《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》

编 制 说 明

编制组

2022 年 2 月

目录

1. 背景情况和起草过程 1
1.1 背景情况 1
1.2 必要性说明 1
1.3 起草过程 2
2. 国内外挥发性有机物传感器监测技术研究进展 5
3. 制定基本原则和技术路线 6
3.1 基本原则 6
3.2 技术路线 7
4. 主要条款说明 8
4.1 内容框架 8
4.2 范围 8
4.3 术语和定义 9
4.4 网格化布点规则 10
4.5 技术要求 10
4.5.1 内部测量环境 10
4.5.2 设备硬件要求 11
4.6 技术指标 12
4.6.1 研究方法 12
4.6.2 研究结果 13
4.6.3 技术指标要求 20
4.7 质量控制与保证 22
5. 先进性说明 22
6. 重大分歧的处理 22
7. 标准实施的建议 22
8. 其他情况 22
参考文献 22

《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》编制说明

1. 背景情况和起草过程

1.1 背景情况

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》和中共中央、国务院《长江三角洲区域一体化发展规划纲要》，实现长三角区域标准统一，上海、江苏、浙江、安徽四省生态环境局（厅）联合四地市场监督管理局下达任务，编制针对长三角区域的《工业园区挥发性有机物网格化监测技术指南》。标准编制任务由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、上海纺织节能环保中心、浙江省生态环境科学设计研究院、江苏省生态环境环监测监控有限公司承担。

1.2 必要性说明

（1）网格化监测将成为大气污染管控的主要手段

挥发性有机物（VOCs）为工业园区的主要特征大气污染物，是臭氧和颗粒物的主要前体物，同时其毒性可直接损害人体健康，是当前我国大气污染重点减排对象。2019 年生态环境部印发的关于《重点行业挥发性有机物综合治理方案》（环大气〔2019〕53 号）的通知中，要求石化、化工类工业园区开展网格化监测的要求。当前，国家和地方相关政策都将网格化监测作为 VOCs 污染问题排查的重要手段。全国已经大量开展了相关工作，据不完全统计，全国有近上百个城市开展了城市尺度的挥发性有机物网格化试点工作，涵盖上万个园区。长三角地区目前约有两百多个工业园区开展了挥发性有机物的网格化监测工作，共有网格化监测设备几千套。

长三角工业园区密集，网格化监测作为 VOCs 监管的重要手段，亟需出台相关技术规范指导工作开展，更好地服务于管理需求。

（2）相关环保标准

2017 年，河北省发布《大气污染防治网格化监测系统技术要求及检测方法》（DB13/T2544-2017），针对 SO_2、NO_2、CO、O_3 和 TVOC，对大气污染纺织网格化监测系统、技术要求、质控要求、性能指标和检测方法提出要求；2017 年 8 月，北京市环境保护局就大气 $PM_{2.5}$ 网格化监测，制定了《大气 $PM_{2.5}$ 网格化监测点位布设技术指南》、《大气 $PM_{2.5}$ 网格化监测技术要求和检测方法技术指南》、《大气 $PM_{2.5}$ 网格化监测系统安装和验收技术指南》、《大气 $PM_{2.5}$ 网格化监测系统质保指控与运行技术指南》；2020 年，山西省制定了《空气质量网格化监测技术规范》（DB14/T2009-2020），规定了山西省空气质量网格化监测的点位布设、技术要求、技术指标、检测方法、运行维护等要求，其中包含 TVOC 传感器设备的技术要求。目前尚未有 TVOC 网格化监测设备国家或长三角区域地方技术指南。

（3）目前挥发性有机物网格化应用及存在的问题

由于传感器在时间分辨率上明显优于在线色谱和在线质谱等技术，且具有体积小、价格便宜并可大量布点的优点，在大气网格化监测中有较大优势。但挥发性有机物传感器与其它常规气态污染物传感器（如二氧化硫和臭氧等）不同，挥发性有机物传感器其并非对单一物质进行监测，而是需要其对某一类或多类污染物物质（比如芳香烃及烷烃等）产生响应，实现对工业园区挥发性有机物主要污染排放的追踪、预警及变化规律实时监控。在尚无相关监测技术标准的前提下，长三角地区部分工业园区安装并使用了传感器设备作为网格化监测，投入巨大，但效果却不理想。一是选型问题，存在监测因子与特征污染物不适用；二是缺乏维护，部分园区 50%设备基本无数据；三是准确性差，数据波动超过 10 倍以上，无法反应污染真实变化；四是核心部件传感器性能良莠不齐，整体网格化监测设备设计差异导致的监测误差，导致数据稳定性不佳。

因此，急需制定传感器监测标准化平台建设体系，为各工业园区提供有力的数据保障。

1.3 起草过程

（1）前期准备

通过近十年的建设，上海已经建设了近 300 套挥发性有机物网格化监测设备，

积累了硬件基础。2019 年，由上海市环境监测中心牵头，与上海纺织节能环保中心组织进行了工业园区挥发性有机物网格化监测设备的比对测试工作，选择在实验室以及石化、喷涂行业的 2 个大型产业园区对近 30 家来自全国的设备进行比对测试，基本涵盖目前国内主流品牌。

经两年的摸索研究及测试，对大量设备开展了实验室测试和现场实测比对工作，建立了相应的实验室指标测试方案，测试内容包括零点噪声、检出限、示值误差、响应时间、准确性、24 小时漂移等，探索了异丁烯及 7 种混合苯系物、2 种混合卤代烃标气的响应情况，发现不同原理的设备响应速度快，短期稳定性强，整体表现优异。现场测试包括设备之间平行性、与参比设备相关性两部分，测试发现了在低浓度环境空气中湿度对传感器的影响，确定了控制湿度是整个系统的关键技术。在长三角高湿地区的监测需考虑内部湿度控制，实现设备的定性评估和报警。

2021 年 6 月，上海市环境监测中心会同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、上海纺织节能环保中心、浙江省生态环境科学设计研究院、江苏省生态环境环监测监控有限公司提出了联合立项申请。成立了规范编制组。

2021 月 6 月起，编制组收集并分析了国内外各仪器厂家的情况资料以及网格化方法的相关文献。起草了《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》（以下简称《规范》），并对草案的框架和内容进行了多次内部讨论，讨论共反馈草案修改意见 15 条。编制组根据讨论征集的意见进行了修改，形成内部讨论稿（第一稿）。

2021 年 8 月，召开会议修改内部讨论稿（第一稿），共反馈意见 23 条，确定了规范验证实验方案。编制组根据讨论征集的意见进行了修改，形成内部讨论稿（第二稿），同时组织开展规范验证实验。

