

团 体 标 准

T/SHAEPIXXX-2025

环境空气挥发性有机物连续自动监测技术规范 (征求意见稿)

Technical specification for continuous automatic monitoring of volatile
organic compounds in ambient air

2025-XX-XX 发 布

2025-XX-XX 实 施

上海市环境保护产业协会 发 布

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 系统组成	2
5 安装、调试、试运行与验收	3
6 日常运行维护	8
7 质量控制和质量保证	11
8 数据审核和处理	14
附录 A （资料性） 116 种挥发性有机物组分表	19
附录 B （资料性） 智能监控单元及要求	19
附录 C （资料性） 挥发性有机物监测系统安装调试报告	24
附录 D （资料性） 挥发性有机物监测系统试运行报告	29
附录 E （资料性） 挥发性有机物监测系统验收报告	31
附录 F （资料性） 部分常见的异常数据识别算法	34
附录 G （资料性） 基于实测数据阈值的健康状态评估指数	35
附录 H （资料性） 健康评估权重系数算法	36
附录 I （资料性） 不确定度评估方法	37
附录 J （资料性） 挥发性有机物监测系统运行和质控记录表	42

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。

本文件由上海市环境保护产业协会提出。

本文件由上海市环境保护产业协会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件参与起草人：

本文件首批承诺执行单位：

环境空气挥发性有机物连续自动监测技术规范

1 范围

本文件规定了环境空气挥发性有机物（VOCs）连续自动监测系统（以下简称“系统”）组成、基本内容和要求，描述了安装、调试、试运行与验收、日常运行维护、质量控制和质量保证、数据审核和处理的方法。

本文件适用于环境空气 57 种或 116 种 VOCs 组分连续自动监测，具体组分详见附录 A。

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。

GB/T 42983.3 工业机器人 运行维护 第 3 部分：健康评估

GB 50093 自动化仪表工程施工及质量验收规范

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 污染源自动监控（监测）系统数据传输标准

HJ 759 环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法

HJ 818 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范

HJ 1010 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

DB31/T 310006 大气超级站质控质保体系技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

环境空气 VOCs 连续自动监测系统 automated ambient air VOCs monitoring

指采用气相色谱/质谱类连续自动监测技术对环境空气 VOCs 组分进行连续的样品采集、处理和分析的系统。

3.2

智能监控单元 intelligent monitoring unit

指采用智能感知器件对站房、设备以及辅助设施等状态进行自动监控的组成单元。

3.3

智能运维 intelligent operation and maintenance

指采用智能方法实现运维对象状态监测、故障诊断、故障预警、故障告警、运维管理、设备管理、远程维护、预测性维护等工作，保障系统的正常运行。

智能运维是利用大数据分析、人工智能、自动化技术等，实现监测设备状态的实时监控、故障预警和自动化维护，提高监测设备的运行效率和可靠性，同时也可以对运维过程进行智能化改造，实现运维管理的自动化和智能化，包括基于自动装置的智能运维、基于数据驱动的智能运维和基于系统健康度驱动的智能运维等。

3.4

阈值法 threshold method

指将设备状态运行的数据与指定的阈值相比较来判断设备正常与否的方法。

3.5

异常值检测法 anomaly detection

指采用统计学方法找出观测数据中与其它观测值明显不相符的数值的判断方法，常见的统计学异常值检测法包括 Z-score 法、箱线图法、密度检测法和基于模型的方法等。

3.6

机器学习 machine learning

指一种通过算法和模型使计算机从数据中自动学习并进行预测或决策的技术，其核心是让计算机在没有明确编程指令的情况下，通过对大量数据的分析，识别模式和规律，构建适应新数据的模型。包括监督学习、无监督学习和强化学习等。

3.7

健康状态 health state

指环境空气 VOCs 连续自动监测系统的健康程度。

3.8

智能数据审核 intelligent data audit

指采用人工智能等方法对原始数据进行自动审查和审核的过程。

4 系统组成

系统由样品采集单元、质控单元、气源单元、分析单元、智能监控单元、数据采集和传输单元、数据分析和智能诊断单元等组成，见图 1。

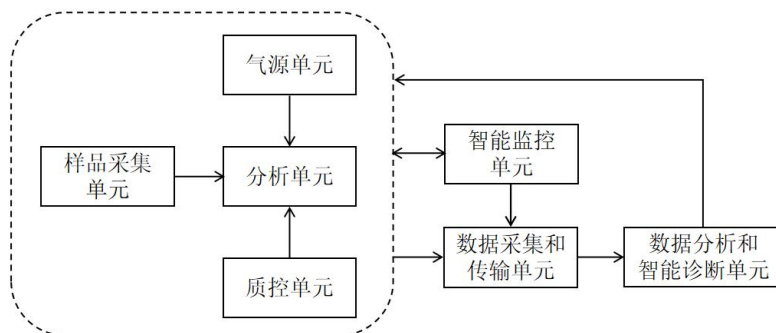


图 1 系统组成示意图

4.1 样品采集单元

样品采集单元实现环境空气 VOCs 样品的连续自动采样，可直接采用满足要求的独立管路；也可以采用多支路采样总管，VOCs 采样支管应位于采样总管的最前部。采样管路、采样装置的材料和安装应不影响仪器测量。采样管路应尽可能短。其它要求满足 HJ 1010 中样品采集单元的要求。

4.2 质控单元

质控单元主要由零气、标准气及稀释系统等组成，用于对分析仪器进行校准及单点质控检查。应具有自动和/或手动通标质控、校准功能。其它要求满足 HJ 1010 中质控单元的要求。

4.3 气源单元

气源单元用于提供系统运行所需的载气、燃气和助燃气等，气体进入分析单元前需加装除烃装置。

4.4 分析单元

分析单元用于对采集的环境空气 VOCs 进行富集和分离，并对其进行准确定性和定量。分析单元由富集模块、柱温箱、色谱柱和检测器等组成。其它要求满足 HJ 1010 中分析单元的要求。

4.5 智能监控单元

智能监控单元通过加装智能感知传感器，实现对站房及其样品采集单元、气源单元、质控单元、分析单元等运行状态的实时监控与告警，具体监控单元清单及要求参见附录 B。

4.6 数据采集和传输单元

数据采集和传输单元用于采集、处理和存储各类状态参数和监测数据等，并能按指令传输监测数据、告警信息和设备工作状态信息，具有断电保护功能，能够在断电时保存系统参数和历史数据；具有内置智能判定算法，对标气、管路漏气等具有自检和处置功能。其它要求满足 HJ 1010 中数据采集和传输单元的要求。

4.7 数据分析和智能诊断单元

数据分析和智能诊断单元以物联网、区块链、大数据和人工智能等技术为支撑，对环境空气 VOCs 自动监测系统的状态参数、监测数据和谱图等进行全方位感知、深度分析和智能诊断。通过与现场自动化装置的协同运作，实现运行维护的智能自动管控，提前预防预警故障，快速响应设备突发应急事件并进行告警和处置，远程智能实施与评估质量控制，以及对监测数据进行智能审核与异常告警。

5 安装、调试、试运行与验收

5.1 安装

5.1.1 监测点位

监测点位应满足 HJ 193 5.1 的要求。

5.1.2 监测站房要求

监测站房应满足 HJ 193 5.2 及站房自动化控制设备配置要求，按照附录 B。

5.1.3 架设要求

系统应单独配电并接地，安装独立的漏电保护开关并不受其他设备故障的影响。

应为系统单独安装不间断电源（UPS）设备，保证外部断电后能完成当前周期的测量和数据上传以及断电预警信息等发送。

系统安装应满足 GB 50093 的相关要求，系统应配置专用的机架，并合理分配空间以便于日常运维和检修，机架或支撑架应放置于平整坚实地面，与仪器的连接及固定部位应受力均匀、连接可靠，避免在运行过程中产生震动；监测系统架设位置应处于温湿度稳定区，不受站房内空调吹风口的直接影响。系统连接采样总管的支管应尽可能短，最长不得超出 3 米。辅助设施设备应有固定位置，并配安全措施。

5.1.4 采样系统要求

采样系统应满足 HJ 1010 5.4.1 及以下要求：

- a) 采样系统监控配置及要求按照附录 B；
- b) 采样系统监测参数以数字量输出。

5.2 调试

监测系统应在现场安装并正常运行 72h 后，进行调试检测，调试检测性能指标结果应满足表 1 要求。

表 1 安装调试技术性能指标及要求

序号	技术性能指标		要求
1	系统空白		$\leq 0.1 \text{ nmol/mol}$
2	线性度	相关系数	≥ 0.99
		最低点回算偏差	90%组分 $\leq 30\%$
		残差	90%组分 ≤ 0.3
		截距检验	截距可忽略(>80%组分)
3	方法检出限		90%组分 $\leq 0.1 \text{ nmol/mol}$
4	准确度	正确度	90%组分 $\leq 15\%$
		精密度	90%组分 $\leq 10\%$
5	分离度（FID 检测的物质：环戊烷和异戊烷、2,3-二甲基戊烷和 2-甲基己烷、邻-二甲苯和苯乙烯）		≥ 1
6	系统残留		90%组分 $\leq 0.1 \text{ nmol/mol}$

5.2.1 调试检测的一般要求

现场完成系统安装后，仪器通电测试连续运行稳定后，进行调试检测。

如果因系统故障、断电等造成调试检测中断，检测系统恢复正常后，应重新开始调试检测。

调试检测后应编制安装调试报告，安装调试报告格式按照附录 C。

5.2.2 调试检测指标和检测方法

(1) 线性度

在仪器正常工作状态下，依次从低浓度到高浓度通入 0.5、2、4、6、8、10 nmol/mol 的标准气体进样分析，每个浓度分析 3 次，氢火焰离子化检测器采用外标法，目标化合物浓度为横坐标，目标化合物峰面积为纵坐标，用最小二乘法绘制标准曲线；质谱检测器采用内标法，目标化合物和内标物的浓度比为横坐标，目标化合物与内标物定量离子的响应值之比为纵坐标，用最小二乘法绘制标准曲线，使用标准曲线计算最低点浓度，按 HJ 1010 7.3 公式（1）计算其测量平均值与标准值的相对误差。分别根据拟合后的曲线，按公式（1）计算各梯度点拟合值与理论值的差值，取所有差值绝对值的最大值即为残差。

$$e_{nk} = y_{nk} - \hat{y}_n \quad (1)$$

式中： e_{nk} ——第 n 点第 k 次测定的拟合残差，nmol/mol；

y_{nk} ——第 n 点第 k 次测定的曲线回代浓度，nmol/mol；

$\hat{y}_n$ ——第 n 点的曲线浓度，nmol/mol。

理想的回归直线，截距 $a=0$ ，曲线通过原点；由于存在难以控制的随机因素，多数直线在表观上 $a \neq 0$ ，不通过原点。遇此情况则应按统计程序检验其是否通过原点（ $a_0=0$ ），即将截距 a 与 0 作 t 检验，当取 95%置信水平，经检验无显著性差异时， a 可做 0 处理，按公式（2）计算。

$$t = \frac{|a - a_0|}{s_y \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}}} \quad (2)$$

