

长 江 三 角 洲 区 域 地 方 标 准

DB31/T 310016-2023

DB32/T 310016-2023

DB33/T 310016-2023

DB34/T 310016-2023

工业园区挥发性有机物传感器法网格化 监测技术规范

Specifications and test procedures for grid monitoring of Volatile Organic Compounds (VOCs) sensor method in industrial area

2023 - 06 - 13 发布

2023 - 09-13 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

联合发布

目 次

前言I	Ι
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	1
5 技术要求	2
6 性能指标	3
7 质量保证与质量控制	4
附录 A (规范性) 测试方法	5
参考文献	g

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利,本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

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、江苏省环境管理标准化技术委员会、浙江省环境保护标准化技术委员会、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、江苏省生态环境监测监控有限公司、东方国际(集团)上海环境科技有限公司。

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

工业园区挥发性有机物传感器法网格化监测技术规范

1 范围

本文件规定了采用挥发性有机物传感器法监测设备,对环境空气及废气无组织排放挥发性有机物浓度开展网格化监测的布点规则、技术要求、性能指标和质量控制的要求。

本文件适用于指导、规范工业园区挥发性有机物传感器法网格化监测工作。

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。

HJ 212 污染源在线自动监控(监测)系统数据传输标准

HJ 759 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

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。

3. 2

传感器法监测 sensor monitoring

采用光离子化检测器、金属氧化物半导体等传感器检测方法对气态物质进行监测。

3.3

参比设备 reference equipment

可为传感器法网格化监测设备提供比对数据的挥发性有机物监测设备,如气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)、气相色谱-氢火焰检测器(GC-FID)和非甲烷总烃(NMHC)等监测设备。

4 网格化布点规则

4.1 布设原则和要求

4.1.1 科学性

DB31/T 310016—2023、DB32/T 3100116—2023、DB33/T 310016—2023、DB34/T 310016—2023

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,满足挥发性有机物监测需求。

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。

4.1.3 动态性

园区建设规划、产业结构调整以及区域空气质量发生变化时,应合理、科学有效地对网格化监测的 布设点位进行调整。

4.2 布点要求

- 4.2.1 根据监测目的,对工业园区进行网格化布点。
- 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,至少设置1个背景点。
- 4.2.3 根据工业园区整体面积进行网格划分,原则上不大于 3 km×3 km,可适当加密布点;也可根据园区内企业数量及占地面积进行网格划分。每个网格至少设置 1 个点位,园区布点总数不少于 3 个(包含背景点在内)。具体点位可综合企业污染特征、重点关注排放源、位置及主导风向等因素布设。
- 4.2.4 监测设备距地面高度一般应在 3 m~20 m 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 20 m~30 m 范围。针对重点关 注挥发性有机物排放区域的监测点位,其安装高度可根据需要调整。
- 4.2.5 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) 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 监测要求

5.1.1 环境适应性要求

设备在以下条件中应能正常工作:

- a) 工作温度:上限为50°C,下限为-20°C;
- b) 工作相对湿度:上限为95% RH。

5.1.2 设备硬件要求

设备应符合以下要求:

- a) 采用主动采样泵;
- b) 采用相应方法对被测气体的温度和湿度进行有效控制;
- c) 气路材质为惰性化材料;
- d) 采用颗粒物过滤器件;
- e) 配备风向、风速仪,环境温、湿度仪及气压计。

5.1.3 监测频次

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

5.2 数据存储要求

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 通信要求

设备应符合以下要求:

- a) 通讯接口不少于 1 个。传输的数据按照 HJ 212 规定,保证数据传输的安全性;
- b) 具备断电自启动自恢复功能,设备重新上电之后自动启动、自动与信息平台重新建立连接。设 备断线重联后将断网时间段数据续传。

6 性能指标

设备性能指标应符合表1 和表2 要求。

表1 实验室测试性能指标要求

序号	指标	测试项目		限值	单位
1	零点噪声	/		€2	nmol/mol
2	最低检出限	/		≪4	nmol/mol
		异丁烯		≥0.995	/
3	相关系数 (R)	丙酮		≥0.970	/
		甲苯		≥0.970	/
		异丁烯			
4	标准气体	丙酮 ^b	20% F. S ^a	±30%	,
4	示值误差	甲苯			/
		异丁烯(相对湿度80%)			
5	响应时间 (T ₉₀)	上升20% F.S		≤1	min
υ 	明明/元/111 [日] (190)	下降20% F.S		≤1	min
6	重复性	20% F. S		€7%	/
7	9.41. 河西 4夕	零点		±20	nmol/mol
7	24h漂移	20% F. S		±30%	/

^{*}满量程(Full-scale)根据所监测的工业园区挥发性有机物小时浓度 90 分位数确定,如无特殊要求,选择 0~3000 nmol/mol(以异丁烯计);