（2）规范立项

2021 年 11 月 19 日，上海市市场监督管理局组织召开长三角区域统一地方标准（节能环保领域）立项论证会；2021 年 12 月 30 日，《规范》获批立项。

（3）征求意见

2022 年 2 月 16 日，编制组提交《规范》征求意见稿。

上海市市场监督管理局对《规范》公开征求意见，其他省也同步开展征求意见工作。公开征求时间为2022年×月×日至2022年×月×日。

（4）修改送审

2.国内外挥发性有机物传感器监测技术研究进展

在商业上可用于监测 VOCs 的传感器主要分为两类：一类是用于识别爆炸风险的传感器，包括热传感器（热敏电阻）和红外辐射吸收传感器。另一类是用于监测 VOC 气体的传感器，包括电化学、固体电解质半导体和光离子化传感器。

光离子化（PID）作为一种检测手段已有六十多年的发展历史。早在 1957 年 Robinson 首先报导了这种仪器的研制。1974 年前后，PID 研制取得了突破性进展，进入了实用阶段。1983 年光离子化学被美国国家环保局（EPA）、美国职业安全与健康局（OSHA）和美国职业安全与健康研究所（NIOSHA）定为环境大气中有毒物质分析检测方。随着技术的快速进步，美国的华瑞（RAE）、英思科（Indsci）等公司、英国的离子科学（Ion Science）公司均推出自己特色的 PID 系列产品，但主要针对 ppm 级高浓度泄漏气体的测量。1993 Ion Science 公司生产出是世界上第一台最低浓度可达 1ppb 的高精度 PID。金属氧化物半导体传感器（MOS）与上世纪 30 年代开始发展，自 1967 年，日本费加罗（Figaro）公司推出金属 Pd 和 Pt 的 SnO_2 气敏原件后，气体传感器实现了商业化，目前两种传感器均可达到 ppb 级别测量，在气体监测领域广泛应用。

我国对传感器的研究稍晚，于上世纪 80 年代才开始正真意义上的研究。在近 20 年取得了快速发展，涌现出 10 余家传感器研发生产商和上百家传感器设备集成商。国内市场上挥发性有机物监测设备的传感器多来自于英国离子科学公司、英国 Alphasense 公司和美国 Baseline 公司等，少数来自国内自主品牌，监测设备多数采用光离子化检测器，部分采用金属氧化物半导体传感器。

随着传感器在环境空气监测中的应用逐渐增加，对设备性能的标准化研究是近些年国际上广泛关注重点。欧盟 European MetrologyResearchProgram（EURAMET）和美国 EPAAir Quality Sensor Performance Evaluation center(AQ-SPEC)，根据自己的测试程序对空气传感器进行实验室和现场测试，包括 CO、NO、NO_2、CO_2、O_3 和 PM 传感器[1-8]。但针对 VOCs 传感器的测试，仅有美国 EPA 对部分设备进行了测试，大多设备效果欠佳[9]。且研究表明

VOCs 传感器在使用过程中仍然存在一定的问题，如传感器可受到环境湿度、温度和干扰气体的影响[10-12]。目前尚未对该影响有系统性的研究。

传感器设备使用的技术规范方面，2017 年 8 月颁布 METHOD 21 - DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUND LEAKS 标准方法，规定针对高浓度 VOCs 泄漏监测设备（包括光离子法的）使用技术要求。2016 年广东省发布《固定污染源挥发性有机物排放连续自动监测系统光离子化监测器（PID）法技术要求》（DB44/T 1947-2016），主要同样针对高浓度的 VOCs 排放源连续监测 PID 设备进行技术要求。

环境空气监测方面，2017 年我国河北省发布《大气污染防治网格化监测系统技术要求及检测方法》（DB13/T 2544-2017），2020 年，山西省制定了《空气质量网格化监测技术规范》（DB14/T 2009-2020），均对 TVOC 网格化监测设备硬件和技术指标提出要求。

网格化监测布点方面，2017 年 8 月国家环境保护部制定了《大气 $PM_{2.5}$ 网格化监测点位布设技术指南》。对网格化布点方法做了相关要求，但仅针对大气颗粒物 $PM_{2.5}$，缺乏挥发性有机物的网格化监测技术规范。

虽然河北省和山西省份发布了相关地标，由于中国地域辽阔，气候环境大有不同，而传感器设备受环境影响明显。根据上海市金山工业园区监测站气象数据统计，近两年日均气温在 5.9~29.9℃，夏季最高可以达到 35 摄氏度以上；日均相对湿度在 68~95%，靠近海边相对湿度更高，可以达到 75~99%。传感器设备在高温、高湿环境下易发生漂移情况，在标准的技术要求中增加温湿度控制，从而保证了监测数据的有效性，符合长三角区域工业园区实际的管控需求。