式中： a ——标准曲线的截距；

a_0 ——原点的值，此时为 0；

n ——校准直线点数；

$\bar{x}$ ——自变量平均值；

S_{xx} ——自变量均方；

S_y ——剩余标准偏差。

若 $|t| < t_{(0.05, n-2)}$ ，则 $a=0$ ，曲线通过原点。当 a 与 0 有显著性差异时，表示校准曲线的回归方程有明显的截距，截距检验不合格。

(2) 方法检出限

仪器正常运行条件下，通入估计为方法检出限 1~10 倍的标准气体进行 n 次（ $n \geq 7$ ）平行测定，按 HJ 1010 7.5 公式（3）和（4）计算方法检出限。

对方法检出限进行合理性评价，要求 90%的组分样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10%的组分样品浓度应不超过 20 倍计算出的方法检出限。

(3) 准确度

准确度包括正确度和精密度。仪器正常运行条件下，宜使用浓度 ≤ 2 nmol/mol 的标气进行分析，每次至少重复测试 7 次，按 HJ 1010 7.6 公式（5）计算平均测量浓度与已知标准气体浓度的相对误差，即为正确度；按 HJ 1010 7.6 公式（6）计算多次测量浓度的相对标准偏差 RSD，即为精密度。

(4) 系统空白

系统空白是指系统连续两次仅通入载气,不采集样品气、零气进行分析,记录第2次空白分析结果。

(5) 系统残留

校准曲线最高点分析结束后,连续两次通入高纯氮气或零气进行分析,记录第2次测量浓度值。

(6) 分离度

系统正常工作状态下通入标准曲线中间浓度点的标准气体,对于采用 FID 检测的目标化合物,根据峰宽和保留时间计算目标化合物与其相邻化合物的分离度。分离度计算方法和要求满足 HJ 1010 7.7。

5.3 试运行

监测系统经过安装和调试,且各项调试检测性能指标满足要求时,进行至少 60 天的试运行。

因监测系统故障等造成试运行终止,监测系统恢复正常后,应继续开始试运行。

试运行结束后,按照公式(3)计算监测系统数据有效率,要求各组分的数据有效率应 $\geq 80\%$ 。

$$D = \frac{T-t}{T} \quad (3)$$

式中: D——数据有效率, %;

T——试运行总小时数, 个;

t——仪器数据缺失及明显异常的小时数, 个。

数据缺失指正常维护及仪器故障导致的数据缺失,明显异常数据指试运行期间单点质控核查不满足性能指标要求时,其前后 24 小时的数据均标记为异常数据。

根据试运行结果,编制试运行报告,试运行报告格式参见附录 D。

5.4 验收

5.4.1 验收条件

申请验收前应具备以下条件:

- a) 监测系统应满足 HJ 1010 要求,并具备相关证明材料;
- b) 完成安装、调试及试运行,具备监测系统安装调试报告、试运行报告和联网证明。

5.4.2 验收内容

5.4.2.1 性能指标验收

验收检测时监测系统参数应与调试时保持一致。验收检测性能指标相应测试方法见 5.2,测定结果应符合表 2 的要求。

表 2 验收检测技术性能指标要求

序号	技术性能指标		要求
1	系统空白		$\leq 0.1 \text{ nmol/mol}$
2	线性度	相关系数 R	≥ 0.99
		最低点回算偏差	90%组分 $\leq 30\%$

		残差	90%组分≤0.3
		截距检验	截距可忽略(≥80%组分)
3	方法检出限		90%组分≤0.1 nmol/mol
4	期间准确度	期间正确度	90%组分 FID≤15%; 90%组分 MS≤30%
		期间精密度	90%组分≤10%
5	漂移	保留时间漂移	≤±0.3 min
		零点漂移	90%组分≤0.1 nmol/mol
		标气浓度漂移	90%组分 FID≤15%; 90%组分 MS≤30%
6	系统残留		90%组分≤0.1 nmol/mol
7	采样流量		≤±5%

(1) 期间准确度

初始校准后,连续运行 7 天,期间不准进行任何校准操作,以每日所有组分的工作点外标结果作为评价数据,对氢火焰离子检测器检测组分的测量浓度、质谱检测器检测组分的测量浓度以及保留时间漂移开展评估计算。

期间准确度计算方式同调试准确度。

(2) 保留时间漂移

第 n 天保留时间漂移按 HJ 1010 7.9 公式(10)计算,然后取 7 天中最大值为该物质保留时间漂移。

(3) 零点漂移

在仪器正常工作状态下,通入高纯氮气,计算待测仪器连续 3 次测得浓度平均值。通气结束后,待测分析仪器连续运行 24h(期间不允许任何维护和校准)后,重复上述操作,并计算 24h 后 3 次测量浓度的平均值。按公式(4)计算第 n 天零点漂移,然后取 7 天中最大值为该物质零点漂移。

$$d_n = |\overline{C_n} - \overline{C_{n-1}}| \quad (4)$$

式中: d_n ——待测分析仪第 n 天零点漂移, nmol/mol;

$\overline{C_n}$ ——第 n 天连续 3 次测量的平均浓度, nmol/mol;

$\overline{C_{n-1}}$ ——第 n-1 天连续 3 次测量的平均浓度, nmol/mol。

(4) 标气浓度漂移

按 HJ 1010 7.9 公式(9)计算第 n 天标气浓度漂移,然后取 7 天中最大值为该物质标气浓度漂移。

5.4.2.2 联网验收

联网验收应满足 HJ 193 的相关要求,并完成站房、采样系统、设备质控信息及仪器关键状态参数、监测数据的联网。

5.4.2.3 相关制度、记录和档案验收

相关制度、记录和档案验收应满足 HJ 193 8.2.3 的相关要求。

5.4.2.4 验收报告

验收通过后由验收单位出具验收报告，验收报告格式见附录 E。验收报告应附安装调试报告、试运行报告和联网证明等。

6 日常运行维护

6.1 一般要求

6.1.1 每日运维内容要求

主要包括系统状态参数检查、基线检查、保留时间漂移检查、质谱检测器内标响应检查，详细检查要求按照 DB31/T 310006 中 D2.1 的每日监控相关内容。

6.1.2 每周运维内容要求

监测站房及辅助设备周巡检：监测站房及周边环境应满足 HJ 193 的相关要求，监测站房及辅助设备日常巡检应满足 HJ 818 的相关要求。

环境空气 VOCs 自动监测系统的每周运维内容包括采样管路及辅助设施检查、富集/解析模块状态参数、气相色谱和检测器参数以及运行状况等仪器状态参数运行及告警情况检查，详细检查要求按照 DB31/T310006 中 D2.2.2 的每周维护相关内容。

6.1.3 其它运维内容要求

其它运维内容和要求满足 DB31/T310006 中 D2.2.3 的其它维护相关内容。

6.2 智能运维

6.2.1 基于自动装置的智能运维

通过采用自动装置实现远程定期自动更换耗材或配件，如过滤膜、CO₂ 去除管、辅助气体、去离子水添加等，也可建立以上部件与仪器状态参数数据的变化关联，智能分析判断该耗材或配件的更换周期或时间。

过滤膜智能更换：使用滤膜更换装置以及对滤膜端进行压力监控，构建滤膜拥堵与压力变化曲线，自动诊断压力差是否达到阈值或自动设定滤膜更换周期，实现滤膜自动更换。

CO₂ 去除管智能诊断与更换：通过仪器谱图信号变化（如丙烷峰型分叉）以及专家经验法实现对 CO₂ 去除管智能诊断预警与自动更换。

气体压力智能监控：加装气体压力传感器，实时监控标准气体、辅助气体压力变化，在压力降低到使用阈值时进行自动预警或者自动切换。

氢气发生器去离子水智能添加：实时监测去离子水液位，当液位低于设定阈值，自动触发添加机制，实现去离子水的精准补充。

6.2.2 基于数据驱动的智能运维

部分常见的异常数据识别算法，如阈值法、异常值检测法和机器学习法，详见附录 F。

6.2.2.1 状态参数驱动的智能运维

站房及辅助设施的智能监控与预警：根据附录 B 设定的阈值，对站房及辅助设施的各类参数进行实时跟踪评估、诊断与预警。预警时自动推送问题至运维人员，进行人工复核检查。

采样系统的智能监控与预警：根据附录 B 设定的阈值，对采样系统的各类参数进行实时跟踪评估、诊断与预警。预警时自动推送问题至运维人员，进行人工复核检查。

VOCs 自动监测系统智能监控与预警：运用阈值、异常值检测及机器学习技术，针对前处理、色谱、质谱和氢火焰离子化检测器等关键部件，建立状态参数异常诊断阈值或模型。借助大数据平台实时跟踪所有状态参数，运用模型实时评估、诊断与预警。预警时自动推送问题至运维人员，进行人工复核检查。

6.2.2.2 质控数据驱动的智能运维

内标响应智能监控与预警：若采用质谱检测器，需对质谱内标化合物特征离子丰度进行自动诊断检查判断质谱内标定量离子峰面积是否在校准曲线绘制时离子峰面积的 50-150% 范围内（如系统监测氟利昂 11、12、113 等天然源组分，可将其作为天然内标系统定量稳定性的检查指标），若不满足要求，预警将内标响应不稳定问题实时推送相关信息至运维人员，运维人员开展人工复核检查。

外标响应智能监控与预警：对外标化合物响应偏差进行自动诊断检查判断是否合格，若不满足要求，预警将外标响应不合格问题实时推送相关信息至运维人员，运维人员开展人工复核检查。