表2 现场测试性能指标要求

序号	指标	限值
1	现场测试设备间平行性 (P)	≤20%

^b 丙酮和甲苯的示值误差测试结果均以异丁烯计。

DB31/T 310016—2023、**DB32**/T 3100116—2023、**DB33**/T 310016—2023**、DB34**/T 310016—2023

表2(续)现场测试性能指标要求

序号	指标	限值			
2	现场测试设备与标准设备相关性(R)	≥0.7			
3	数据捕集率 [°]	≥90%			
°数据捕集率(%)=(系统获取数据总分钟数/系统运行总分钟数)×100%					

7 质量保证与质量控制

7.1 设备质量保证

- 7.1.1 设备应符合表 1 要求,测试方法按照附录 A 执行。
- 7.1.2 设备在工业园区内进行不少于 14 d 的试运行,试运行期间设备间平行性、相关性指标应符合表 2 的要求,测试方法按照附录 A 执行。

7.2 质量控制要求

- 7.2.1 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。
- 7. 2. 2 每季度抽取数应不少于设备总数的 10~% ,对设备进行异丁烯标准气体测试,示值误差及响应时间应符合表 1 的要求。
- 7.2.3 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,并使用异丁烯标准气体对设备进行校准。
- 7.2.4 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,更换检测器模块等关键零部件,并根据表 1 的要求,进行指标检查工作,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。
- 7.2.5 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宜采用不锈钢材质,减少对标准气体的影响。零气和稀释气均采用除烃空气。
- 7.2.6 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 A (规范性) 测试方法

A. 1 零点噪声和最低检出限

将零气以一定的流量通入设备,待设备运行稳定后,每 $1 \min$ 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,按公式(A.1)计算数据的标准偏差 S_0 ,即为该设备的零点噪声。

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}$$
 (A. 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 ($i=1\sim n$);

n ——记录数据的总个数。

按公式(A.2) 计算该设备的最低检出限 Rd.

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。

A. 2 相关系数和示值误差

依次通入零气和梯度浓度(20%、50%和80%满量程上限值)的三种标准气体(异丁烯、丙酮和甲苯),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,按公式(A.3)计算相关系数R。

$$R = \frac{\sum_{j=1}^{n} (\bar{C}_{j} - \bar{C}) \times (c_{sj} - c_{s})}{\sqrt{\sum_{j=1}^{n} (\bar{C}_{j} - \bar{C})^{2} \times \sum_{j=1}^{n} (c_{sj} - c_{s})^{2}}}$$
(A. 3)

式中:

R ——相关系数

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

 \overline{C} ——设备响应浓度平均值,nmol/mol;

 C_{si} —j 浓度时,标气浓度值,nmol/mol;

 C_s ——标气浓度平均值,nmol/mol。

通入 20% 满量程上限浓度的三种标准气体,及 20% 满量程上限浓度的异丁烯加湿标气(相对湿度 80%),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(A. 4)计算设备各浓度点的示值误差 Δe 。标准气体在设备上的测量值应根据设备的响应系数表对应系数换算后,再计算误差。

$$\Delta e = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \dots (A. 4)$$

式中:

Δe——该设备各浓度点的示值误差,%;

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

DB31/T 310016—2023、**DB32/T** 3100116—2023、**DB33/T** 310016—2023、**DB34/T** 310016—2023 **C**_c——标准气体浓度值,nmol/mol。

A.3 响应时间

通入20% 满量程上限浓度的异丁烯标准气体,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 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标称值10% 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。

A. 4 重复性

通入 20%满量程浓度的异丁烯标准气体,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(A.5)计算设备的重复性 S_i 。

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

式中:

 S_i ——设备重复性,%

 C_i ——该设备第 i 次测量的显示值,nmol/mol;

 \overline{C} ——设备显示值的平均值,nmol/mol;

n ——测量次数 (n≥6)。

A.5 24 h 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 20%满量程上限浓度的异丁烯标准气体,记录稳定读数 X_0 。通气结束后,该设备连续运行 24 h(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(A. 6)、(A. 7)计算该设备的 24h 零点漂移 Z_0 、24h 示值漂移 D。

$$ZD = Z_1 - Z_0$$
 (A. 6)

式中:

ZD ─设备的 24 h 零点漂移, nmol/mol;

 Z_0 ——设备的初始零气测量值, nmol/mol;

 Z_1 ——设备连续运行 24 h 后的零气测量值,nmol/mol;

D——设备的 24 h 示值漂移, nmol/mol;

 X_0 ——设备的初始 20%满量程标准气体测量值,nmol/mol;