3. 制定基本原则和技术路线

3.1 基本原则

编制组本着科学性、通用性和可操作性为原则，广泛了解行业现状，在长三角区域应用情况及工作需求的基础上，不断深入研究和完善，保证本规范的科学性和通用性。确保

规范规定的仪器性能指标及技术要求满足相关环保管理工作的需求。

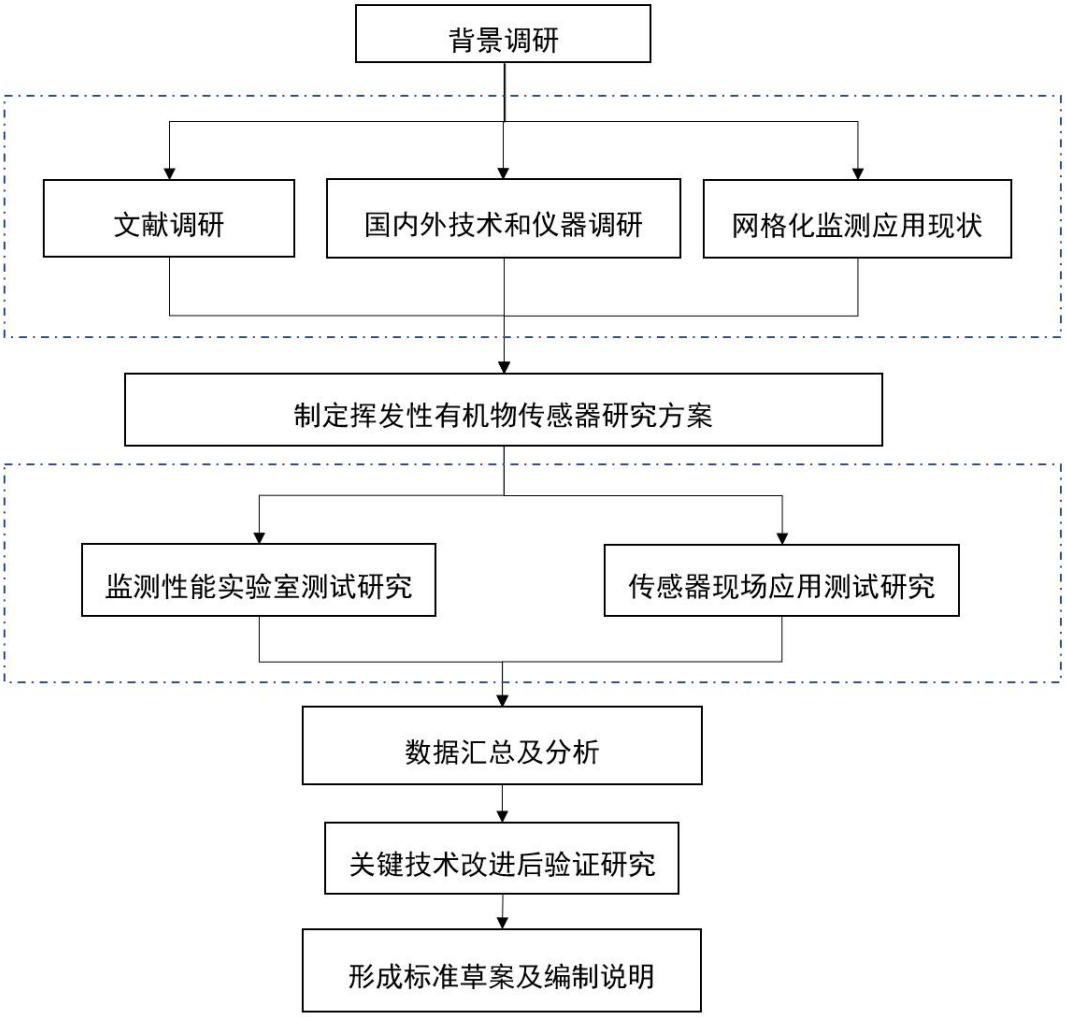
（1）科学性本规范通过详细的实验室测试以及不同类型工业园区的现场比对测试，为规范中性能指标的制定提供了详细的数据支撑。充分考虑到现有传感器的优缺点后，制定了较为合理的测试方法，也为比对测试提供了统一的计算方法。同时基于实际工作经验与管理方需求，规范划分出点位布设、质控质保、验收等条款，覆盖传感器法监测设备用于网格化监测的全流程。

（2）通用性本规范充分考虑了挥发性有机物网格化监测设备的实施场景，在对相关技术指标的限定上进行了适当的放宽，目的在于实现工业园区挥发性有机物的快速实时响应。同时，为促进传感器法监测技术进步，鼓励技术创新，本规范对监测设备本身不作过多的强制要求，更加注重设备实地的监测性能。

（3）可操作性本规范的目的在于建立可操作的挥发性有机物网格化监测实施框架，适用于目前网格化监测设备整体水平整体不佳的市场现状。

3.2 技术路线

标准制订的技术路线图见 3-1。



4. 主要条款说明

4.1 内容框架

本规范包括：范围、规范性引用文件、术语和定义、网格化布点规则、技术要求、技术要求、测试方法、质量控制与质量保障和验收共九个部分。

4.2 范围

本规范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。

本规范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。

本规范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。

4.3 术语和定义

本规范采用的术语和定义包括光离子化传感器、挥发性有机物、总挥发性有机物和网格化监测。

光离子化传感器目前尚未有统一定义。本规范定义与广东省 DB44/T1947-2016 中光离子化检测器的定义相同。与目前市场常用的光离子化监测设备使用的紫外灯为 10.6eV 能级，10.0eV 和 11.7eV 使用较少。

挥发性有机物（VOCs）目前尚无挥发性有机物的统一定义，各标准着眼点不同，对挥发性有机物的定义各有侧重。考虑到网格化监测工作难以预测高值点位企业，难以完全掌握区域所有监测目标所属行业，且设备可监测的挥发性有机物不完全一致，本规范采用的挥发性有机物定义综合参考 GB37822-2019 以及 DB 31/933-2015，主要以物理性质对挥发性有机物进行规定。

本规范对挥发性有机物的定义中，“参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据有关规定确定的有机化合物”与 GB 37822-20193.1 第一段以及 DB31/933-205 3.4 第一段表述相同。GB 37822-20193.1 第二段内容不适用于本规范所限定的技术应用场景，为进一步补充，选取了 DB/31 933-2015 3.4 中第二段，以物理意义对挥发性有机物做进一步规定。因此，本规范中的定义与现行标准中的定义无冲突。

总挥发性有机物（TVOC）浓度为网格化监测的主要结果指标。与“挥发性有机物”类似，TVOC 尚无统一的定义，各标准着眼点不同，本规范对 TVOC 的定义与其他标准不同。实际工作中，TVOC 一般由单项 VOCs、多组同分异构体或同分子量污染物浓度共同加和得到，光离子化传感器对 VOCs 的监测没有选择定性能力，所得结果为所有可以电离

的物种产生的电流总和，无法监测到所有 VOCs 物种。因此，本规范中的 TVOC 指在设备上响应 VOCs 物质浓度的总和，是一个加和值。

网格化监测依据大气 $PM_{2.5}$ 网格化监测系统点位布置技术指南（试行）中的定义。

4.4 网格化布点规则

本规范网格化布点规则依据《大气 $PM_{2.5}$ 网格化监测点位技术指南》中的布点原则中科学性、代表性和动态性三个原则，由于工业园区内污染类型基本一致，不存在多种污染源，则不需要体现各类的完整性。可比性则放入布点环境的要求，主要针对小环境的可比性，如点位高度和周边环境。首先工业园区网格化监测网格根据目前工业园区大小，按照 1km*1km 划分，每个网格设置 1 个监测点位。例如 $20km^2$ 的工业园区，大致需要 20 个点位。园区首先根据当地常年主导风向，在上风向设置背景点，条件允许时，可在东、南、西、北各设置一个背景点，满足不同风向时的溯源分析。其次，分析园区企业排污资料和现有环境资料，预设点位根据污染源位置、主导风向调整点位，一般设置在企业边界。其次，根据园区重点关注挥发性有机物，在目标污染源周围设置特别监测点位。具体布点可参考《大气 $PM_{2.5}$ 网格化监测点位技术指南》中附录的要求。

4.5 技术要求

4.5.1 内部测量环境

由于设备厂家一般对仪器的标定采用标准气体，标气温度与标定环境温度近似，标气相对湿度一般小于 10%。而长三角区域的工业园区有不少靠近江、河、海，环境相对湿度较高，且长三角的特有的梅雨季以及冬季雨季，会使环境长期保持高湿度状态。在先期测试时，编制组发现设备受测量原理的限制，传感器数据极易受高湿度影响。后期选取了 5 个厂家加装除湿系统，进行现场测试，可将传感器反应室的相对湿度控制在 10~20%内。随机对现场比对的 15 台中的 9 台（其内部相对湿度均控制在 20%以下）通入 200ppb 异丁烯标气（相对湿度约 10%），与加湿后的异丁烯标气（相对湿度约 80%）测试结果基本一致，证明除湿后，反应室相对湿度小于 20%时，湿度对监测结果无显著影响。

