

环境空气臭氧前体挥发性有机物
连续自动监测系统校准规范
编制说明

2022年8月

《环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统校准规范》编制说明

一、任务来源

根据《全国生态环境监管专用计量测试技术委员会（MTC41）关于2021年国家计量技术规范制修订计划的通知》要求，《环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统校准规范》制定的项目列入2021年计划，归口单位为全国生态环境监管专用计量测试技术委员会。起草单位为中国环境监测总站、中国计量科学研究院、上海市生态环境监测中心、中国测试技术研究院。

二、编制规范的目的和意义

环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统是生态环境监测专用仪器设备，用于连续监测环境空气中臭氧前体挥发性有机物种类、浓度。由于环境空气中臭氧前体挥发性有机物浓度较低，普遍浓度为个位数ppb或低于1ppb，因此，需要监测系统连续采集较大体积的环境空气气体，通过预浓缩系统进一步将目标VOCs组分浓缩富集，并去除水、CO₂等干扰因素后，进入气相色谱分离，并通过FID、MS等检测器进行检测。

当前，我国环境空气污染防治已进入PM_{2.5}与臭氧协同控制阶段，部分挥发性有机物由于具有较高的光化学反应活性，是生成臭氧与二次有机气溶胶的重要前体物，需通过开展连续高时间分辨率监测，反映各地臭氧前体挥发性有机物组成与浓度趋势，支撑科学制定挥发性有机物防治政策与评估挥发性有机物防治效果。因此，我国已有百余个城市开展了环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测。伴随十四五期间对PM_{2.5}与臭氧协同控制的进一步深入，该类连续自动监测系统数量将进一步迅猛增加，其出具的监测数据将成为我国PM_{2.5}与臭氧协同控制这一环境管理重点工作的重要支撑。但是，针对该类连续自动监测系统的计量技术规范仍处于空白阶段，不利于保障其监测数据的准确性和计量溯源性，亟需制订环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统校准规范。

环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统校准规范制定完成后，可以从量值源头保障监测数据的准确，指导和规范该类监测系统的现场校准工作，保障环境空气臭氧前体物连续自动监测系统量值的准确、统一。

三、编制原则和依据

1、本规范在制定中应遵循以下基本原则：

a) 本规范编写格式应符合 JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF1059-2012《测量不确定度评定与表示》等规范的规定。

b) 本规范要与国家的节能政策、环境保护政策等相一致；

c) 本规范要与已颁布实施的相关标准规范进行衔接；

d) 本规范规定的技术内容及要求应科学、合理，具有适用性和可操作性。

2、本规范编写的依据：

在本规范编写过程中，参考了 HJ1010-2018《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》、EPA-454/B-19-003《Quality Assurance Project Plan for the Photochemical Assessment Monitoring Stations》、《环境空气臭氧前体有机物手工监测技术要求（试行）》（环办监测函〔2018〕240号）等有关标准规范与技术规定。