6.2.2.3 谱图驱动的智能运维

谱图基线智能监控与预警：通过对仪器每个实时采集的谱图与仪器正常图谱（质谱为 TIC 图）基线进行校验比对分析，若校验不满足要求，预警将基线问题实时推送相关信息至运维人员，运维人员开展人工复核检查。

谱图保留时间漂移智能监控与预警：选择系统中保留时间前、中、后各段经常检出且浓度较高的特征 VOCs 组分，检查保留时间信息自动跟踪计算以上组分保留时间漂移是否超出 0.5 min。若超出 0.3min 即发送相关预警，推送至运维人员，重新设置保留时间积分窗或检查维护仪器。

谱图峰型以及峰强度干扰智能识别与预警：通过对仪器每个实时采集的谱图峰最高强度进行阈值设定，若超过该强度要求，预警将该问题实时推送相关信息至运维人员，运维人员开展人工复核检查。

4-溴氟苯（BFB）关键离子丰度衰减识别与预警：通过对仪器调谐报告中 BFB 关键离子丰度变化的识别，当偏差超出 30% 以上，进行智能预警并提出人工干预检查 MS 真空度是否正常、离子源污染、灯丝衰减、标气污染检查等措施。

6.2.3 基于系统健康度驱动的智能运维

系统健康度驱动的智能运维以单参数健康指数为基础，综合运用模糊层次分析法与熵值法精准确定权重系数，构建出一套多指标加权、多参数分层的环境空气 VOCs 自动监测系统健康状态评价体系。

基于系统的健康度驱动的智能运维的流程如下：按 GB/T 42983.3，定义和划分健康状态等级，确定系统健康度评估方法，构建评估指标体系。

6.2.3.1 系统健康状态等级划分

环境空气 VOCs 连续自动监测系统的健康等级宜按表 3 进行划分。

表 3 健康状态划分等级与健康指数的对应关系

序号	健康指数 H (t)	健康状态定义
1	80~100	健康
2	60~80	退化
3	<60	故障

6.2.3.2 系统健康度评估方法

目前主流的环境空气 VOCs 连续自动监测系统均是由前处理系统、气相色谱系统和检测器系统构成，将整个系统健康度作为目标层，向下总共分为 3 层，分别为目标层（系统层）、层次 1（部件层）、层次 2（参数层）。参数选择详见附录 B 参数清单。

对于系统在监测过程中对应的健康状态评估，宜采用如下方法确定：

A) 对于事件型指标，如仪器报警状态等，一旦发生即故障。

B) 对于实时监测型指标，根据监测数据阈值以及失效特征服从的统计分布特征来选择对应的评价算法，详见附录 F；若无合适的阈值，可以采用监测数据平均值为健康，距离平均值 σ （标准差）处为退化，距离平均值 3σ （标准差）为故障进行评估，评估方法参见 GB/T 42983.3 中 7.1。

C) 对于难以获取监控参数的部件，如果已知该部件的全生命周期时间和实际使用时间，根据公式（5）进行评估。

$$H(t) = 100 - 40\left(\frac{t}{T}\right)^k \quad (5)$$

式中：H (t) ——健康指数；

t——部件的实际已经使用时间；

T——部件的全生命周期时间；

k——该特征参数与系统健康状态的关系，k=1 表明采用线性评价计算。

6.2.3.3 系统健康度评估体系

a) 参数的健康度评估

根据系统各部件参数的特性，选择合适的健康状态评估算法，得到某一参数的健康指数 H (t)。

b) 系统的健康评估

对于系统有多个关键部件，每个部件下有多个关键参数，根据公式（6）以加权求和的方式计算 H (t)。

$$H(t) = \sum_{k=1}^{N_i} (w_{i,k} \times H_{i,k}(t)) \quad (6)$$

式中：H_{i,k}(t)——部件 i 的第 k 个指标的健康分数；

N_i——部件 i 的所有实时型健康指标的数量；

w_{i,k}——部件 i 的第 k 个实时型健康指标在所有 N_i 个指标中的权重。

其中权重系数的确定及方法见附录 H。

7 质量控制和质量保证

7.1 质量控制

7.1.1 日常质控

7.1.1.1 周质控

主要包括零气空白检查和单点质控检查，检查内容和要求参考 DB31/T310006 中 D3.1 每周质控。

7.1.1.2 月度质控

采样流量检查：不低于每月一次的检查频率，或在绘制标准曲线前应使用在计量认证有效期内的标准流量计对采样流量进行检查。标准流量计接入位置建议在系统的样品气进气口处，流量相对偏差 $\leq \pm 5\%$ （采样流量及标准流量计测试流量均需换算为标况流量计算）。

7.1.1.3 季度质控

（1）气密性检查：每周系统状态检查时核查系统气密性，每三个月应按系统说明书的要求进行验漏检查。如系统条件允许，验漏应尽可能覆盖采样、富集/注射模块、气相色谱和检测器等全部环节。

（2）标准曲线：绘制标准曲线前，应进行零气空白检查（全系统空白），空白合格时进行标准曲线绘制。标准曲线至少每三个月重新绘制一次，并且至少包含 5 个浓度点（浓度范围根据实际监测情况调整）。关键部位维修维护或更换，如进行离子源的清洗、质谱调谐后，需重新绘制标准曲线。

（3）标准曲线检验和适用性评估：校准曲线拟合后对标准曲线拟合的结果开展线性检验，拟合方式误差评估。

7.1.1.4 年度质控

（1）性能指标评估

检出限：在系统正常工作状态下，依照 5.22 进行方法检出限测试。90%组分（至少包括乙烷和乙烯）的方法检出限 $\leq 0.15 \text{ nmol/mol}$ ；如超过 10%组分不合格时，应对系统进行维护和检修，维护和检修后重新测试检出限。

残留检查：依照 5.2.2 进行系统残留测试。90%组分的检查结果 $\leq 0.1 \text{ nmol/mol}$ 。超过 10%组分不合格时，应查找原因，对载气系统、采样/富集模块进行维护和更换，并重新绘制标准曲线，重新开始目标化合物测试工作。

期间准确度：依照 5.4.2.1 进行期间准确度测试。期间正确度满足 90%组分 $\text{FID} \leq 15\%$ ，90%组分 $\text{MS} \leq 30\%$ ；期间精密度满足 90%组分 $\leq 10\%$ 。

（2）不确定度评估

为了全面掌握系统监测的误差和不确定度情况，按图 2 从标准物质、标准物质稀释配置、标准曲线建立、仪器稳定性等开展系统的全流程不确定度评估，具体评估方法参见附录 I 的相关要求。

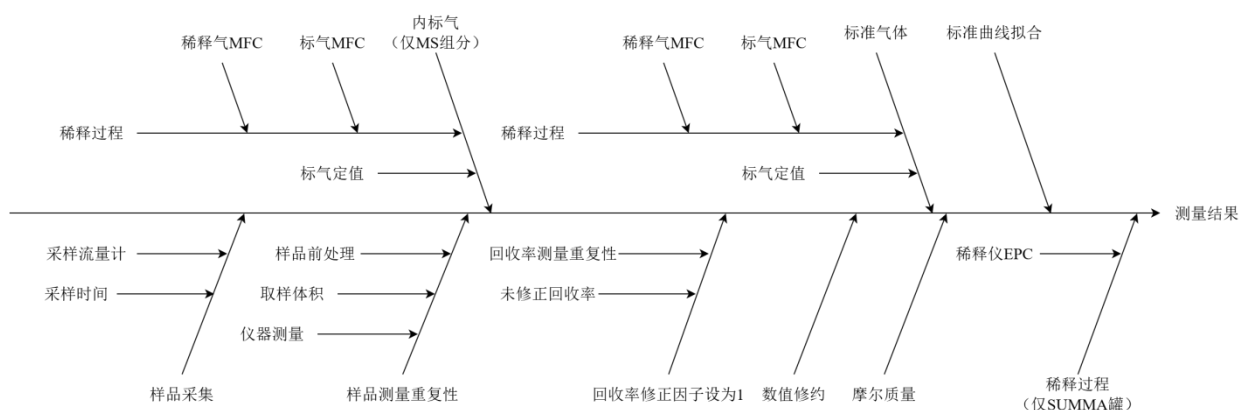


图 2 不确定度评估因子

7.1.2 智能质控

7.1.2.1 自动质控

通过采用自动化指令远程对质控设备或系统工作状态进行自动调度执行，实现 7.1.1 日常质控的质控内容并将质控结果按表 4 自动进行合规性评估，并自动预警。

表 4 质控结果智能评估

序号	质控等级	达到条件	响应处置
1	优秀	质控数据直接自动评估并达到限值要求	无需人工干预
2	合格	质控数据自动评估不合格，重积分后评估合格	预警提醒，人工干预
3	不合格	质控数据无法达到限值要求	报警提醒，人工维修维护

7.1.2.2 动态质控

基于质控数据、监测样品数据、质控结果等，开展以下动态质控：

动态校准曲线：基于上次校准曲线后环境空气监测 VOCs 组分监测数据确定该组分下次多点浓度选择范围，各 VOCs 组分选取的原则按照最低浓度点应位于定量限附近（宜 ≤ 0.5 nmol/mol），最高浓度点应为该段时间内小时最大值（宜 ≤ 10 nmol/mol）附近，宜参考以下分段范围选择：

- 1) 标准曲线范围为 0~4 nmol/mol（推荐浓度为 0.5、1、2、3、4 nmol/mol）；
- 2) 标准曲线范围为 0~6 nmol/mol（推荐浓度为 0.5、1、2、4、6 nmol/mol）；
- 3) 标准曲线范围为 0~10 nmol/mol（推荐浓度为 0.5、2、4、6、10 nmol/mol）。

动态质控频率：针对每日开展单点质控的系统，基于内标以及数据审核是否合格为评价指标，若质控等级达到合格及以上，当日可不开展质控；反之则开展通标核查。

7.2 质量保证

7.2.1 量值溯源

7.2.1.1 标准气体

应使用可溯源性的标准气体对系统进行校准，国产标准气体推荐使用国家标准物质（GBW 和 GBW-E）、国家标准样品（GSB），进口标准气体应能溯源至国际权威的计量机构（如 NIST 等）。

