmol/mol；

Z_0 ——设备初始零点标准气体测量值，nmol/mol；

Z_1 ——设备连续运行 24h 后的零点标准气体测量值，nmol/mol；

D ——设备的 24h 示值漂移，nmol/mol；

X_0 ——设备初始示值标准气体测量值，nmol/mol；

X_1——设备连续运行 24h 后的示值标准气体测量值，nmol/mol；

6 现场设备间平行性（P）

在同一环境条件下，将 n 台待测网格化监测设备采样口置于同一高度，待测网格化监测设备之间相距 1~2m，进行设备平行性测试。每组样品连续测试 1h，检测样品数至少为 336 组。记录每台网格化监测设备测得的 TVOC 浓度值，其中 i 为网格化监测设备的编号（i=1~n），j 为检测样品组的序号（j=1~n，n≥336），每组监测设备每个样品测量结果的平均值为$\bar{C}_j$。按公式（8）计算每一批次待测监测设备测试结果的相对标准偏差P_j，按公式（9）计算每一批次待测监测设备平行性 P。

$$P_j=\frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(C_{ij}-\bar{C}_j\right)^2}{2}}}{\bar{C}_j}\times 100\% \cdots\cdots（8）$$

式中：

P_j——待测设备第 j 个样品组测量的的相对标准偏差，%；

C_{ij}——第 i 台网格化监测设备测量第 j 个样品组的浓度值，nmol/mol；

C_j——每批次待测网格化监测仪测量第 j 组样品的浓度平均值，nmol/mol。

$$P=\sqrt{\frac{1}{n}\times\sum_{j=1}^{n}\left(P_j\right)^2} \cdots\cdots（9）$$

式中：

P-------设备的平行性，%；

n-------检测样品总组数。

7 现场设备与标准设备相关系数（R）

现场网格化监测设备与标准设备的比对可采用以下两种方式：

a) 与园区内固定站内气相色谱-氢火焰检测器（GC-FID）等挥发性有机物在线监测设备，或与便携式挥发性有机物监测设备进行比对。

选取比对设备监测结果中可在现场网格化设备上响应的挥发性有机物质，进行小时平均浓度计算。将现场网格化监测设备同步测量时段的 TVOC 分钟数据进行小时平均浓度计算。在同一环境条件下，在同一时间段，比对设备数据 S_j 和现场设备监测数据 C_j 作为一个数据对，j 为检测样品组的序号（j=1~n），固定在线设备至少测试 336 组样品，便携设备至少测试 9 组样品。

b) 与手工采样分析监测结果进行比对。

手工采样采用 HJ759 环境空气挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法进行 1 小时连续采样并进行实验室分析，选取可在现场网格化设备上响应的挥发性有机物进行小时平均浓度计算。将现场网格化监测设备同步测量时段的 TVOC 数据进行小时平均浓度计算。在同一环境条件下，在同一时间段，将手工采样数据 S_j 和现场设备监测数据 C_j 作为一个数据对，j 为检测样品组的序号（j=1~n），至少测试 9 组样品。

两种方法可按公式（10）计算回归曲线的相关系数 R。

$$R=\frac{\sum_{j=1}^{n}(S_j-\bar{S})\times(C_j-\bar{C})}{\sqrt{\sum_{j=1}^{n}(S_j-\bar{S})^2\times\sum_{j=1}^{n}(C_j-\bar{C})^2}} \cdots\cdots（10）$$

式中：

S_j——比对设备（或手工采样）第 j 组响应小时浓度，nmol/mol；

$\bar{S}$——比对设备（或手工采样）全时段平均浓度值，nmol/mol；

C_j——网格化设备第 j 组响应小时浓度，nmol/mol；

$\bar{C}$——网格化设备全时段平均浓度值，nmol/mol；