环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测涉及的国内外相关标准如表 1 所示。

表 1 国内外相关标准

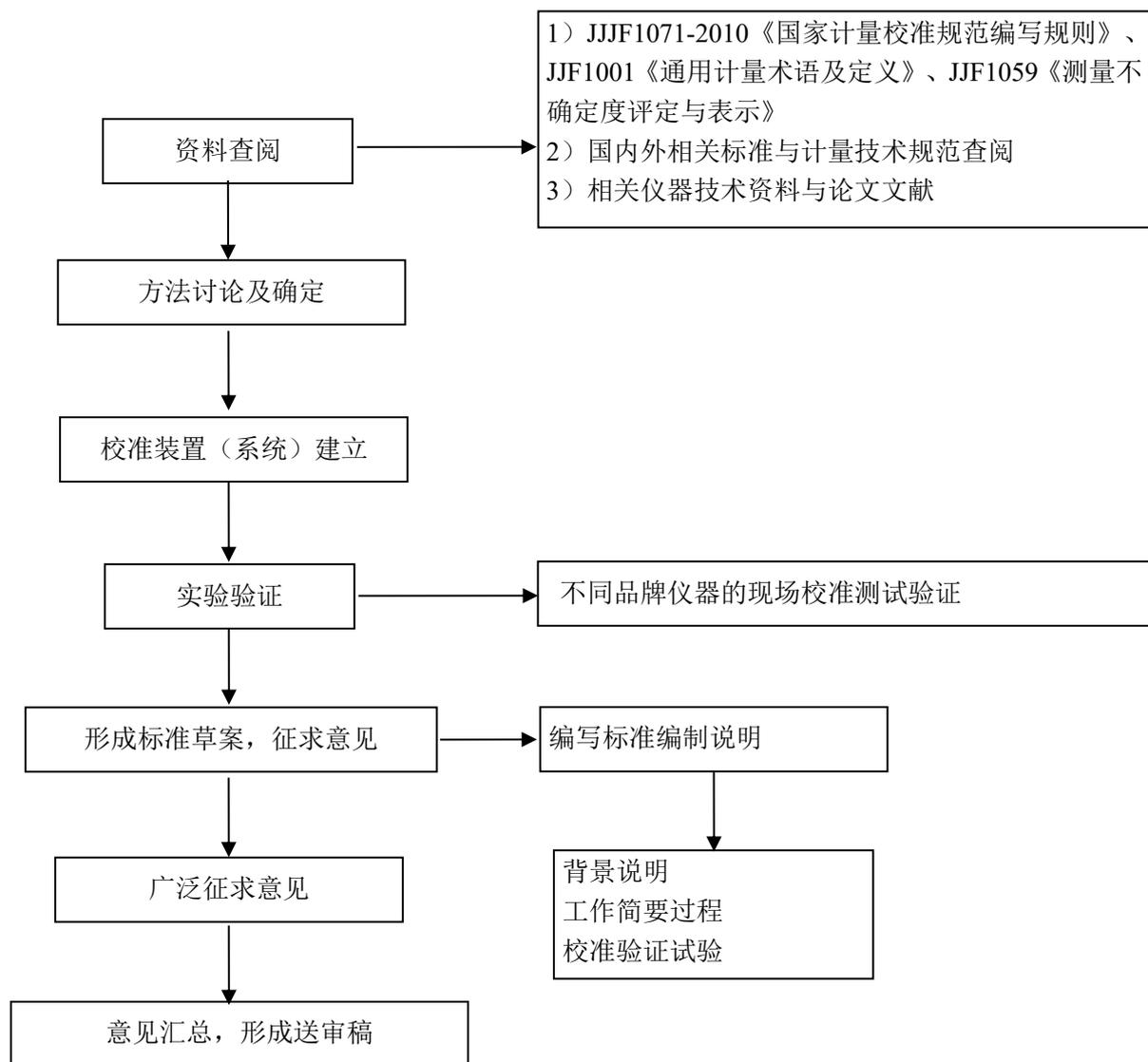
序号	标准名称	技术要求
1	Quality Assurance Project Plan for the Photochemical Assessment Monitoring Stations (EPA-454/B-19-003)	1) 误差 $\leq\pm 30\%$ ； 2) 空白测试 $\leq 0.5\text{ppbC}$ 或检出限； 3) 连续校准误差 $\leq\pm 30\%$ ； 4) 采用加湿空白。
2	《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ1010-2018）	1) 各组分准确度： $\pm 10\%$ ； 2) 各组分精密度 $\leq 10\%$ ； 3) 关键组分分离度达到 1.0 以上； 4) 每小时累积采样时间应不少于 30 min。
3	《国家环境空气监测网环境空气挥发性有机物连续自动监测质量控制技术规定（试行）》（总站气函[2019]785号）	1) 单点质控核查 $\leq\pm 10\%$ ； 2) 空白检查 $\leq 0.1\text{nmol/mol}$ 或检出限。