如标准气体经稀释后储存在不锈钢罐（内壁经惰性化处理）中使用，不锈钢罐存储时间不应超过 20 天（如所配标准气体含有 TO-15 或含氧 VOCs，推荐各单位对稀释后的标准气体进行稳定性测试以确定稀释后标气储存时间）。储存标气的不锈钢罐应专罐专用，不能用于环境空气或工业园区、污染源废气采样，使用前按相关说明书要求清洗，推荐进行加热、加湿清洗。同一批次不锈钢罐清洗完成后，参考 HJ 759 中关于实验室空白的要求，按每批次不小于 10%抽查要求（不足 1 个时按 1 个算），对不锈钢罐进行空白测试。空白测试结果各目标化合物浓度应低于其在目标化合物测试阶段测试得到的检出限，配气前应进行不锈钢罐气密性检查。

7.2.1.2 稀释装置

使用压力比进行稀释的装置应按照各厂家说明书的要求定期使用在计量认证有效期内的标准气压计对压力进行核查。

使用流量比进行动态稀释的装置应使用在计量认证有效期内的标准流量计对其内部各流量计或流量控制装置进行流量传递，流量传递应注意流量计的输出状态，使用标准压力和标准温度计换算成同等状态进行检查和校准。

上述核查或传递至少每季度执行一次，并建立相关的质控表格进行跟踪。

7.2.1.3 标准流量计

应根据采样流量范围或动态稀释流量范围选择合适的流量计，流量计每年应采用计量检定、计量校准等形式进行量值溯源，进行溯源的气体流量点应在其日常应用的流量范围内。流量计示值与标准流量值的相对误差应 $\leq \pm 2\%$ ，如超过 $\pm 2\%$ ，应对其示值进行修正。

7.2.2 质量保证体系

7.2.2.1 人员要求

运维单位应依据监测系统及运维任务，对技术人员开展理论与实操培训，使其熟练掌握系统运维、质控操作，耗材备件更换及维护，熟练使用数据平台，能及时判断并处理系统异常。责任方应考核确认人员能力，建立人员档案，保存培训与考核记录。

7.2.2.2 关键技术文件要求

（1）质量管理工作计划

应制定相应的质量管理工作计划，明确运行维护、数据审核、质量控制、量值传递等工作的负责人、时间频次、合格标准、耗品耗材、标准气体、计量标准器具等要求。

（2）作业指导书

应对运维的系统设备、标准气体、计量标准器具等制定相应的作业指导书，明确各项运维工作、质控工作、数据审核工作、数据标识的具体要求，指导运维技术人员开展相关工作。

（3）记录表格

应对系统设备、标准气体、计量标准器具等制定相应的记录表格，记录表格应包括各项运维工作、质控工作、维修工作等，并放置于点位现场备查。

7.2.2.3 内部监督检查要求

应组织专门的监督检查人员或采用交叉检查的方式定期对其运维的站点开展独立、系统的内部核查，核查应涵盖运维与质控的关键环节。各单位应如实、详细记录其内部核查结果，并在站点保存备份有内部核查记录。

8 数据审核和处理

8.1 数据审核流程及内容

8.1.1 数据审核流程

数据审核流程见图 3 所示。

（1）智能数据审核

基于规则的异常数据筛选。根据 8.2.1 的技术要求，平台自动识别不符合规则的异常数据。

基于模型的异常数据筛选。使用智能审核模型对数据进行筛选，识别出可能的异常数据点。

基于以上两种方式筛选出来的异常数据，根据异常值类型（详见 8.2）标记不同的异常标识符。

（2）人工复核

人工对智能审核标记的异常数据点进行复核，确认异常数据。

（3）反馈优化

将人工复核的结果反馈给智能审核模型，用于模型的优化和调整。

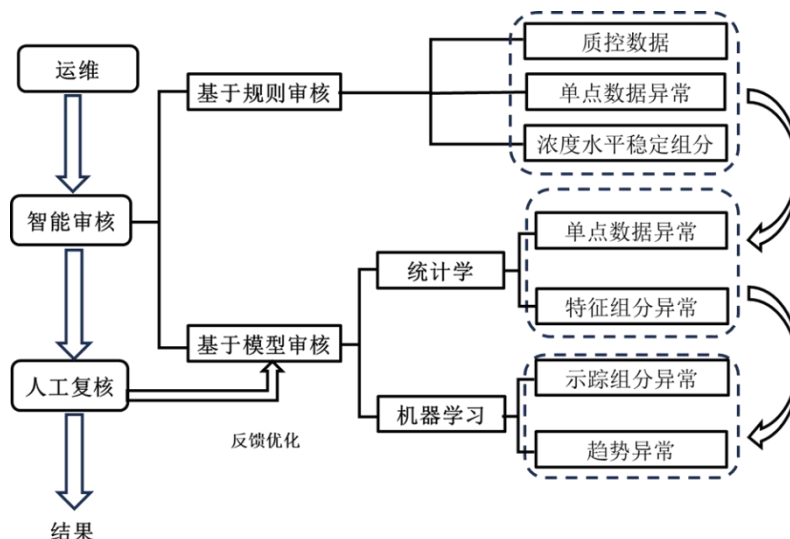


图 3 数据审核流程

8.1.2 数据审核内容

（1）智能数据审核

环境数据审核。包括但不限于数据变化趋势审核、常检出 VOCs 组分和浓度水平异常审核、数据逻辑性异常审核、数据统计异常审核。如数据出现大量被标识异常，经人工复核后，应及时反馈至运维。

多源数据融合审核。鼓励结合多源参数开展融合审核。如实时监控仪器运行状态参数，质控数据以及气象数据、常规监测数据等影响 VOCs 浓度的关键外部因素，对数据进行综合评估审核。

(2) 人工复核

复核和确认智能数据审核结果。审核人员对智能数据审核的异常数据进行复核和确认。若对智能审核结果无异议的，予以通过审核；若对智能审核存疑的，进一步人工核实数据。

将人工复核的结果反馈给智能审核模型，用于模型的优化和调整。

8.2 智能数据审核

8.2.1 基于规则的异常数据审核

(1) 质控数据审核

进行数据审核时，应依据 7.1 质控结果的合规性对数据进行审核和处理。

(2) 单点数据异常审核

主要包括零值、连续数据等异常数据进行确认，具体要求包括：

零值：当所有组分为零或常检出组分频繁为零时，异常数据标记无效。

连续数据：当 VOCs 组分数据连续 6 小时以上稳定不变时，异常数据标记无效。浓度低于 0.1 nmol/mol 的数据不计为连续数据。此项规则要求 VOCs 数据保留 3 位及以上小数位数。

(3) 浓度水平稳定组分异常审核

当消耗臭氧层物质（ODS）浓度与背景浓度变化超过 $\pm 50\%$ ，乙烷、乙烯、乙炔和丙烷浓度与背景浓度差异超过 30%时，异常数据标记无效。

8.2.2 基于模型的异常数据审核

基于模型的异常数据审核主要包括统计模型和机器学习模型。其中，统计学模型主要对小时/日尺度上的异常数据识别和审核；机器学习模型主要对长时间的趋势性异常数据识别和审核。

注：其它机器学习或智能方法经过适用性测试以及人工审核结果比对后，若准确度达到 80%，也可用于数据智能审核。

8.2.2.1 基于统计学模型的异常数据审核

基于统计学模型的异常数据审核包括单点数据和特征组分数据异常审核，详见表 5。

(1) 单点数据异常审核

基于统计学模型的单点数据异常审核是指采用统计学指标对零散且随机出现的 VOCs 单个组分开展识别和审核，主要包括突变值、残留值、组分浓度异常等数据。

(2) 特征组分异常审核

基于统计学模型的特征组分数据异常审核是指对具有相关性的 VOCs 特征组分开展数据审核，主要包括特征组分相关性和比值审核。

特征组分相关性审核。主要通过模型计算相关系数，综合评估 VOCs 组分间相关性是否存在异常，并进行自动标记。当异丁烷与正丁烷、异戊烷与正戊烷、间/对-二甲苯与邻-二甲苯等同分异构体的相关性低于 0.8 时，异常数据标记无效。为避免受周边排放影响，相关性结果需人工复核。相关性较好的反

-2-丁烯与顺-2-丁烯、反-2-戊烯与顺-2-戊烯等同分异构体可参考审核。浓度低于 0.1 nmol/mol 的特征组分，相关性审核可忽略。

特征组分比值审核。当超过 20%的乙烷/乙烯、丙烷/丙烯、甲苯/苯的比值小于 1 或间,对-二甲苯/邻-二甲苯的比值小于 2，异常数据标记无效。

表 5 统计学异常数据审核方法

审核类型	异常类型	审核要求	推荐统计方法/模型
单点数据异常审核	突变值	当关键组分及日常浓度超过 1 nmol/mol 的组分浓度突高（前后或较日常浓度变化超过 3 倍）或突低（前后变化超过 3 倍以上）时，数据标记异常。	三西格玛（3σ）准则、Z 标准化（Z-score）法、狄克逊（Dixon）检验法、格拉布斯（Grubbs）检验法
	残留值	当质控后第一个或第二个监测数据残留浓度高于 0.1 nmol/mol（日常环境浓度不高于 0.1 nmol/mol）或高于日常浓度 2 倍以上时，数据标记异常。	滑动窗口多变量时间序列、自回归积分滑动平均模型（ARIMA）
	组分浓度异常	统计上一年 VOCs 各个组分的浓度阈值，当监测浓度超过其阈值的±20%时，数据标记异常。	浮动阈值法
特征组分异常审核	相关性	当异丁烷与正丁烷、异戊烷与正戊烷、间/对-二甲苯与邻-二甲苯等）相关性低于 0.8 时，数据标记异常。	皮尔逊（pearson）、斯皮尔曼等级（Spearman）等相关系数
	组分比值	当超过 20%的乙烷/乙烯、丙烷/丙烯、甲苯/苯的比值小于 1 或间,对-二甲苯/邻-二甲苯的比值小于 2，数据标记异常。	单样本比例检验

8.2.2.2 基于机器学习模型的异常数据审核

基于机器学习异常数据审核类型包括示踪组分异常审核和趋势数据异常审核，详见表 6。

（1）示踪组分异常审核

基于机器学习模型的示踪物组分审核。若无污染源干扰且除降雨天气外，异戊二烯无明显的日变化规律即午间达到当日峰值，数据标记异常。

（2）趋势数据异常审核

基于机器学习模型的趋势数据异常变化审核包括断崖式变化、阶段上升或下降、逐日上升或下降、浓度波动剧烈等异常数据审核。即基于循环神经网络（RNN）、长短时记忆网络（LSTM）、随机森林（RF）等机器学习方法构建和训练长时间 VOCs 数据，评估模拟数据与实况数据的误差或残差是否超过阈值，开展数据的异常诊断和审核。