 X_1 ——设备连续运行 24 h 后的 20%满量程标准气体测量值,nmol/mol。

A. 6 现场设备间平行性(P)

在同一环境条件下,将 n 台待测传感器法网格化监测设备(以下简称网格化设备)采样口置于同一高度,待测网格化设备之间相距 $1\sim2$ m,进行设备平行性测试。每组样品连续测试 1 h,至少测试 336 组有效样品(指设备状态参数正常,负值和零值视为无效,下同)。记录每台网格化设备测得的浓度值,其中 i 为网格化设备的编号 $(i=f^n)$,j 为检测样品组的序号 $(j=f^n)$,n>336),每组监测设备每个样品测量结果的平均值为 \overline{C}_{j} 。按公式 (A.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 (A.9) 计算每一批次待测监测设备平行性 P_s

DB31/T310016—2023、DB32/T310016—2023、DB33/T310016—2023、DB34/T 310016—2023

$$P_{j} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (c_{ij} - \overline{c_{j}})^{2}}{2}}}{\overline{c}_{j}} \times 100\% \dots (A. 8)$$

式中:

 P_i ——待测网格化设备第j个样品组测量的的相对标准偏差,%;

 C_{ii} — 第 i 台待测网格化设备测量第 j 个样品组的浓度值,nmol/mol;

 \overline{C}_i —每组待测网格化监测仪测量第j样品组浓度平均值,nmol/mol。

$$P = \sqrt{\frac{1}{n} \times \sum_{j=1}^{n} (P_j)^2}$$
 (A. 9)

式中:

P——设备的平行性,%;

n——检测样品总组数。

A.7 现场比对的相关系数 (R)

网格化监测设备根据园区条件,优先采用环境空气连续自动监测仪进行比对,园区内无相应参比设备的,可依照 HJ759 进行 1 h 连续罐采样,与实验室分析结果进行比对。在同一环境条件下,待测监测设备与标准设备(或采样罐)之间相距 $1\sim2$ m,采样口位于同一高度。两种比对方法均按公式(A. 10)计算回归曲线的相关系数 R 。其中参数根据参比设备类别和传感器类别选取相应计算方法。网格化监测设备现场监测时段的 TVOC 分钟数据进行小时平均浓度计算,作为 C_j 。参比设备现场监测时段的 TVOC 小时数据作为 S_j 。在同一时间段, S_j 和 C_j 作为一个数据对,j为检测样品组的序号(j=1°n)。固定在线式设备至少测试 336 组有效样品,便携式设备或罐采样至少测试 9 组有效样品。

$$R = \frac{\sum_{j=l}^{n} (c_{j} - \overline{c}) \times (s_{j} - s_{d})}{\sqrt{\sum_{j=l}^{n} (c_{j} - \overline{c})^{2} \times \sum_{j=l}^{n} (s_{j} - s_{d})^{2}}}$$
(A. 10)

式中:

R ——现场比对的相关系数;

 C_i ——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;

 S_i ——参比设备(或罐采样)第 i 组响应小时浓度,nmol/mol;

 S_d —参比设备(或罐采样)全时段平均浓度值,nmol/mol;

A. 7. 1 参比设备为GC-MS(固定在线式和便携式)、GC-FID(固定在线式)或罐采样分析结果的计算方法

参比设备或罐采样分析结果的挥发性有机浓度需根据网格化监测传感器类型,采用不同方法 计算。

a) 网格化监测设备采用光离子化检测器 (PID) 的,需选取参比设备或罐采样监测结果中,在光离子化检测器上可响应的挥发性有机组分,按公式 (A. 11) 对响应组分进行折算相加计算后,作为参比设备的 TVOC 小时平均浓度 S_i 。

$$S_j = \sum_{i=1}^n \left(\frac{S_j^i}{CF_i} \right)$$
 (A. 11)

十中.

 S_i ——参比设备或罐采样第 j 组可响应小时浓度,nmol/mol;

 S_i^i ——参比设备第 j 组可响应挥发性有机组分 i 小时浓度,nmol/mol;

CF;——该组分在光离子化检测器上的对应校正系数,可参照各传感器厂家用户手册;

DB31/T 310016—2023、**DB32**/T 3100116—2023、**DB33**/T 310016—2023、**DB34**/T 310016—2023

- *n* ——可响应的挥发性有机物组分数。
- b) 网格化监测设备采用金属氧化物等其他原理的,则将参比设备或罐采样分析结果上所有挥发性有机组分进行相加后,作为参比设备的 TVOC 小时平均浓度 S_j 。

A. 7. 2 参比设备采用非甲烷总烃监测原理(固定在线式或便携式)的计算方法

使用非甲烷总烃浓度值作为参比设备TVOC小时平均浓度 S_i 。

参考文献

- [1] DB13/T 2544—2017 《大气污染防治网格化监测系统技术要求及检测方法》
- [2] DB14/T 2009-2020 《空气质量网格化监测技术规范》
- [3] 关于印发《大气 PM_{2.5} 网格化监测点位布设技术指南(试行)等四项技术指南的通知》(环办监测〔2017〕2027 号

9