由上述国内外标准规范可以看出，对环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监

测系统的技术要求主要集中在误差、分离度、采样时间、分析周期等特性上。此外，如具备气体加湿能力，应考虑模拟环境空气的湿度，以测试湿度对系统测量准确的影响。

四、工作过程

本规范按计量技术规范制订的一般工作程序制订。具体流程见下图。



五、规范内容简介

1、适用范围

1.1 技术路线

由于环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统一般安装在现场点位，拆卸、送检较为困难。因此，本规范参考国内外相关经验，主要采用携带混合气体标准物质、

气体动态稀释装置至现场开展现场校准的技术路线。此外，由于环境空气湿度是影响系统测量准确的重要干扰因素，因此，本规范参考美国环保署相关测试经验，采用动态稀释加湿的方式模拟环境空气湿度，测试湿度对系统测量准确的影响。

1.2 方法原理

环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统由样品采集单元、除湿和预浓缩单元、质控单元、气源单元、分析单元、数据采集和传输单元组成。不同原理的监测系统主要差别在于除湿和预浓缩原理以及分析单元检测器原理不同。根据预浓缩原理不同，可分为吸附-热解析、低温冷阱浓缩-热解析等。根据除水原理不同，可分为 Nafion 膜除水、低温除水和常温除水等等。检测器主要有双 FID、FID+MS、单 FID 等原理。

1.3 测量范围

测量范围分为目标组分和浓度范围两方面。在目标组分方面，目前生态环境部发布的《重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》中要求开展的是 PAMS57 组分的连续自动监测。此外，美国环保署开展的 VOCs 连续自动监测主要组分也为 PAMS57 组分。根据环境管理要求，目前国内外环境空气 VOCs 在线监测仪器厂商研发的仪器主要针对 PAMS57 组分。部分厂商采用 FID+MS 检测器，在 PAMS57 组分的基础上也能开展含氧、含氯等 VOCs 的连续自动监测，但相比 PAMS57 组分数据的正确度、精密度较差，且我国缺少该类组分混合气体国家标准物质，难以保障该类组分校准结果的准确性和计量溯源性。因此，本规范聚焦 PAMS57 组分环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统的计量校准，能够额外测量环境空气其它组分挥发性有机物等连续自动监测系统，也可参考本规范开展计量校准。

在浓度方面，目前我国未制定环境空气挥发性有机物浓度限值相关标准，环境空气中 VOCs 浓度普遍较低，各组分一般均低于 10nmol/mol，甚至普遍低于 1nmol/mol。只有部分工业园区周边站点或出现异常排放的站点部分特征组分浓度高于 10nmol/mol。在生态环境部制定的《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ1010-2018）等技术规范中，一般采用 0.5、2、4、6、8、10 nmol/mol 浓度点组成校准曲线。因此，为贴合我国环境空气 VOCs 的实际浓度水平，本规范的校准上限为 10 nmol/mol，其它测量区间的环境空气挥发性有机物连续自动监测系统可参照本规范开展校准和现场校准。

2、计量特性

2.1 样品采集时长

样品采集时长是衡量连续自动监测仪器出具的监测数据的时间代表性的重要指标。在1h的分析周期内，样品采集时长越长，越能代表这1h的环境空气VOCs浓度特征。在前期调研中，部分老型号VOCs连续自动监测仪器为实现1h分辨率，将样品采集时长压缩至10min以内，难以代表1h的环境空气VOCs浓度特征。此外，生态环境部制定的《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ1010-2018）中也明确要求“每小时累积采样时间应不少于 30 min”。因此，在本规范中明确提出每小时样品采集时长不少于30min。

2.2 分析周期

各级生态环境主管部门在臭氧污染防治工作中，均需要环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统出具小时分辨率的数据，以支撑光化学污染的成因分析等技术工作。因此，本规范要求分析周期 ≤ 60 min。