表 6 机器学习异常数据审核方法

审核类型	异常类型	审核要求	审核方法	推荐统计方法/模型
示踪组分异常审核	示踪物组分异常	若无污染源干扰且除降雨天气外，异戊二烯无明显的日变化规律即午间达到当日峰值，数据标记异常。	基于异戊二烯日变化规律，判断数据异常。	循环神经网络（RNN）、长短时记忆网络（LSTM）、随机森林（RF）
趋势数据异常审核	断崖式变化	若浓度低于 1 nmol/mol 且不超过 2 倍，高于 1 nmol/mol 不超过 50%，数据标记异常。	采用数值梯度算法检验法计算数值梯度，判断数据异常。	

	阶段上升或下降	若浓度出现上升或下降的最大值和最小值与平均值的偏差超过 2 倍以上，数据标记异常。	核实仪器及内标进样量并结合同源组分变化趋势，判断数据异常。	
	逐日上升或下降	若浓度呈现逐日上升或下降趋势，数据标记异常。	结合同源组分浓度变化和日常质控数据，判断数据异常。	
	浓度波动剧烈	若浓度连续或频繁出现前后时段变化超过 100%，数据标记异常。	结合日常浓度水平和同源组分变化，判断数据异常。	

8.3 人工复核

（1）数据完整性检查

复核人员需检查 VOCs 数据的完整性，确认数据缺失原因，补传缺失数据。

（2）自动审核结果复核

复核人员需核实和确认 VOCs 数据平台自动审核的结果。

（3）可疑数据处理

复核人员需查找 VOCs 数据存疑原因，正确辨别并做无效标注或重积分处理。

（4）数据有效性判定

复审人员保证监测数据真实准确的基础上，尽可能保证数据有效。除停电、仪器校准、仪器故障或不满足监测规范要求等造成数据无效外，所有的分钟、小时和日监测数据必须全部作为有效数据，纳入环境空气质量统计和评价，不得选择性地处理数据。因仪器设备故障、运行不稳定或其它不受控等原因出现的分钟和小时负值和零值，均做无效数据处理。

8.4 多源数据融合审核

开展多源数据融合审核时，建议结合设备状态参数、质控数据、气象数据等关键外部因素进行多类型数据融合审核。如气象关联分析：当扩散条件优良或寒潮天气期间，若 VOCs 监测浓度出现非常规降低，需验证气象因素与浓度之间关联性；检测器特征验证：利用 FID（气相色谱-氢火焰离子化检测器）对标准样品的响应特性（即响应值与碳数呈正比，单碳响应值趋近一致），辅助定性判断数据可靠性；设备异常溯源：识别断电、设备故障等运行事件对监测数据的干扰，评估异常事件与数据波动的因果关系。

8.5 数据处理

8.5.1 有效数据

对于无法明确的外部干扰导致的数据异常，予以保留处理；对于少数更高时间分辨率（如分钟值）导致的小时数据异常，若浓度水平和变化趋势趋于正常，需剔除异常少数分钟数据重新计算小时数据。

8.5.2 无效数据

若因仪器性能不满足要求、操作失误等原因造成的数据异常，应做无效标注处理（注明原因并保留原始记录）。具体情况如下：

(1) 标志位、仪器状态参数、仪器报警、残留、基线异常、干扰和校准等异常，需核实确认后，做无效标注处理。

(2) 采集卡死出现的连续零值、软件异常出现的极大值或负值等因数据采集导致的异常，需核实确认后，做无效标注处理。

(3) 仪器遭受断电重启的前期数据若存在信号异常，做无效标注处理。

(4) 室内装修、温湿度异常、采样管破裂、暴雨灌水、附近突发人为污染源等因站点环境干扰导致的异常，做无效标注处理。

8.5.3 数据重积分

因积分错误、积分不完全、未积分等人为因素导致的自动积分异常，应重积分再上传；因环境温度、湿度等外部因素导致的组分出峰时间漂移，若谱图质量较好，应重积分再上传。

8.5.4 数据补遗

因通讯等连接问题导致的上位端平台数据缺失，应对缺失时段数据进行补遗。

8.6 数据安全

数据和信息传输安全与加密方式按照 HJ 212 通信安全要求执行。

附录 A
(资料性)

116 种挥发性有机物组分表

表 A.1 116 种挥发性有机物组分表

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS 号	种别
1	乙烯	Ethylene	74-85-1	烯烃
2	乙炔	Acetylene	74-86-2	炔烃
3	乙烷	Ethane	74-84-0	烷烃
4	丙烯	Propylene	115-07-1	烯烃
5	丙烷	Propane	74-98-6	烷烃
6	异丁烷	Isobutane	75-28-5	烷烃
7	正丁烯	1-Butene	106-98-9	烯烃
8	正丁烷	n-Butane	106-97-8	烷烃
9	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	烯烃
10	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	烯烃
11	异戊烷	Isopentane	78-78-4	烷烃
12	1-戊烯	1-Pentene	109-67-1	烯烃
13	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	烷烃
14	反-2-戊烯	trans-2-Pentene	646-04-8	烯烃
15	2-甲基 1,3-丁二烯	Isoprene	78-79-5	烯烃
16	顺-2-戊烯	cis-2-Pentene	627-20-3	烯烃
17	2,2-二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	烷烃
18	环戊烷	Cyclopentane	287-92-3	烷烃
19	2,3-二甲基丁烷	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	烷烃
20	2-甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	烷烃
21	3-甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	烷烃
22	1-己烯	1-Hexene	592-41-6	烯烃
23	正己烷	n-Hexane	110-54-3	烷烃
24	2,4-二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	108-08-7	烷烃
25	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	烷烃
26	苯	Benzene	71-43-2	芳香烃
27	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	烷烃
28	2-甲基己烷	2-Methylhexane	591-76-4	烷烃
29	2,3-二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	565-59-3	烷烃
30	3-甲基己烷	3-Methylhexane	589-34-4	烷烃
31	2,2,4-三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	烷烃
32	正庚烷	n-Heptane	142-82-5	烷烃
33	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2	烷烃
34	2,3,4-三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	烷烃
35	2-甲基庚烷	2-Methylheptane	592-27-8	烷烃

36	甲苯	Toluene	108-88-3	芳香烃
37	3-甲基庚烷	3-Methylheptane	589-81-1	烷烃
38	正辛烷	n-Octane	111-65-9	烷烃
39	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	芳香烃
40	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	芳香烃
41	间二甲苯	m -Xylene	108-38-3	芳香烃
42	正壬烷	n-Nonane	111-84-2	烷烃
43	苯乙烯	Styrene	100-42-5	芳香烃
44	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	芳香烃
45	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	芳香烃
46	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	芳香烃
47	1-乙基-2-甲基苯	o-Ethyltoluene	611-14-3	芳香烃
48	1-乙基-3-甲基苯	m-Ethyltoluene	620-14-4	芳香烃
49	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	芳香烃
50	对乙基甲苯	p-Ethyltoluene	622-96-8	芳香烃
51	癸烷	n-Decane	124-18-5	烷烃
52	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	芳香烃
53	1,2,3-三甲苯	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	芳香烃
54	1,3-二乙基苯	m-Diethylbenzene	141-93-5	芳香烃
55	对二乙苯	p-Diethylbenzene	105-05-5	芳香烃
56	十一烷	n-Undecane	1120-21-4	烷烃
57	十二烷	n-Dodecane	112-40-3	烷烃
58	二氟二氯甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	卤代烃
59	一氯甲烷	Chloromethane	74-87-3	卤代烃
60	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	卤代烃
61	氯乙烯	Vinyl chloride	1975/1/4	卤代烃
62	丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	烯烃
63	一溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	卤代烃
64	氯乙烷	Chlorethane	75-00-3	卤代烃
65	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	卤代烃
66	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichlorethene	75-35-4	卤代烃
67	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane	76-13-1	卤代烃
68	二硫化碳	Carbon disulfide	75-15-0	有机硫
69	二氯甲烷	Methylene chloride	1975/9/2	卤代烃
70	异丙醇	2-Propanol	67-63-0	OVOCs
71	顺 1,2-二氯乙烯	Ethylene, 1,2-dichloro-, (Z)-	156-59-2	卤代烃
72	甲基叔丁基醚	2-Methoxy-2-methylpropane	1634-04-4	OVOCs
73	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	卤代烃
74	乙酸乙烯酯	Vinyl acetate	108-05-4	OVOCs
75	反 1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethene	156-60-5	卤代烃
76	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	OVOCs

77	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	卤代烃
78	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9	OVOCs
79	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	卤代烃
80	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	卤代烃
81	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	卤代烃
82	三氯乙烯	Trichloroethene	1979/1/6	卤代烃
83	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	卤代烃
84	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	OVOCs
85	1,4-二氧六环	1,4-Dioxane	123-91-1	OVOCs
86	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	卤代烃
87	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	卤代烃
88	4-甲基-2-戊酮	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	OVOCs
89	反式-1,3-二氯-1-丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	卤代烃
90	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	卤代烃
91	2-己酮	2-Hexanone	591-78-6	OVOCs
92	二溴一氯甲烷	Dibromochloromethane	124-48-1	卤代烃
93	四氯乙烯	Tetrachloroethene	127-18-4	卤代烃
94	1,2-二溴乙烷	Ethylene dibromide	106-93-4	卤代烃
95	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	卤代烃
96	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	卤代烃
97	四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	卤代烃
98	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	卤代烃
99	氯代甲苯	Benzyl chloride	100-44-7	卤代烃
100	对二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	卤代烃
101	邻二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	卤代烃
102	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	卤代烃
103	萘	Naphthalene	91-20-3	芳香烃
104	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	87-68-3	卤代烃
105	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	OVOCs
106	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	OVOCs
107	丙酮	Acetone	67-64-1	OVOCs
108	丙醛	Propionaldehyde	123-38-6	OVOCs
109	丁烯醛	Crotonaldehyde	123-73-9	OVOCs
110	甲基丙烯醛	methacrylaldehyde	78-85-3	OVOCs
111	2-丁酮	2-Butanone	78-93-3	OVOCs
112	正丁醛	Butyraldehyde	123-72-8	OVOCs
113	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	OVOCs
114	戊醛	Pentanal	110-62-3	OVOCs
115	间甲基苯甲醛	m-Tolualdehyde	620-23-5	OVOCs
116	己醛	Hexaldehyde	66-25-1	OVOCs

