

上海市地方标准

DB31/T 1090—2018

环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范

Technical specification of online monitoring system of non-methane
hydrocarbon for ambient air quality

2018-05-21 发布

2018-08-01 实施

上海市质量技术监督局 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 技术要求 2

5 性能指标 3

6 检测方法 4

7 结果计算与表示 6

8 质量控制与质量保证 6

附录 A（资料性附录） 标准色谱图 8

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由上海市环境保护局提出并组织实施。

本标准由上海市环境保护局归口。

本标准起草单位：上海市环境监测中心、上海市化工环境保护监测站、上海市计量测试技术研究院。

本标准主要起草人：杨勇、高松、林长青、车祥、段玉森、刘红、江敏孜、丁臻敏、施禅臻、修光利。

环境空气非甲烷总烃在线监测技术规范

1 范围

本标准规定了非甲烷总烃在线监测系统的技术要求、性能指标、检测方法和质量控制与质量保证等。

本标准适用于环境空气及厂界非甲烷总烃在线监测。

工业区边界中非甲烷总烃在线监测可参考本标准执行。

非甲烷总烃在线监测方法包括直接法和差减法两类。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 168—2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则

HJ 193 环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统安装验收技术规范

HJ 212 污染物在线监控(监测)系统数据传输标准

HJ 477 污染源在线自动监控(监测)数据采集传输仪技术要求

HJ 654 环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法

JJG 700 气相色谱仪检定规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

非甲烷总烃 non-methane hydrocarbon

在本标准规定的测定条件下,在气相色谱仪的氢火焰离子化检测器上有响应的除甲烷外其他气态有机化合物的总和。

3.2

在线监测系统 online monitoring system

主要由采样装置、分析仪器、校准设备、数据采集和传输设备等部分组成。

3.3

厂界 boundary

生产企业的法定边界。若无法定边界,则指实际占地边界。

3.4

直接法 direct measurement method for non-methane hydrocarbon

将非甲烷总烃从总烃中分离,直接测定非甲烷总烃浓度的方法(标准色谱图参见附录 A)。

3.5

差减法 indirect measurement method for non-methane hydrocarbon

分别测定甲烷和总烃的浓度,计算二者差值得到非甲烷总烃浓度的方法(标准色谱图参见附录 A)。

3.6

工业区边界 boundary of the industry zone

由多个工业企业集中组成的、专门用于工业发展地块的法定边界或实际占地边界。

4 技术要求

4.1 站房设施

对站房设施的要求参照 HJ 193 执行。

4.2 分析周期

单个分析循环时间(分析周期)应不大于 5 min。

4.3 采样系统

4.3.1 采样管路应选用不与被监测挥发性有机物发生化学反应和不释放有干扰物质的材料。一般以不锈钢、聚四氟乙烯或硼硅酸盐玻璃等为制作材料,若采用不锈钢管,应全程进行惰性化处理。

4.3.2 采样管路无需加热,为了防止因室内外空气温度的差异而致使采样管路内壁结露对监测污染物吸附,采样管路应全程加装保温套。

4.3.3 其他对采样装置的功能要求执行 HJ 654 中规定。

4.4 分析系统

4.4.1 工作环境

工作温度 10℃~35℃;工作湿度 20%~85%;电源 220×(1±10%)VAC/50 Hz。

4.4.2 检测器

采用 FID 检测器,需具有自动点火和灭火自动切断氢气功能。

4.4.3 色谱柱

在分析周期内峰形完整;采用差减法的仪器,甲烷柱上氧峰与甲烷峰应完全分离。

4.4.4 柱温箱

具有良好的温度稳定性,确保保留时间稳定。该指标应符合 JJG 700 相关要求。

4.5 数据采集和传输系统

4.5.1 仪器需具有谱图显示功能,并将谱图和分析数据等信息按照 HJ 212 的要求自动定时上传至上位机平台。

4.5.2 监测数据实时采集、存储、计算、并能以报表形式输出,具有质量浓度和体积浓度单位换算功能。

4.5.3 能够自定义仪器状态参数报警限值,数据超出所设报警上限或低于报警下限时对数据进行标注并发送报警消息。

4.5.4 其他对数据采集和传输设备的功能要求执行 HJ 477 中规定。

4.6 校准系统

校准系统主要由零气发生器和动态校准仪组成,用于对分析仪器进行校准。动态校准仪内部所有

管路以及管路接头处均需要惰性化处理(包括质量流量控制器内部管路)。动态校准仪应符合表 1 指标要求,且具备质量流量控制器的流量校准以及序列设置功能,可以实现自动校准。