2.3 浓度示值误差

为评估监测系统在不同浓度水平的准确度，分别采用0.5nmol/mol、2nmol/mol和8nmol/mol代表臭氧前体挥发性有机物在环境空气中日常的低、中、高浓度水平。综合国内外相关标准规范与验证测试数据，特别是参考《国家环境空气监测网环境空气挥发性有机物连续自动监测质量控制技术规定（试行）》使用稀释后标气进行单点准确度核查的要求，以20%为合格标准。

2.4 关键组分分离度

能否有效分离57种目标组分是保障监测系统定性、定量准确的重要性能指标。本规范与生态环境部制定的《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ1010-2018）中对分离的要求保持一致，均为“环戊烷和异戊烷的分离度、2,3-二甲基戊烷和2-甲基己烷的分离度及邻-二甲苯和苯乙烯的分离度 ≥ 1.0 ”。

2.5 湿度干扰导致的示值误差

湿度是影响环境空气VOCs测量准确的重要干扰因素。一方面在预浓缩过程中如果除水效率不够，水份能够直接影响气相色谱/质谱测量的准确性。另一方面在除水过程中，部分组分可能同步损失，或者高湿度的空气将管路内壁附着的亲水组分洗出，进入后续预浓缩环节，影响监测结果。因此，美国环保署在PAMS监测网环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测过程中，使用加湿后的标准气体模拟真实空气测试仪器的准确度。在日常质量控制过程中，也使用加湿空白进行测试。为充分考虑湿度影响，本规范中专门增加了湿度干扰导致的示值误差这一计量特性，同步进行动态稀释、加湿，模拟真实

环境空气湿度的同时，控制稀释后的标气中VOCs浓度。通过比较相同浓度的标准气体加湿、不加湿测试结果，量化湿度干扰导致的示值误差。综合统计测试数据，将湿度干扰导致的示值误差合格标准设定为10%。

2.6 部分厂家仪器原理与验证数据

为验证本规范提出的计量特性与校准方法，起草单位选择了我国目前主要在用的环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统开展了校准实验。其中鹏宇昌亚和武汉天虹均采用塞特林冷阱进行电子制冷预浓缩与除水，高温解析后经气相色谱分离后采用FID+MS进行检测。博赛德采用毛细柱进行常温预浓缩于除水，高温解析后经气相色谱分离后采用FID+MS进行检测。谱育采用低温制冷预浓缩与除水，高温解析后经气相色谱分离后采用FID+MS进行检测。PE采用低温制冷预浓缩与除水，高温解析后经气相色谱分离后采用双FID进行检测。优泰采用低温制冷预浓缩与除水，高温解析后经气相色谱分离后采用单FID进行检测。

表1 部分厂家仪器实验数据

序号	生产厂家	样品采集时长 (min)	分析周期 (min)	低浓度示值 误差范围 (%)	低浓度示值 误差合格组 分数量	中浓度示值 误差范围 (%)	中浓度示值 误差合格组 分数量	高浓度示值 误差范围 (%)	高浓度示值 误差合格组 分数量	关键组分分 离度合格数 量	湿度干扰误 差范围 (%)	湿度干扰误 差范围合格 组分数量
1	A	34	60	-45.44~2.75	55	- 14.08~19.1 8	57	-7.89~20.90	56	3	-2.18~5.12	57
2	B	30	60	-9.18~19.45	57	-16~6.28	57	-16.93~ 0.16	57	3	-9.22~4.99	57
2	C	30	55	- 17.58~15.2 1	57	- 22.00~17.3 7	54	- 31.975~11.2 37	52	3	- 34.75~14.9 9	53
4	D	30	65	- 17.21~135. 89	50	- 13.08~22.5 4	56	- 13.596~5.5 5	57	2	-29.39~ 2.72	51
5	E	30	57.8	- 44.39~30.7 8	52	- 47.10~54.8 4	53	-53.2~17.02	54	3	- 38.46~23.2 1	44
6	F	40	60	- 19.31~145. 02	52	- 56.54~11.73	51	20	52	3	-6.39~21.83	50