注：序号 1-57 组分为 57 种臭氧前体物。

附录 B
(资料性)
智能监控单元及要求

表 B.1 智能监控单元及要求

一、站房及辅助设施			
参数类别	参数名称	参数阈值	采集频率
采样系统	采样管温度	设定值 $\pm 5^{\circ}\text{C}$	每分钟一次
采样系统	采样管压力	大气压 $\pm 0.5\text{MPa}$	每分钟一次
采样系统	采样管湿度	/	每分钟一次
采样系统	采样流速	$> 10\text{L/min}$	每分钟一次
辅助设施	N_2/He 气瓶压力	$> 1.0\text{MPa}$	每分钟一次
辅助设施	零气发生器炉温	设定值 $\pm 5\%$	每分钟一次
辅助设施	零气发生器露点	$< -20^{\circ}\text{C}$	每分钟一次
辅助设施	氧气传感器	$19.5\% \sim 23.5\%$	每分钟一次
辅助设施	标准气体压力	$> 1.0\text{MPa}$	每分钟一次
环境参数	环境温度	$25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$	每分钟一次
环境参数	大气压	/	每分钟一次
环境参数	湿度	$< 80\%$	每分钟一次
站房参数	烟感	检测到	每分钟一次
站房参数	水浸	检测到	每分钟一次
站房参数	照明	/	每分钟一次
站房参数	电压	$220\text{V} \pm 10\%$	每分钟一次
站房参数	人在传感器	检测到未经授权人员	实时
站房参数	摄像头监控	检测到违规操作	实时
站房参数	氢气传感器	$< 1\%$	实时
二、环境空气 VOCs 自动监测系统			
仪器单元	部件	参数	单位
前处理	采样泵	环境空气采样流量	ml/min
前处理	采样泵	环境空气采样时长	min
前处理	除水管	环境空气除水冷凝温度	$^{\circ}\text{C}$
前处理	预浓缩装置	环境空气富集（捕集）和脱附温度	$^{\circ}\text{C}$
前处理	阀箱（预浓缩装置）	阀箱温度	$^{\circ}\text{C}$
前处理	传输线（预浓缩装置与 GCMS 之间传输管线）	传输线温度	$^{\circ}\text{C}$
前处理	流量计（动态稀释仪）	内标标气流量	ml/min
前处理	流量计（动态稀释仪）	外标标气流量	ml/min
GC	色谱柱温箱	柱箱温度	$^{\circ}\text{C}$
GC	进样口	柱流量	ml/min
GC	进样口	进样口温度	$^{\circ}\text{C}$
MS	接口	气质接口温度	$^{\circ}\text{C}$

MS	离子源	离子源温度	℃
FID	检测器	FID 温度	℃
FID	检测器	火焰状态	-
FID	流量计（流量自动控制）	氢气流量	ml/min
FID	流量计（流量自动控制）	空气流量	ml/min
FID	流量计（流量自动控制）	尾吹流量	ml/min
注：不同原理和品牌设备的配置和状态参数存在一定差异，可根据实际情况调整。			

附录 C
(资料性)
挥发性有机物监测系统安装调试报告

环境空气挥发性有机物 连续自动监测系统安装调试报告

站点名称: _____

仪器名称: _____

安装调试单位名称: _____ (公章)

年 月 日

表 C.1 环境空气挥发性有机物连续自动监测系统站点基本信息

站点名称			
点位类型		站点建设性质 (新、改建)	
管理(托管)单位		主管部门	
监测项目		分析方法	
站房面积		站房结构	
采样入口距地面高度		采样入口距站 房房顶高度	
站点周围情况简述: 			
站点地理位置	省 市 县(区) 路(乡, 镇) 号(村) 东经: 北纬:		
仪器供应商			
建设开工日期		年 月 日	
建设项目投入试运行日期		年 月 日	

表 C.2 环境空气挥发性有机物连续自动监测系统点位和采样口周边情况表

站点名称			
站点地址			
项目	具体要求	是否符合	
		是√	否×
点位周边情况	监测点周围没有阻碍环境空气流通的高大建筑物、树木或其他障碍物		
	从监测点到附近最高障碍物之间的水平距离，是否为该障碍物高出采样口垂直距离的两倍以上		
	监测点周围建设情况是否稳定		
	监测点是否能长期使用，且不会改变位置		
	监测点是否地处相对安全和防火措施有保障的地方		
	监测点附近没有强电磁干扰		
	监测点附近是否具备稳定可靠的电源供给		
	监测点的通信线路是否方便安装和检修		
	监测点周边是否有便于出入的车辆通道		
采样口位置情况	采样口距地面的高度是否在 3 m~15 m 范围内		
	在采样口周围 270°捕集空间范围内环境空气流动是否不受影响		
	采样口离建筑物墙壁、屋顶等支撑物表面的距离是否大于 1 m		
	采样口是否高于实体围栏 0.5 m 以上		
	当设置多个采样口时，采样口之间的水平距离是否大于 1 m		
其他情况			
小结			

表 C.3 环境空气挥发性有机物连续自动监测系统站房建设和仪器安装情况表

站点名称				
站点地址				
仪器编号		安装人员		
项目	具体要求		是否符合	
			是√	否×
一般要求	站房面积不小于 15 m ²			
	站房室内地面到天花板高度不小于 2.5 m			
	站房室内地面距房顶平台高度不大于 5 m			
	站房是否有防水、防潮、隔热、保温措施			
	站房是否有符合要求的防雷和防电磁干扰设施			
	站房排气口离站房内地面的距离是否在 20 cm 以上			
	站房内环境条件: 温度 25 °C±5 °C; 相对湿度≤80%; 大气压 80 kPa~106 kPa			
配电要求	站房供电系统是否配有电源过压、过载保护装置			
	站房内是否采用三相五线供电, 分相使用			
	站房内布线是否加装线槽			
辅助设施	空调	空调机出风口未正对仪器和采样管		
		空调是否具有来电自启动功能		
	配套设施	站房是否配备自动灭火装置		
		站房是否安装有带防尘百叶窗的排气风扇		
仪器安装	仪器安装完成后, 后方空间是否大于等于 0.8 m			
	仪器安装完成后, 顶部空间是否大于等于 0.4 m			
	采样管是否竖直安装, 采样进气口离安装水平高度在 1 m~2 m 范围内			
	采样管与屋顶法兰连接部分密封防水			
	采样管长度不超过 3 m			
	采样管支撑部件与房顶和采样管的连接应牢固、可靠, 防止采样管摇摆			
	数据采集和传输设备是否能正确记录、存储与显示采集到的数据和状态			
其他情况				

表 C.4 环境空气挥发性有机物连续自动监测系统调试检测记录表

站点名称		仪器编号			
调试检测日期		检测人员			
项目	检测结果		是否符合要求		
			是√	否×	要求
系统空白					$\leq 0.1\text{nmol/mol}$
线性度	相关系数				≥ 0.99
	最低点回算				90%组分 $\leq 30\%$
	残差				≤ 0.3
	截距检验				截距检验可忽略 ($\geq 80\%$ 组分)
方法检出限					90% 组 分 $\leq 0.1\text{nmol/mol}$
准确度	正确度				90%组分 $\leq 15\%$
	精密度				90%组分 $\leq 10\%$
分离度					≥ 1
系统残留					90% 组 分 $\leq 0.1\text{nmol/mol}$

附录 D
(资料性)
挥发性有机物监测系统试运行报告

环境空气挥发性有机物 连续自动监测系统试运行报告

站点名称: _____

仪器名称: _____

试运行单位名称: _____ (公章)

年 月 日

表 D.1 环境空气挥发性有机物连续自动监测系统试运行情况记录表

站点名称					
站点地址					
开始时间		结束时间		试运行总小时数（h）	
故障次数	故障时段	故障现象及排查情况说明		故障小时数（h）	签名
1					
2					
3					
4					
5					
.....					
合计	/	/			
数据有效率（%）					

编制人：

审核人：

批准人：

日期：

日期：

日期：

附录 E
(资料性)
挥发性有机物监测系统验收报告

环境空气挥发性有机物 连续自动监测系统验收报告

站点名称: _____

仪器名称: _____

用户单位名称: _____ (公章)

年 月 日

表 E.1 基本情况

环境空气挥发性有机物连续自动监测系统安装单位：	
联系人：	单位地址：
邮政编码：	联系电话：
安装点位：	
系统名称及型号：	
监测项目：	
系统生产单位：	
系统试运行单位：	
试运行完成时间：	
是否具备生态环境部环境监测仪器质量监督检验中心出具的产品适用性检测合格报告：	
是否具备挥发性有机物连续自动监测系统的安装调试报告、试运行报告（含试运行监测数据报表）：	
是否具备质量保证和质量控制计划文档：	
是否具备挥发性有机物连续自动监测系统的技术档案：	
备注：	

表 E.2 验收结果表

仪器名称		仪器编号			
验收测试日期		测试人员			
性能指标验收	测定结果		是否符合要求		
			是√	否×	备注/其他
系统空白					≤0.1nmol/mol
线性度	相关系数				≥0.99
	最低点回算				90%组分≤30%
	残差				≤0.3
	截距检验				截距检验可忽略（≥80%组分）
方法检出限					90%组分≤0.1nmol/mol
期间准确度	正确度				90%组分 FID≤15%； 90%组分 MS≤30%
	精密度				90%组分≤10%
分离度					≥1
漂移	保留时间漂移				≤±0.3min
	零点漂移				0.1nmol/mol
	标气浓度漂移				90%组分 FID≤15%； 90%组分 MS≤30%
系统残留					≤0.1nmol/mol
联网验收	联网说明主要内容：				
相关制度、记录和档案验收	仪器操作和使用制度				
	仪器质量保证和质量控制计划				
	仪器档案				
验收结论	验收组成员（签字）： 年 月 日				

附录 F
(资料性)