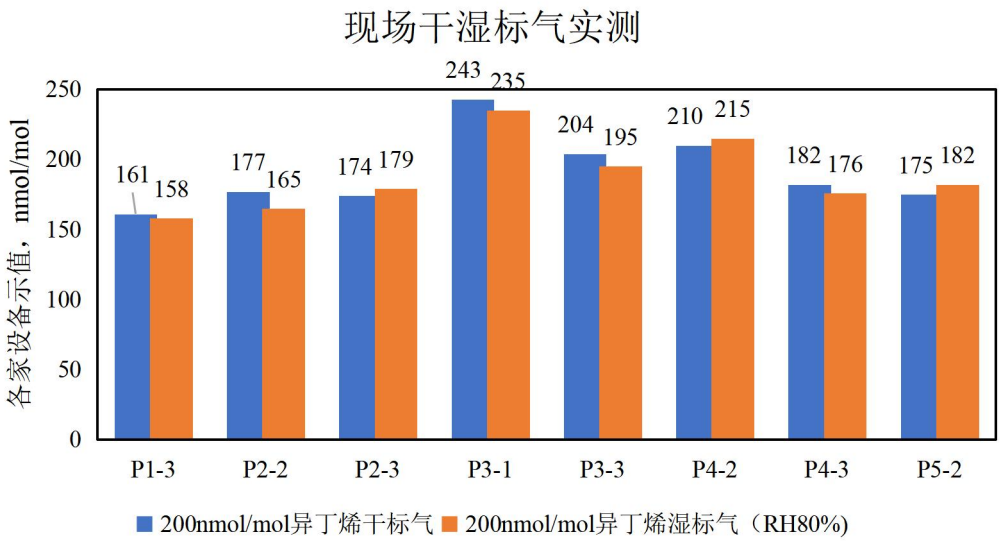


图 4-1 带除湿设备干湿标气测试结果

故本规范规定需采用物理方法来降低环境因素对传感器的影响，或采用数值计算的方法对来修正。故内部测量环境参数（温度、湿度）是衡量物理方法是否有效的重要依据，也是参与数值计算的重要因子。

常见的除湿方法有冷凝法、半导体和纳分（Nafion）管。或采用简单的水分过滤，保证设备不受高饱和水气损害，后用数值计算方法，对温湿度对监测结果影响进行补偿，尽可能保证监测准确性。冷凝法是将空气冷却至露点以下，再除去冷凝后的水分。在露点为8~10 摄氏度以上的场合有效。导体除湿器采用半导体电子元件制冷原理，将空气中的水蒸汽凝结成水，通过导水管排出，达到设备内部防潮除湿的目的价格低，但容易结霜。纳分管是一种新型的水分交换材料，其原理是根据管内外的湿度差，将样气中的水分去除，具有快速除水的功能。目前多用于 CEMS 烟气监测除湿。

4.5.2 设备硬件要求

（1）采样设备

本规范规定，设备采样系统采用主动采样方式。目前市场上 90%的监测设备为主动采样，在研究中发现，虽然被动式监测设备在实验室测试表现与主动式无显著差异，甚至更优，而在现实环境中 VOCs 浓度较低，监测结果较差，对高浓度气体无明显响应。因此推荐采用主动泵进行采样。

（2）内部温度、湿度检测传感器

本规范规定在传感器测试气室内安装温度、湿度传感器。对于采用物理方法除湿的设备，可监测到除湿后、监测时的样气温度、湿度，观测除湿效果。对于采用数值计算法进行补偿的设备，可利用气室内的样气温度、湿度进行补偿，更为准确。

（3）气路要求

本规范规定气路需采用惰性化材料，如聚四氟乙烯管。乳胶管等其他材质可吸附或释放挥发性有机物，对监测结果进行干扰。同时气路尽可能缩短，减少气路对监测响应时间的影响。

（4）过滤器

本规范规定设备采用颗粒物和水分过滤器，水分过滤器防止设备在长时间高湿度情况下，饱和水分进入气路对传感器造成损害，过滤器材质宜为惰性化材料。

（5）通讯接口

本规范规定通讯接口应不少于 1 个，接口类型可为 RS232、RS485、以太网口或 USB 口。当一个接口非正常工作时，保证数据可正常上传。

4.6 技术指标

本规范第 6 章技术指标对网格化监测设备进行实验室性能指标和现场技术指标的规定。依照 HJ818-2018 中标准监测设备的技术指标，根据工业园区网格化监测的需要，对设备的性能开展测试。对目前市场上主要设备的测试后，根据整体表现水平，选取可以实现的技术指标。

规定了实验室检测中零点噪声、检出限、线性（R^2）、标准气体相对误差，响应时间，设备重复性和一致性。统计了 75%测试设备可以达到的水平。

4.6.1 研究方法

本规范的研究方案同《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》附录规定的方法与要求一致，规范中各性能指标的科学性和合理性，具体项目如下：

（1）零点噪声和最低检出限。根据规范附录 1 规定的测试方法实施。

（2）准确性和线性。根据规范附录 2 规定的测试方法实施，测试浓度点为 50、100、150、500 和 800nmol/mol。

（3）响应时间。根据规范附录 3 规定的测试方法实施，测试浓度为 100nmol/mol。

（4）重复性。根据规范附录 4 规定的测试方法实施，测试浓度为 100nmol/mol。

（5）24h 漂移。根据规范附录 5 规定的测试方法实施，包括零点漂移和 150nmol/mol 示值漂移。

（6）现场平行性。根据规范附录 6 规定的测试方法实施。

（7）现场相关性。根据规范附录 7 规定的测试方法实施。与工业园区固定站内气相色谱-氢火焰检测器（GC-FID）等挥发性有机物在线监测设备进行比对。

共计 22 家厂商的 55 台设备参与实验室测试研究，测试项目、方法和所测试标准气体与规范方案一致。共计 5 家厂商的 15 台设备参加现场测试规范研究。

4.6.2 研究结果

4.6.2.1 零点噪声和最低检出限

图 4-2 和表 4-1 统计了各厂商设备零点、零点噪声和最低检出限测试结果。75%的设备的零点噪声可以达到 2nmol/mol，最低检出限可以达到 4.1nmol/mol。因此，技术规范可要求零点噪声和最低检出限分别为 2 nmol/mol 和 4 nmol/mol。