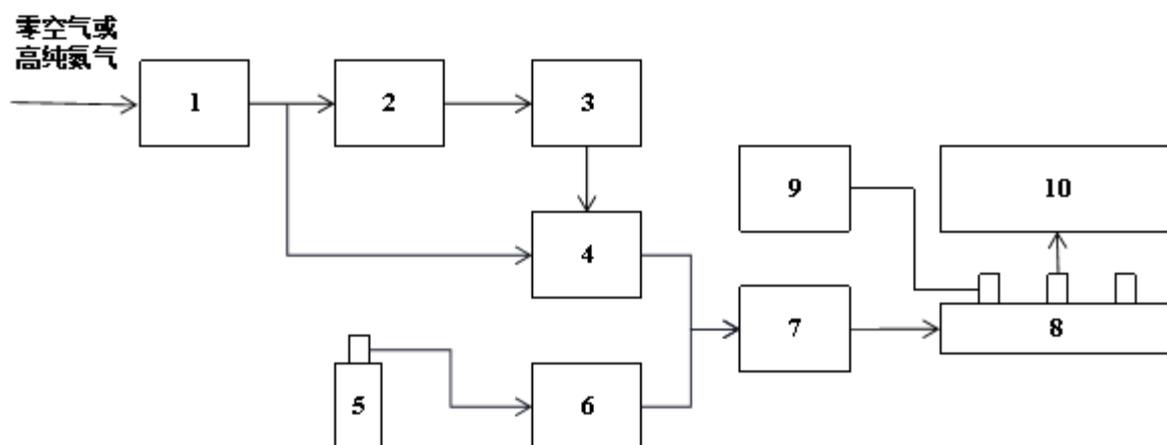
3、测量标准及其他设备

3.1 气体标准物质的要求

为提高校准效率，由于本次校准需要57组分VOCs的气体标准物质，因此，本规范采用氮气中乙烯、乙炔、乙烷等57组分挥发性有机物混合气体国家有证标准物质（已有国家一级标准物质与二级标准物质），一次进样即可获得57组分的示值误差等关键计量特性。参考《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ1010-2018）与《国家环境空气监测网环境空气挥发性有机物连续自动监测质量控制技术规范（试行）》相关要求，各组分的比例约为1:1，浓度约为1000nmol/mol或更低，稀释后的工作标气浓度 $U_{rel} \leq 5\%$ （ $k=2$ ），适用于 $\leq \pm 20\%$ 的示值误差合格标准要求。

3.2 气体动态稀释装置

由于本规范要求在进行动态稀释的同时进行加湿，因此气体动态稀释装置应具有湿度控制功能，稀释后的工作标准气体相对湿度能够控制在45%RH~55%RH（25℃）范围内。



1-流量控制器；2-流量控制器；3-湿度饱和器；4-混匀仓；5-气体标准物质；6-流量控制器；7-混匀仓；8-多支路管；9-湿度传感器；10-被校准监测系统；

具有加湿功能的气体动态稀释装置连接如上图所示。其中，流量控制器（1）用于控制稀释气流量，流量控制器（2）用于控制进入湿度饱和器的饱和湿气流量，流量控制器（6）用于控制气体标准物质流量。稀释后工作标准气体的湿度主要由流量控制器（1）和（2）进行控制，如不需要加湿，可以关闭流量控制器 2。标气的稀释比主要由流量控制器（1）和（6）进行控制。

湿度传感器（9）用于测量加湿后的工作标气的相对湿度。

连接管路、混匀仓、多支路管应进行惰性化处理，标气瓶应使用死体积较小的减压阀，

以减少吹扫平衡时间。应对管路进行适当加热，防止标气中水分凝结在管路。

4、校准方法

主要采用具有加湿功能的动态稀释仪稀释气体标准物质至低、中、高浓度校准示值误差与分离度，并通过比较中浓度加湿与非加湿标准气体校准湿度干扰导致的示值误差。

六、不确定度评价

按照JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》和JJF1059《测量不确定度评定与表示》相关要求，编写了附录E校准结果的不确定度评定示例（见校准规范）。