部分常见的异常数据识别算法

表 F.1 部分常见的异常数据识别算法

类型	名称	原理
阈值法	固定阈值法	直接设定一个固定的上限和下限，超出范围的数据为异常数据。
	百分位数法	将数据排序后，取两端百分位数作为阈值。
	IQR 法（箱线图法）	通过计算数据的四分位数范围(IQR)来确定异常值的阈值。如果某个数据点的值在 IQR 范围之外，则被认为是异常值。
	Z-score 法	通过计算数据点的标准差和均值，判断数据点是否偏离正常范围。如果数据点的 Z-Score 超过设定的阈值（通常是 3），则被认为是异常值。
	移动平均阈值法	基于时间序列的移动均值和移动标准差设定动态阈值。
异常值检测法	格拉布斯（Grubbs）检验	通过量化异常值与其他值的偏离程度来检测异常值。
	迪克逊（Dixon）检验	通过离群值与临近值的差值与极差的比值，来判断是否存在离群值。
	基于距离的异常检测算法	通过计算目标点与数据集中其他点的距离，再利用计算的与阈值进行比较。如果目标点与这些邻居的差异较大，则认为是异常点。
	基于密度的异常检测算法（LOF）	局部离群因子（LOF）算法通过计算数据点的局部密度偏差来识别异常点。如果一个点的密度显著低于其邻居，则认为是异常。
机器学习方法	卷积神经网络（CNN）	CNN 通过卷积层提取特征，池化层降低维度，最终通过全连接层进行分类或回归。它能够自动提取数据中的特征，减少人工干预。
	孤立森林	通过将数据划分为不同的子空间来识别异常值。该方法通过计算数据点的异常指数来判断其是否为异常值。
	基于支持向量机的异常检测（SVM）	通过寻找最佳超平面来分隔正常数据和异常数据，最大化类间间隔。
	自回归移动平均模型（ARIMA）	ARIMA 模型通过自回归、差分和移动平均等操作，对时间序列数据进行建模和预测。
	长短期记忆网络（LSTM）	LSTM 是一种特殊的循环神经网络（RNN），能够有效处理长序列数据中的时间依赖关系。

附录 G

(资料性)

基于实测数据阈值的健康状态评估指数

G.1 特征参数正常数值有上下边界阈值约束的情形 $[x_{\min}, x_{\max}]$

$$H(t) = 100 - 40 \left| \frac{x - \mu}{\delta} \right|^k, \quad \mu = \frac{x_{\max} + x_{\min}}{2}, \quad \delta = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{2}$$

式中：x——为特征参数的实际采集；

k——该特征参数与系统健康状态的关系，k=1 表明采用线性评价算。

G.2 特征参数正常数值有上边界阈值约束的限制情形 $[x_0, x_{\max}]$

$$H(t) = 100 - 40 \left| \frac{x - x_0}{x_{\max} - x_0} \right|^k$$

式中：x——为特征参数的实际采集；

k——该特征参数与系统健康状态的关系，k=1 表明采用线性评价算。

G.3 特征参数正常数值有下边界阈值约束的限制情形 $[x_{\min}, x_1]$

$$H(t) = 60 + 40 \left| \frac{x_1 - x}{x_1 - x_{\min}} \right|^k$$

式中：x——为特征参数的实际采集；

k——该特征参数与系统健康状态的关系，k=1 表明采用线性评价算。

附录 H

（资料性）

健康评估权重系数算法

H.1 模糊层次分析法

H.1.1 建立模糊互补矩阵

模糊互补矩阵是将评估的参数绘制矩阵，对其重要性进行比较，并且以 0~1 之间的数作为标度填充，其结构如下：

$$R = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

各标度数值的定义见下表：

标度	定义
0.5	同等重要
0.6	稍微重要
0.7	明显重要
0.8	重要得多
0.9	极端重要
0.1, 0.2, 0.3, 0.4	反比较

H.1.2 计算权重

按下式计算某参数的权重 W_i ：

$$W_i = \frac{\sum_{j=1}^n a_{ij} + \frac{n}{2} - 1}{n(n-1)}$$

式中： W_i ——第 i 个参数的权重；

a_{ij} ——第 i 个参数与第 j 个参数比较的标度；

n ——参数数量。

H.1.3 特征矩阵计算

按下式计算特征矩阵 W_{ij} ：

$$W_{ij} = \frac{W_i}{W_i + W_j}$$

H.1.4 计算 CR 值进行一致性检验

一般认为 $CR < 0.1$ 时，矩阵的一致性良好。

按下式计算 CR 值：

$$CR = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n |a_{ij} + W_{ji} - 1|$$

H.2 权重组合

将 n 个专家基于模糊层次分析法求出的权重 W_i 求平均确定组合权重，公式如下：

$$W = \frac{\sum_{i=1}^n W_i}{n}$$

附录 I
(资料性)
不确定度评估方法

I.1 检测方法

I.1.1 方法原理

用采样泵采定量集环境空气样品，经低温冷阱浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，氢火焰离子化检测器（FID）或质谱检测器（MS）检测。

FID 检测的目标化合物用保留时间定性，外标法定量；MS 检测的目标化合物根据保留时间、特征离子丰度比定性，内标法定量。

I.1.2 主要仪器和设备

I.1.2.1 气体冷阱浓缩仪：具有自动定量取样及自动添加标准气体、内标气体的功能。可采用液氮制冷或电制冷方式，具有富集和聚焦进样挥发性有机物的功能。气体冷阱浓缩仪与气相色谱仪连接管路均使用惰性化材质，并能在 50 °C~150 °C 范围加热。

I.1.2.2 气相色谱-氢火焰离子化检测器/质谱检测器联用仪：柱温箱可程序升温；具氢火焰离子化检测器和质谱检测器；质谱检测器具电子轰击离子源（EI）。

I.1.2.3 气体稀释装置：具有动态或静态稀释功能，最大稀释倍数不低于 100 倍，管路均经惰性化处理，不得与目标化合物发生反应、吸附目标化合物或析出干扰物质。

I.1.3 主要试剂和材料

I.1.3.1 标准气体：117 种组分，具体组分参见附录 B，摩尔分数为 ρ_s 。

I.1.3.2 内标标准气体：组分为溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5、4-溴氟苯，摩尔分数为 ρ_{IS} 。

I.1.3.3 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ ，除烃。

I.1.3.4 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ ，除烃。

I.1.3.5 氢气：纯度 $\geq 99.999\%$ ，氢气发生器产生。

I.1.3.6 空气：纯度 $\geq 99.999\%$ ，通过净化、干燥和除烃的洁净环境空气。

I.1.4 主要操作步骤

I.1.4.1 内标使用气：使用气体稀释装置，用氮气将内标标准气体稀释至摩尔分数为 ρ_{IS} 。

I.1.4.2 标准使用气：使用气体稀释装置，用氮气将 VOCs 标准气体稀释至摩尔分数为 $\rho_{s1} \dots \rho_{sn}$ 。

I.1.4.3 标准曲线：

对于氢火焰离子化检测器：以各化合物的含量为横坐标，响应值为纵坐标绘制标准曲线。

对于质谱检测器：以各化合物相对内标物的含量比为横坐标，相对应的响应比为纵坐标绘制标准曲线。

I.1.4.4 样品采集：

使用采样泵作为动力源，使样品按采样流量计控制的采样流量定时通过低温冷阱，根据控制的流量和通过低温冷阱的时间计算得到采样体积。

I.1.4.5 样品分析：

将富集在低温冷阱中的样品进行热解吸，解吸后的样品通过色谱柱进入 FID 或 MS 检测。

I.2 数学模型

挥发性有机物摩尔分数（FID）：

$$\rho_x = \frac{A_x - a}{b}$$

挥发性有机物摩尔分数（MS）：

$$\rho_x = \frac{\frac{A_x}{A_{is}} - a}{b} \times \rho_{is}$$

式中： ρ_x ——目标化合物摩尔分数，nmol/mol；

A_x ——目标化合物（定量离子）峰面积；

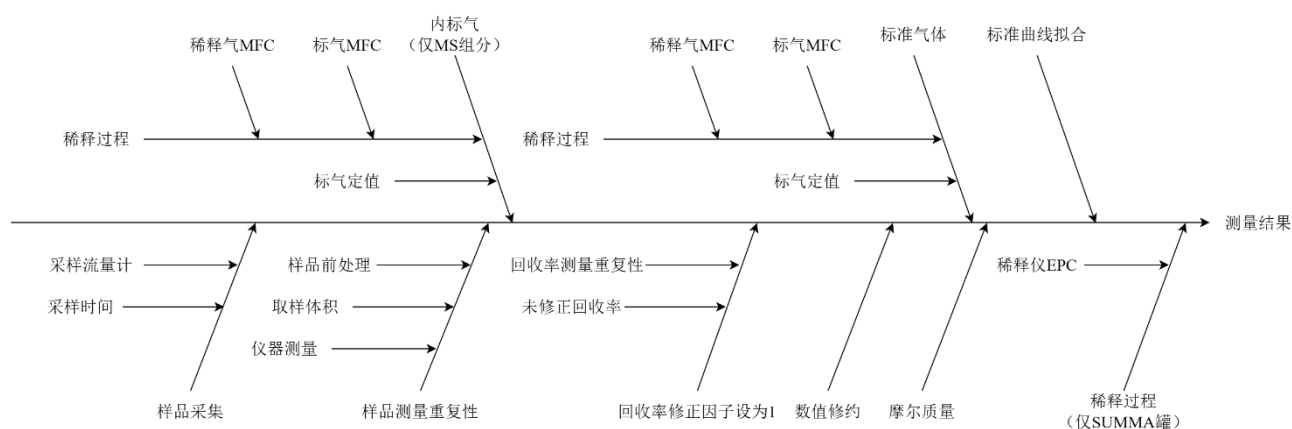
a ——曲线截距；

b ——曲线斜率；

A_{is} ——内标物峰面积；

ρ_{is} ——内标物摩尔分数，nmol/mol。

I.3 不确定度来源分析



根据方法原理和数学模型分析得到的合成相对标准不确定度为：

$$u_{rel}(C) = \sqrt{u_{rel}^2(S) + u_{rel}^2(D) + u_{rel}^2(L) + u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(F) + u_{rel}^2(RA) + u_{rel}^2(M) + u_{rel}^2(A)}$$