表 4-1 设备平均零点噪声和最低检出限

厂商	平均零点噪声 (nmol/mol)	最低检出限 (nmol/mol)	厂商	平均零点噪声 (nmol/mol)	平均最低检出限 (nmol/mol)
P01	0	0	P12	3.3	6.6
P02	0.7	1.5	P13	2.5	5
P03	7.6	15.3	P14	0.5	1
P04	0.5	1	P15	1.1	2.2
P05	2.4	4.8	P16	0	0

P06	1.5	3.1	P17	0	0
P07	0	0	P18	4.5	9.1
P08	0	0	P19	1.1	2.1
P09	0	0	P20	1.7	3.4
P10	2.7	5.4	P21	3.7	7.4
P11	0.2	0.4	P22	5.9	11.9
/			**75%水平**	**2**	**4.1**

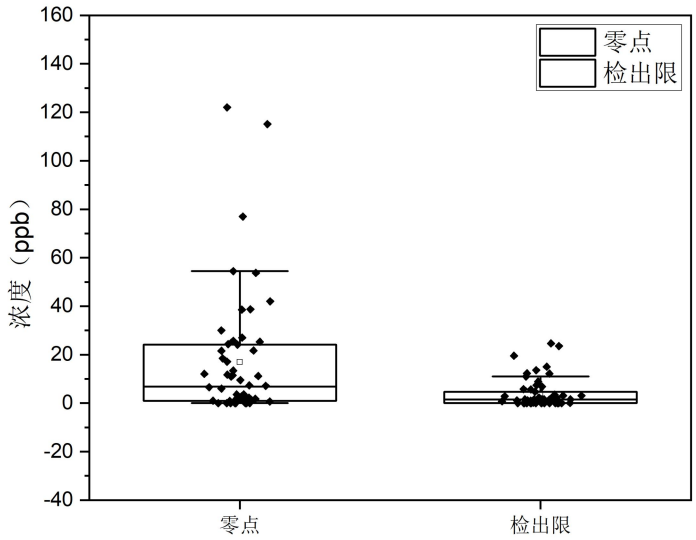


图 4-2 零点和最低检出限箱型图

4.6.2.2 准确性和线性

异丁烯、卤代烃和苯系物在梯度浓度测试，相对标准偏差如图 4-3 所示，线性系数结果分别如图 4-4 所示。结果显示，测试浓度越高，相对误差越低。

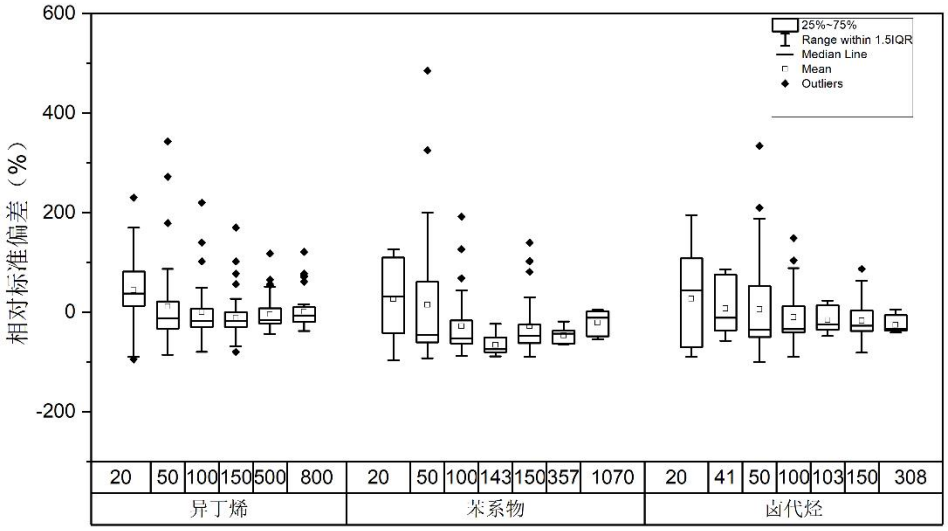


图 4-3 异丁烯、苯系物和卤代烃相对标准误差箱型图

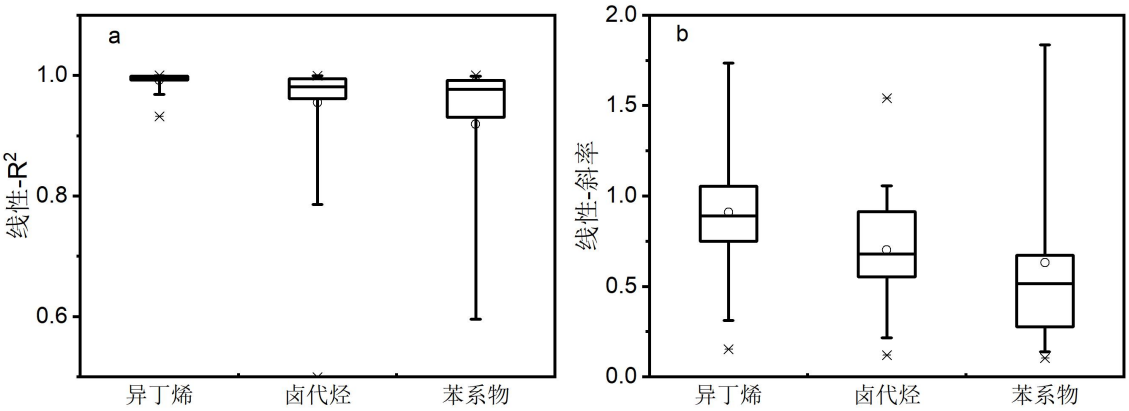


图 4-4 异丁烯、卤代烃和苯系物线性结果箱型图

表 4-2 统计了线性 R^2 和示值误差的结果。75%的设备异丁烯、卤代烃和苯系物 R^2 可可分别达到 0.99、0.97 和 0.96，因此规定线性异丁烯 R^2≥0.99，丙酮和苯系物分别≥0.95。此外，150nmol/mol 标气的绝对示值误差统计结果显示，75%设备分别达到<±69nmol/mol、<±93nmol/mol、<±103nmol/mol。由于卤代烃和苯系物在 PID 设备的响应系数（CF 值）为 0.5 左右，换算按照实际浓度换算后，绝对差应小于±47nmol/mol 和±52nmol/mol。因此，示值误差可按照<±50nmol/mol 要求。

表 4-2 设备通标线性结果

	异丁烯	卤代烃	苯系物
75%的设备 R^2	>0.99	>0.97	>0.96
75%的设备示值绝对误差（150nmol/mol）	±69 nmol/mol	±93 nmol/mol	±103 nmol/mol