表 1 动态校准仪技术性能指标

设备名称	性能指标	技术要求
动态校准仪	稀释比率	1/20~1/1 000
	流量计多点 ^a 准确度	±1%
	工作环境	0℃~40℃
^a 流量计多点包括 10% C.S.、30% C.S.、50% C.S.、70% C.S.、90% C.S.。		

4.7 辅助设施

氢气和氮气纯度不小于 99.999%;零气要求总烃含量低于 $5 \times 10^{-3} \mu\text{mol/mol}$ 。

在厂界不宜使用氢气钢瓶;当采用氢气发生器时,仪器内部应有自动报警与氢气自动切断装置。

5 性能指标

5.1 方法检出限

非甲烷总烃方法检出限: $\leq 5 \times 10^{-2} \mu\text{mol/mol}$ 。

5.2 测量范围

非甲烷总烃测量范围:至少 $0 \mu\text{mol/mol} \sim 8 \mu\text{mol/mol}$,最小显示单位 $1 \times 10^{-3} \mu\text{mol/mol}$ 。

5.3 空白

空白样品非甲烷总烃浓度: $\leq 5 \times 10^{-2} \mu\text{mol/mol}$ 。

5.4 校准曲线

非甲烷总烃校准曲线最高点应不小于 $8 \mu\text{mol/mol}$,校准曲线最低点应为检出限浓度点。校准曲线的相关系数 $R^2 \geq 0.999$ 。校准曲线上各浓度点残差与理论浓度的比值应在 ±10% 以内。计算方式见 6.3 节。

校准曲线可分为两段,各段应同时满足上述相关系数要求,且定量时根据样气浓度,能自动切换所用校准曲线。

5.5 24 h 零点漂移

仪器连续运行分析零气,24 h 零点漂移: $\pm 5 \times 10^{-2} \mu\text{mol/mol}$ 。

5.6 24 h 量程漂移

24 h 20% 量程漂移: $\pm 3\%$;24 h 80% 量程漂移: $\pm 3\%$ 。

5.7 重复性

连续 6 次非甲烷总烃测量结果的相对标准偏差: $\leq 5\%$ 。

5.8 相对示值误差

连续 6 次非甲烷总烃测量结果平均值与理论值偏差： $\pm 10\%$ 。

5.9 高浓度残留

残留浓度： $\leq 1\%$ 标准气体浓度。

5.10 多组分测定示值误差

对甲苯(芳香烃)、乙酸乙酯(含氧衍生物)及三氯乙烯(卤代烃)的测定值与理论浓度的比值应在一定范围:甲苯 $90\% \sim 105\%$, 乙酸乙酯 $\geq 70\%$, 三氯乙烯 $95\% \sim 110\%$; 同浓度丙烷与甲烷响应的比值范围应在 $2.7 \sim 3.3$ 之间。

5.11 响应时间

响应时间： ≤ 5 min。

6 检测方法

6.1 方法检出限

参照 HJ 168—2010 附录 A 中 A.1.1 计算,应符合 5.1 的要求。

6.2 空白

待仪器稳定后,通入零气,测定非甲烷总烃浓度,应符合 5.3 的要求。

6.3 校准曲线

校准序列至少包含 5 个浓度点,通入不同浓度甲烷丙烷混合标准气体,以甲烷/非甲烷总烃/总烃浓度为横坐标,以其对应的响应值(峰面积或峰高)为纵坐标,绘制甲烷/非甲烷总烃/总烃的校准曲线。

将校准曲线上浓度为 c_i 的点所对应的响应值,代入校准曲线拟合方程,得到拟合浓度值 $\hat{c}_i$ 。按式(1)计算各点的残差 u_i 与该点理论浓度 c_i 的比值 r_i ,应符合 5.4 的要求。

$$r_i = \frac{u_i}{c_i} = \left(1 - \frac{\hat{c}_i}{c_i}\right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

r_i ——校准曲线第 i 点的残差与该点理论浓度比值($i=1,2,3\dots$), %;

u_i ——校准曲线第 i 点的残差($i=1,2,3\dots$), 单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol}/\text{mol}$);

$\hat{c}_i$ ——校准曲线第 i 点的拟合浓度($i=1,2,3\dots$), 单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol}/\text{mol}$);

c_i ——校准曲线第 i 点的理论浓度($i=1,2,3\dots$), 单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol}/\text{mol}$)。