式中： $u_{rel}(S)$ ——标准气体引入的不确定度；

$u_{rel}(D)$ ——稀释过程引入的不确定度；

$u_{rel}(L)$ ——采样流量引入的不确定度；

$u_{rel}(R)$ ——重复性引入的不确定度；

$u_{rel}(F)$ ——曲线拟合引入的不确定度；

$u_{rel}(RA)$ ——回收率引入的不确定度；

$u_{rel}(M)$ ——摩尔质量引入的不确定度；

$u_{rel}(A)$ ——数值修约引入的不确定度。

I.4 不确定度各分量评估

I.4.1 标准气体引入的不确定度

I.4.1.1 查标准气体证书可得，某组分相的对扩展不确定度为 U_{r1} 。按正态分布， $k=2$ 考虑，其相对标准不确定度：

$$u_{rel}(S_1) = \frac{U_{r1}}{2}$$

I.4.1.2 查内标标准气证书可得，该组分对应内标物的相对扩展不确定度为 U_{r2} 。按正态分布， $k=2$ 考虑，其相对标准不确定度：

$$u_{rel}(IS) = \frac{U_{r2}}{2}$$

I.4.1.3 标准气体引入的不确定度为：

$$u_{rel}(S) = \sqrt{u_{rel}^2(S_1) + u_{rel}^2(IS)}$$

I.4.2 稀释过程引入的不确定度

从高浓度标准气体稀释配制所需低浓度的标准气体时需使用多元动态校准仪。多元动态校准仪主要通过标气质量流量控制器（MFC）和稀释气 MFC 分别控制高浓度标准气体的流量 L 和稀释气的流量 K，使其按设定的流量比例连续充入混合室，经过充分混合后获得所需浓度的标准气体。

多元动态校准仪单次稀释过程引入的不确定度为：

$$u_{rel}(D_s) = \frac{\sqrt{L^2 \times \left(K \times \frac{u_K}{\sqrt{3}}\right)^2 + K^2 \times \left(L \times \frac{u_L}{\sqrt{3}}\right)^2}}{L \times (L + K)}$$

式中：L——标气流量，mL/min；

K——稀释气流量，mL/min；

u_L ——标气流量为 L 时的示值误差，%；

u_K ——稀释气流量为 K 时的示值误差，%。

由于在主要步骤中有多个稀释步骤，因此每稀释一次就需要计算一次稀释过程引入的不确定度，最终会得到多个相对标准不确定度，如： $u_{rel}(D_{is})$ 、 $u_{rel}(D_{s1})$... $u_{rel}(D_{sn})$ 等，合并成稀释过程引入的不确定度如下：

$$u_{rel}(D) = \sqrt{u_{rel}^2(D_{is}) + u_{rel}^2(D_{s1}) + \dots + u_{rel}^2(D_{sn})}$$

式中： $u_{rel}(D_{is})$ ——内标气稀释过程引入的不确定度；

$u_{rel}(D_{s1})$ ——标准曲线第 1 个浓度点稀释过程引入的不确定度；

$u_{rel}(D_{sn})$ ——标准曲线第 n 个浓度点稀释过程引入的不确定度。

I.4.3 采样流量引入的不确定度

单次采样流量的不确定度计算如下：

$$u_{rel}(L_s) = \frac{u_L}{\sqrt{3}}$$

式中： u_L ——采样流量为 L 时的示值误差，%。

由于在主要步骤中可能有采集内标的步骤，因此若采集内标就需计算内标采集的不确定度，最终得到 $u_{rel}(L_s)$ 和 $u_{rel}(L_{is})$ ，合并成采样流量引入的不确定度如下：

$$u_{rel}(L) = \sqrt{u_{rel}^2(L_s) + u_{rel}^2(L_{is})}$$

式中： $u_{rel}(L_s)$ ——样品采集时采样流量引入的不确定度；

$u_{rel}(L_{is})$ ——内标采集时采样流量引入的不确定度。

I.4.4 重复性引入的不确定度

样品重复测定 n 次，测定结果如下：

序号	1	2	3	...	n
测定结果 (nmol/mol)	X ₁	X ₂	X ₃	...	X _n

重复性引入的相对不确定度为：

$$u_{rel}(R) = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}}{\bar{\rho} \times \sqrt{n}}$$

式中：n——测定次数；

ρ_i ——第 i 次样品测定结果，nmol/mol；

$\bar{\rho}$ ——n 次样品测定结果的均值，nmol/mol。

I.4.5 标准曲线拟合引入的不确定度

校准曲线的精密度反映各实验点距离回归直线的离散程度，这种离散性是当排除了 X 对 Y 的线性影响之后（当 X 固定时），衡量所有随机因素对 Y 波动的影响，校准曲线的精密度常用剩余标准差 s_R 表示：

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{n-2}}$$

校准曲线拟合的标准不确定度为：

$$u_{rel}(F) = \frac{s_R}{\bar{\rho}b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{\rho} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

式中： s_R ——校准曲线剩余标准差；

$\bar{\rho}$ ——重复性测定结果的均值，nmol/mol；

b ——校准曲线的斜率；

p ——重复性测定次数；

n ——校准曲线上校准点的个数；

x_i ——第 i 个校准点的含量（比）；

$\bar{x}$ ——所有校准点含量（比）的均值。

I.4.6 回收率引入的不确定度

加标样品重复测定 n 次，测定结果如下：

序号	1	2	3	...	n
测定结果 (nmol/mol)	X_1	X_2	X_3	...	X_n
加标回收率 (%)	R_1	R_2	R_3	...	R_n

回收率引入的不确定度为：

$$u_{rel}(R_A) = \sqrt{\frac{s_T^2}{n\bar{\rho}_T^2} + u_{rel}(S)}$$

式中： s_T ——回收率的标准差；

n ——回收率重复测定次数；

$\bar{\rho}_T$ ——回收率测定结果均值，nmol/mol；

$u_{rel}(S)$ ——标准气体引入的不确定度。

I.4.7 摩尔质量引入的不确定度

某组分各组成元素的原子量及其不确定度（从最新的 IUPAC 原子量表查得）为：

元素	相对原子质量	标准不确定度
C	12.0107 (8)	0.0047
H	1.00794 (7)	0.0041
O	15.9994 (3)	0.0018
F	18.9984032 (5)	0.0029
Cl	35.453 (2)	0.0012
Br	79.904 (1)	0.00058
S	32.065 (5)	0.0029

对于每个元素来说，其标准不确定度可按 IUPAC 给出的数值以矩形分布求得。将所给的数值除以 $\sqrt{3}$ 可得到其标准不确定度。

摩尔质量引入的不确定度为：

$$u_{rel}(M) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (u_i \times p)^2}}{M}$$

式中： M ——某组分的分子量；

n ——某组分的元素种类；

u_i ——某组分第 i 种元素的标准不确定度；

p ——某组分第 i 种元素的原子个数。

I.4.8 数值修约引入的不确定度

数值修约引入的不确定度为：

$$u_{rel}(A) = \frac{0.5 \times k}{\sqrt{3} \times \bar{\rho}}$$

式中： k ——结果的修约间隔；

$\bar{\rho}$ ——重复性测定结果的均值，nmol/mol。

I.5 合成不确定度

根据计算得到的各不确定度分量计算某组分的合成标准不确定度：

$$u_{rel}(C) = \sqrt{u_{rel}^2(S) + u_{rel}^2(D) + u_{rel}^2(L) + u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(F) + u_{rel}^2(RA) + u_{rel}^2(M) + u_{rel}^2(A)}$$

标准不确定度为：

$$u_c = u_{rel}(C) \times \bar{\rho}$$

I.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则扩展不确定度为：

$$U = k \times u_c$$

附录 J

(资料性)

挥发性有机物监测系统运行和质控记录表

表 J.1 站点巡检记录表

站点名称:		运维单位:		
巡检内容	巡检明细	年 月 日	年 月 日	年 月 日
站房外部及 周边巡检	点位周围道路、供电线路、通讯线路、给排水设施状况	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	站房外围的防护栏、隔离带状况	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	站房周围的杂草和积水及时清除,影响采样或监测光束的遮挡物如树枝等及时处理	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	避雷设施正常	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	站房屋顶完好且无漏雨	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	气象杆完好	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
站房内部 巡检	站房温度、湿度、大气压符合要求	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	站房内部的供电及网络通讯畅通	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	站房排风扇正常运行	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	空调等辅助设施的运行状况正常	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	钢瓶气减压阀压力指示正常	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	标气在有效期内	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	各种运维工具、系统耗材、备件完好齐全	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	自动灭火装置完好齐全	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	站房内有无异常气味	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	各电源插头、线板工作正常	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	采样总管进气、排气正常	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
	采样总管防雨措施正常	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□
监测系统关键部件正常	正常□ 异常□	正常□ 异常□	正常□ 异常□	
异常情况处理说明:				
运维人员:		审核人:		

表 J.2 空白/正确度检查记录表

VOCs 分析仪空白/正确度检查记录表						
站点名称:			室内温湿度及气压检查:			
仪器型号:			仪器编号:			
校准仪型号:			校准仪编号:			
标准气名称/编码:			有效期:			
校准开始时间:			校准结束时间:			
序号	化合物名称	空白	标准气体浓度	响应浓度	峰高/峰面积	偏差
运维人员_____审核人: _____						

表 J.3 标准曲线校准记录表

VOCs 多点校准记录表								
站点名称:				室内温湿度及大气压:				
仪器型号:				仪器编号:				
校准仪型号:				校准仪编号:				
标准气名称/编码:				有效期:				
校准开始时间:				校准结束时间:				
编号	化合物名称	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	相关系数
		响应值	响应值	响应值	响应值	响应值	响应值	
运维人员: _____ 审核人: _____								

表 J.4 流量检查记录表

流量检查记录表							
站点名称					温湿度及大气压		
流量计编号					计量有效期		
质控检查频率					质控指标		
检查日期	流路名称	设备设定值	设备显示值	流量偏差 (%)	是否合格	是否校准	调整后相对误差 (%)
		SCCM	SCCM				
运维人员：_____				审核人：_____			

表 J.5 检出限记录表

VOCs 检出限记录表										
站点名称:					室内温湿度及大气压:					
仪器型号:					仪器编号:					
校准仪型号:					校准仪编号:					
标准气名称/编码:					有效期:					
校准开始时间:					校准结束时间:					
编号	化合物名称	标气浓度 nmol/mol	1	2	3	4	5	6	7	检出限 nmol/mol
			响应浓度 nmol/mol							
运维人员: _____					审核人: _____					

表 J.6 故障记录表

故障维修记录表单					
仪器名称		仪器型号		仪器编号	
维修人员		维修日期			
仪器维修前故障现象或报警信息：					
维修前仪器性能参数(故障项)		维修后仪器性能参数			
参数	显示值	参数	显示值		
更换配件名称		更换备件型号（或序列号）			
仪器维修完成情况描述：					