4.6.2.3 响应时间

异丁烯、苯系物和卤代烃在 150nmol/mol 浓度下的响应时间情况如图 4-5 所示。表 4-3 统计了各物质响应时间汇总情况。结果 75%的主动采样设备在 150nmol/mol 标气响应时间 T_{80} 小于 30s。因此，响应时间 T_{90} 可要求小于 2min。

表 4-3 各物质响应时间汇总情况

	响应时间	PID 主动	PID 被动
异丁烯	平均响应时间（T_{80}）	27±16s	90.9±34s
	75%的响应时间	39.3	121.3
卤代烃	平均响应时间（T_{80}）	27±18s	91±44s
	75%的响应时间	30.2	125
苯系物	平均响应时间（T_{80}）	29±16s	107±50s
	75%的响应时间	30.8	152.3

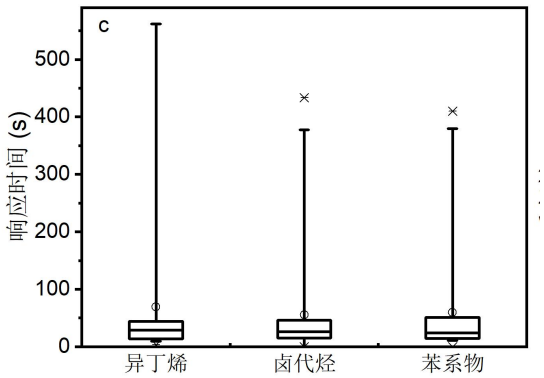


图 4-5 异丁烯、卤代烃和苯系物响应时间箱型图

4.6.2.4 重复性

在 150nmol/mol 标气测试重复性，参与设备异丁烯、苯系物和卤代烃重复性情况如图 4-6 所示，汇总结果见表 4-4。结果 75%设备的异丁烯标气重复性小于 7%，可要求异丁烯重复性小于 7%。

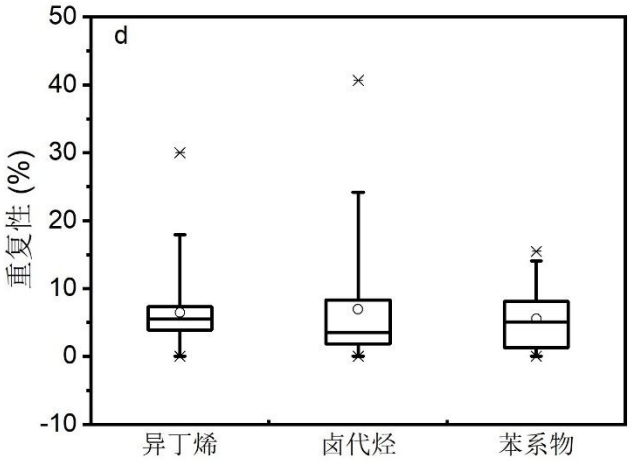


图 4-6 异丁烯、卤代烃和苯系物重复性箱型图

表 4-4 各物质重复性汇总情况

	异丁烯	卤代烃	苯系物
重复性均值	6.4%±5%	6.9%±8%	5.5%±4%
75%设备的重复性	7%	8%	8%

4.6.2.524h 漂移

参与设备 24h 零点漂移结果如图 4-7，异丁烯、卤代烃和苯系物不同浓度 24h 漂移情况如图 4-8 所示。结果显示，75%的零点漂移小于±15nmol/mol，标气示值漂移在±30~40nmol/mol，因此，可要求零点 24h 漂移小于±20nmol/mol，异丁烯标准气体的 24h 漂移小于±50nmol/mol。