6.4 24 h 零点漂移

待测仪器运行稳定后,通入零气进行分析,待读数稳定后,记录连续 3 次稳定读数;待测分析仪器连续运行 24 h(期间不允许任何维护和校准)后重复上述操作。按式(2)计算 24 h 零点漂移 ZD ,应符合 5.5 的要求。

$$ZD = \bar{Z} - \bar{Z}' \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ZD ——24 h 零点漂移,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol}/\text{mol}$);

$\bar{Z}$ ——连续 3 次零气测定结果平均值,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol}/\text{mol}$);

$\bar{Z}'$ ——24 h 后连续 3 次零气测定结果平均值,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol}/\text{mol}$)。

6.5 24 h 量程漂移

待测仪器运行稳定后,通入 20% 量程甲烷丙烷混合标准气体进行分析,记录连续 3 次稳定读数;继续通入 80% 量程甲烷丙烷混合标准气体,记录连续 3 次稳定读数。待测分析仪器连续运行 24 h(期间不允许任何维护和校准)后重复上述操作。分别按式(3)和式(4)计算 24 h 20% 量程漂移 SD_{20} 和 24 h 80% 量程漂移 SD_{80} ,应符合 5.6 的要求。

$$SD_{20} = \frac{\bar{M}_{20} - \bar{M}_{20}'}{F.S. \times 20\%} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$SD_{80} = \frac{\bar{M}_{80} - \bar{M}_{80}'}{F.S. \times 80\%} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$SD_{20}(SM_{80})$ ——24 h 20%(80%)量程漂移;

$\bar{M}_{20}(\bar{M}_{80})$ ——连续三次 20%(80%)量程标准气体测定结果平均值,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol}/\text{mol}$);

$\bar{M}_{20}'(\bar{M}_{80}')$ ——24 h 后连续三次 20%(80%)量程标准气体测定结果平均值,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol}/\text{mol}$);

$F.S.$ ——满量程,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol}/\text{mol}$)。

6.6 重复性

待测仪器运行稳定后,分别连续测定 20% 及 80% 量程甲烷丙烷混合标准气体 6 次,计算测定值的相对标准偏差,应符合 5.7 的要求,计算公式参照 HJ 168—2010 附录 A 中 A.3.1。

6.7 相对示值误差

待测仪器运行稳定后,分别连续测定 20% 及 80% 量程甲烷丙烷混合标准气体 6 次,记录测定结果,分别按式(5)和式(6)计算 20% 量程相对示值误差 RE_{20} 和 80% 量程相对示值误差 RE_{80} ,应符合 5.8 的要求。

$$RE_{20} = \left(\frac{\bar{N}_{20}}{F.S. \times 20\%} - 1 \right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$RE_{80} = \left(\frac{\bar{N}_{80}}{F.S. \times 80\%} - 1 \right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

RE_{20}, RE_{80} ——满量程 20%、80% 相对示值误差;

$\bar{N}_{20}, \bar{N}_{80}$ ——连续六次 20%、80% 量程标准气体测定结果平均值,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol}/\text{mol}$)。

6.8 高浓度残留

采集浓度为 15 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的甲烷丙烷混合标准气体 5 个循环后,立即采集零气,第一个分析周期所得非甲烷总烃测定值即为残留浓度,应符合 5.9 的要求。

6.9 多组分测定示值误差

分别通入 4 $\mu\text{mol/mol}$ 的甲苯、乙酸乙酯、三氯乙烯标准气体,记录连续三次测定结果,计算实测平均值与理论值之比;通入甲烷丙烷混合标准气体,计算丙烷和甲烷响应值之比,应符合 5.10 的要求。

6.10 响应时间

进行两次空白分析后,通入满量程 80%浓度的甲烷、丙烷混合标准气体,非甲烷总烃测定结果达到标准气体浓度 90%以上所需的时间称为响应时间,应符合 5.11 的要求。

7 结果计算与表示

7.1 结果计算

本标准以体积分数表示甲烷、非甲烷总烃或总烃的浓度。样品中甲烷、非甲烷总烃或总烃的质量浓度,按照式(7)进行计算:

$$w = \varphi \times \frac{12}{22.4} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

w ——样品中甲烷、非甲烷总烃或总烃的质量浓度(以碳计),单位为毫克每立方米(mg/m^3);

φ ——样品中甲烷、非甲烷总烃或总烃的体积分数,单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol}/\text{mol}$);