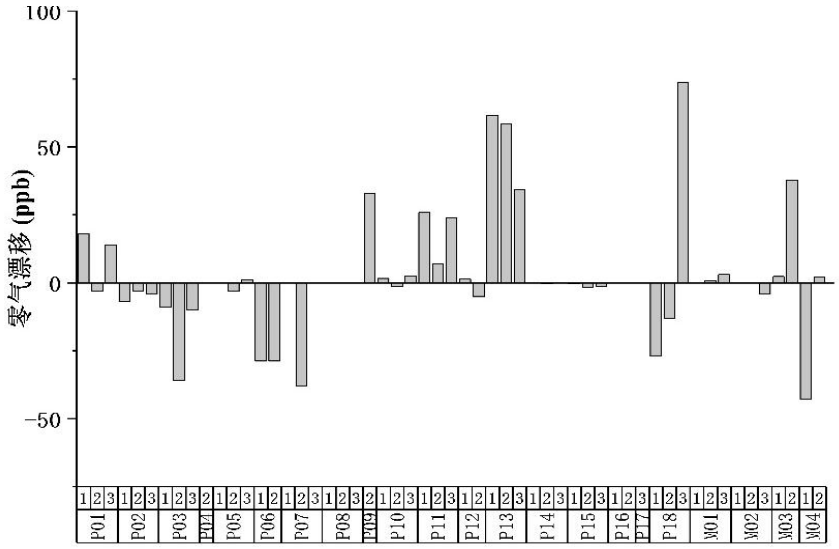


图 4-7 各设备 24h 零点漂移

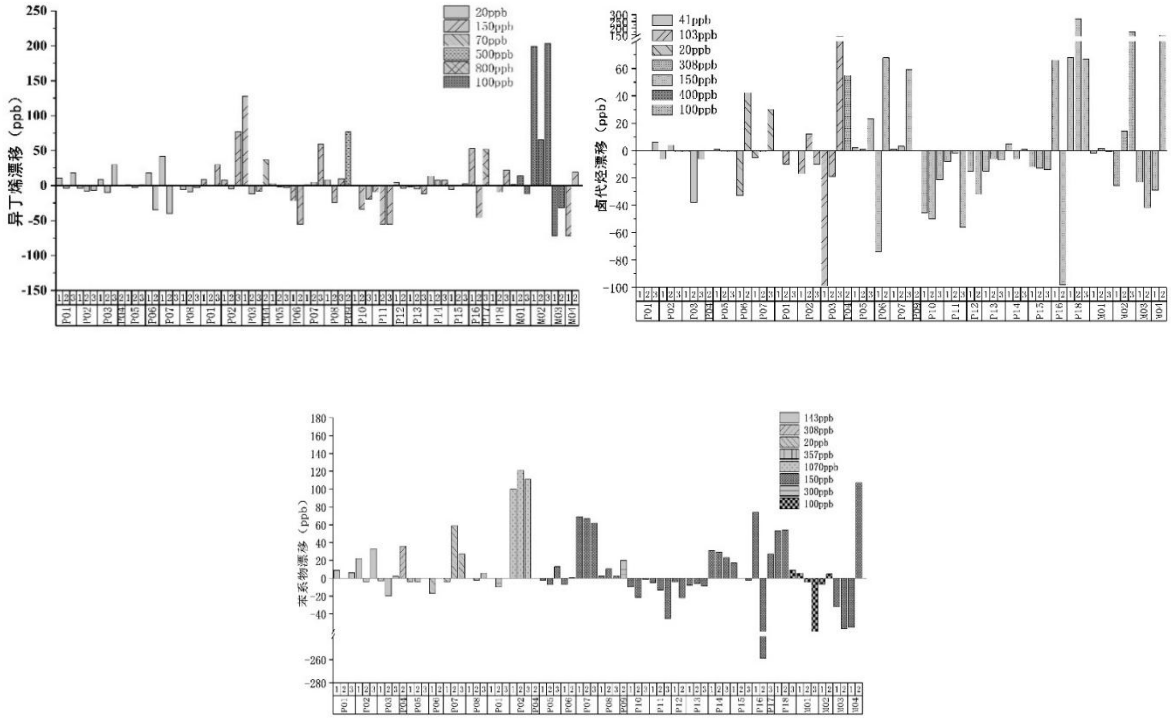


图 4-8 各设备异丁烯、卤代烃和苯系物 24h 漂移

4.6.2.6 现场平行性

2021 年 5 月-2022 年 1 月，5 家厂商进行现场测试，每家测试 3 台设备。现场测试放

置于工业园区内。

表 4-5 统计了 6 家厂商 3 台设备的平行性结果，小于 20%的共 4 家，占到总测试厂家的 80%。因此，可要求现场测试测试平行性小于 20%。

表 4-5 现场平行性测试结果

设备商	平行性
P1	25%
P2	8%
P3	18%
P4	10%
P5	10%

4.6.2.7 现场相关性

进一步对相关性测试计算方法进行研究。将 PID 可以在 GC-FID 上响应的 VOC 浓度，根据该物质在 PID 上的响应系数折算后得到理论 PID 响应的 TVOC 值，与设备实际监测值进行相关性计算。在 2021 年 5 月-2022 年 1 月的监测中，有 4 家厂商的设备与参比标准设备的相关系数 R 在 0.85~0.88，占到测试总设备数的 80%，见表 4-6，达到较好的监测效果。图 4-8 为其中一台设备相关性结果。根据数值准确性要求和实际监测结果，可要求现场相关性 R 大于 0.8。

表 4-6PID 传感器和固定标准监测站的相关性 R

设备商	与参比设备相关性 R
P1-3	0.13
P2-3	0.85
P3-3	0.88
P4-3	0.85
P5-1	0.87

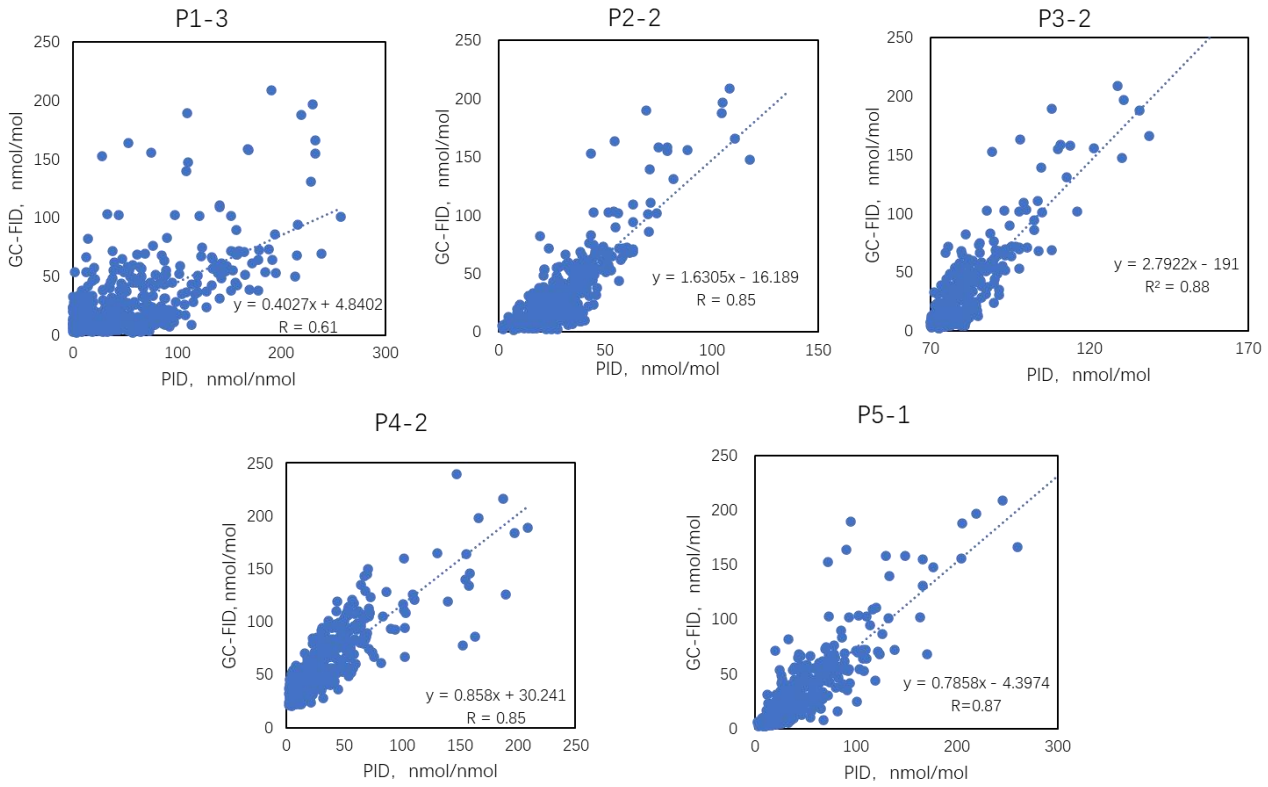


图 4-9 各家其中一台设备与 GC-FID 的相关性

4.6.3 技术指标要求

根据实验室及现场测试结果、工业园区挥发性有机物污染特征及应用目的，规定了本规范的技术指标要求。规范制定了零点噪声、最低检出限、线性、示值误差、响应时间、重复性、24 小时漂移、现场设备间平行性、现场相关性和数据捕集率 10 项指标。技术指标要求根据编制组研究实验 150nmol/mol 标准气体测试 75%设备可达到的水平作为要求。其中，线性和示值误差两项指标，除满足常规的异丁烯标气测试外，仍需满足 2 种典型工业园区挥发性有机物（丙酮和甲苯）的测试，以及相对湿度为 80%异丁烯标气的测试。光离子化设备需按照各传感器厂家提供的 CF 系数表进行换算，线性满足 0.99（异丁烯）、0.95（丙酮）和 0.95（甲醛）的要求，与理论值的示值误差小于±50nmol/mol。响应时间 T_{90} 则根据其他标准，放宽至 2min。