12 ——碳原子的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

22.4——标准状态下气体的摩尔体积,单位为升每摩尔(L/mol)。

7.2 结果表示

测定结果以 $\mu\text{mol/mol}$ 表示,保留三位有效数字。

8 质量控制与质量保证

8.1 量值传递

用于传递的皂膜流量计、湿式流量计、活塞式流量计、标准气压表、温度计,每年至少送国家有关部门进行计量检定和量值传递一次。

每半年至少对动态校准仪进行一次质量流量准确度检查。

标准气体应可追溯至国家一级标准或者国际同等级以上标准。

8.2 质量控制周期和要求

8.2.1 每日质控

检查仪器保留时间漂移情况,以确保非甲烷总烃测量的准确性。

8.2.2 每周质控

完成点检并做好记录,包括:氢气发生器、载气和零气供应情况以及主要性能指标检查,并做好定量保留时间范围校准记录;开展零点检查,若非甲烷总烃测定浓度大于方法检出限,应重新校准;开展标点检查,若定量误差超出 $\pm 10\%$,应重新校准。

8.2.3 每月质控

至少进行一次采样流量检查,当误差超过 $\pm 10\%$,应对仪器进行校准。

8.2.4 每季质控

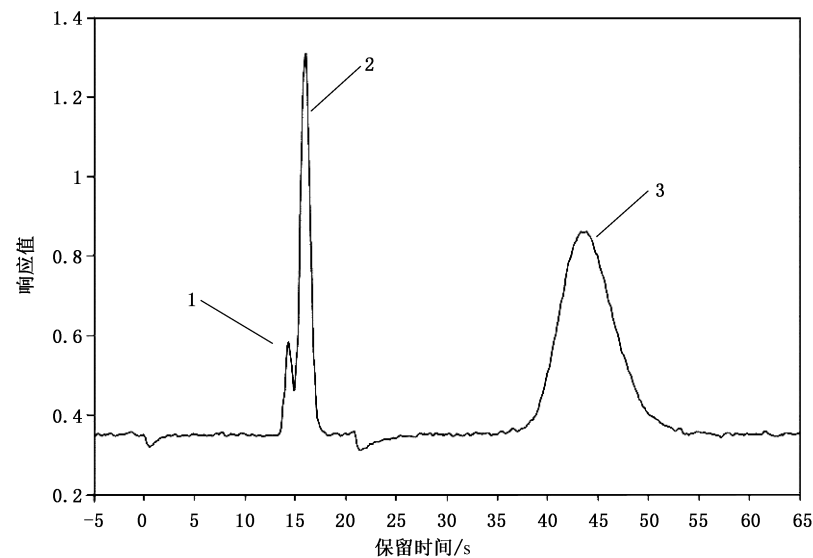
使用标准气体更新多点校准曲线。校准曲线上各浓度点残差与理论浓度的比值应在 $\pm 10\%$ 以内。

8.2.5 每年质控

至少进行一次监测仪器的系统保养,对采样管路、仪器内部进样管路和检测器进行清洗等;更换必要的耗材与配件。保养及维修后,应进行多点校准以及重复性和检出限的测定,以确保仪器在维护前后数据的准确性和可比性。

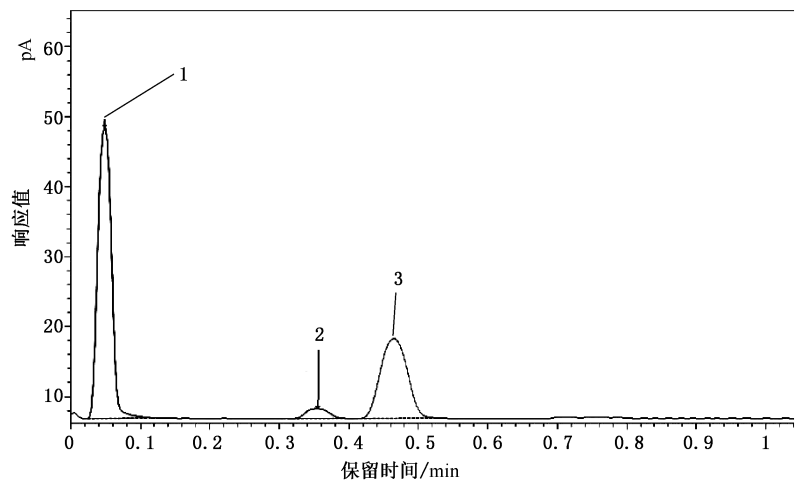
附 录 A
(资料性附录)
标准色谱图

标准色谱图见图 A.1 和图 A.2。



说明：
1——氧峰；
2——甲烷峰；
3——非甲烷烃峰。

图 A.1 直接法色谱图



说明：
1——总烃峰；
2——氧峰；
3——甲烷峰。

图 A.2 差减法色谱图