本规范对现场测试性能指标规定了设备间平行性，小于 20%。由于工业园区不一定设有标准监测站，也可选用手工监测 TVOC 值作为相关性比对数据。与标准监测 TVOC 结果相关性 R 要求均大于 0.8。

与现有挥发性有机物传感器网格化监测标准指标对比：

表 4-7 技术规范比对

	河北省	山西省	本规范	变化
标准名称	大气污染防治网格化监测系统技术要求及检测方法 DB13/T 2544—2017	空气质量网格化监测技术规范 DB 14/T 2009—2020	工业园区挥发性有机物网格化监测技术规范	针对挥发性有机物
测试范围	0~50μmol/mol	0~10μmol/mol	不限	不做要求
最低检出限	2 nmol/mol	5nmol/mol	4nmol/mol	适中
线性	/	/	0.99异丁烯 0.95丙酮 0.95甲苯	新要求
标物校准示值误差	≤±5% FS(2.5μmol/mol)	≤±5% FS(500μmol/mol)	±50 nmol/mol（200 nmol/mol异丁烯、丙酮、甲苯）	按实际监测浓度范围要求
重复性	≤1%	≤5%	≤8%	根据实际水平取值
传感器响应时间 T_{90}	≤1min	≤2min	≤2min	基本一致
零点漂移	≤±0.1μmol/mol	≤±0.1μmol/mol	≤20 nmol/mol	较小
量程漂移	≤±5%	≤±5% FS	≤50 nmol/mol	较小
室外比对测量误差	±10%（2～50）μmol/mol ） ±0.2μmol/mol（（0～2）μmol/mol ）	±0.4μmol/mol（(0~2)μmol/mol） ±20%（(＞2)μmol/mol））	/	不做要求
室外比对测量相关系数 r	≥0.8	≥0.9	≥0.8	较小
现场测试设备间平行性			≤20%	新增要求

4.7 质量控制与保证

本规范在第 8 章对质量保证实验室建设和质量控制周期及内容要求做了规定。

设备采用冷凝除湿时，管路可因结霜造成气流不通畅，流量降低，需采取措施保证气路通畅。

5. 先进性说明

本规范为首个专门针对工业园区用光离子化传感器（PID）网格化监测的标准化规范。本规范规定了光离子化传感器监测设备的定义，对实施监测工作的全过程，包括网格化布点规则，外观条件、工作条件、通信要求等技术要求，性能指标与检测方法，质量保证与质量控制，设备的验收。针对市场上光离子化传感器（PID）网格化监测设备品牌众多、技术水平层次不齐、缺乏统一质量控制要求的局面，在大量实验数据的基础上，兼顾技术现状和发展趋势，规定了可行的设备性能指标及测试方法、质控要求等。

本规范基于长三角区域环境特点，特别是不少工业园区位于江边或海边，受湿度影响明显的实际情况，首次在规范中明确监测设备应考虑采取措施来消除环境温湿度对传感器产生的影响，有助于提高长三角工业园区挥发性有机物网格化监测的准确性。

6. 重大分歧的处理

7.标准实施的建议

8. 其他情况

参考文献

[1] L. Spinelle, M. Aleixandre, M. Gerboles, Protocol of evaluation and calibration of low-cost gas

sensors for the monitoring of air pollution. Joint Research Center. (2013) https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/eur-scientific-and-technical-research-reports/protocol-evaluation-and-calibration-low-cost-gas-sensors-monitoring-air-pollution

[2] L.Spinelle, M. Gerboles, M. Aleixandre, Performance evaluation of amperometric sensors for the monitoring of O_3 and NO_2 in ambient air at ppb level. In: Euro sensors 2015, Procedia Engineering 120 (2015) 480–483.

[3] L. Spinelle, M. Gerboles, M.G. Villani, M. Aleixandre, F. Bonavitacola, Field calibration of a cluster of low-cost available sensors for air quality monitoring. Part A: Ozone and nitrogen dioxide, Sens. Actuators B Chem. 215 (2015) 249–257.

[4] L. Spinelle, M. Gerboles, M.G. Villani, M. Aleixandre, F. Bonavitacola, Field calibration of a cluster of low-cost commercially available sensors for air quality monitoring. Part B: NO, CO and CO_2, Sensors Actuators B Chem 238 (2017) 706–715.

[5] R. Williams, V. Kilaru, E. Snyder, A. Kaufman, T. Dye, A. Rutter, A. Russell, H. Hafner, Air Sensor Guidebook. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-14/159 (NTIS PB2015-100610), (2014).

[6] R. Williams, R. Long, M. Beaver, A. Kaufman, F. Zeiger, M. Heimbinder, I. Hang, R. Yap, B. Acharya, B. Ginwald, K. Kupcho, S. Robinson, O. Zaouak, B. Aubert, M. Hannigan, R. Piedrahita, N. Masson, B. Moran, M. Rook, P. Heppner, C. Cogar, N. Nikzad, W. Griswold, Sensor Evaluation Report. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-14/143 (NTIS PB2015-100611), (2014).

[7] B. Feenstra, V. Papapostolou, S. Hasheminassa, H. Zhang, B. D. Boghossian, D. Cocker, A. Polidori, Performance evaluation of twelve low-cost $PM_{2.5}$ sensors at an ambient air monitoring site. Atmos. Environ.216 (2019) 116946.

[8] A. Collier-Oxandale, B. Feenstra, V. Papapostolou, H. Zhang, M. Kuang, B. D. Boghossian, A. Polidori, Field and laboratory performance evaluations of 28 gas-phase air quality sensors by the AQ-SPEC program, Atoms. Env. 220 (2020) 1-13.

[9] R. Williams, A. Kaufman, S. Garvey. Next Generation Air Monitor (NGAM) VOC Sensor Evaluation Report. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-15/122 (NTIS PB2015-105133), (2015).

[10] A. C. Lewis, J. D Lee, P. M. Edwards, M. D. Shaw, M. J. Evans, S. J. Moller, K. Smith, J.W. Buckley, M.Ellis, S. Gillott, A. White, Evaluating the performance of low cost chemical sensors for air pollution research, Faraday Discuss. 189 (2016) 85-103.

[11] A. L. Clements, S. Reece, T. Conner, R. Williams. Observed data quality concerns involving low-cost air sensors. Atmos. Environ: X 3 (2019) 100034.

[12] Addressing PID Instruments Moisture Sensitivity. https://www.raesystems.com/sites/default/files/content/resources/Technical-Note-163_Addressing-PID-Instruments-Moisture-Sensitivity_08-15.pdf