

紫外吸收法测定固定污染源废气二氧化硫的不确定度评定

魏静*

(江苏省镇江环境监测中心, 镇江 212009)

摘要: 目的 测量不确定度是与测量结果紧密相关的参数, 在实验室数据质量控制上不可或缺。本文通过对固定污染源排气中二氧化硫排放浓度不确定度的来源进行分析, 找出影响测定结果的各个不确定度分量, 进行测量不确定度的分析评定, 为分析判断环境监测数据的准确性提供重要参考, 以校准结果。**方法** 按照紫外吸收法测定固定污染源废气中二氧化硫排放浓度。**结果** 测定结果的扩展不确定度为 6.9%。**结论** 因仪器系统效应引入的不确定度分量较大。除定期送技术监督部门检定外, 仪器的使用者也要定期进行维护保养, 进行必要的期间核查, 以保证仪器的准确度和测量重复性。

关键词: 紫外吸收; 二氧化硫; 不确定度; 标准方法

Uncertainty assessment of sulfur dioxide of fixed pollution source waste gas measured by ultraviolet absorption method

WEI Jing*

(Jiangsu Zhenjiang Environmental Monitoring Center, Zhenjiang 212009, China)

ABSTRACT: Objective Measurement uncertainty is a parameter closely related to the measurement results and is indispensable for the quality control of laboratory data. In this paper, we analyze the source of the uncertainty of sulfur dioxide emission concentration in the exhaust of fixed pollution sources, find out the various uncertainty components affecting the measurement results, and conduct the analysis and evaluation of the measurement uncertainty, so as to provide an important reference for the analysis and judgment of the accuracy of environmental monitoring data and calibrate the results. **Methods** The concentration of sulfur dioxide emission in fixed pollution waste gas is measured according to UV absorption method. **Results** The extended uncertainty of the resulting determination was 6.9%. **Conclusion** The uncertainty component introduced by the instrument system effect is relatively large. In addition to regular sending to the technical supervision department for verification, the user of the instrument should also carry out regular maintenance and necessary period verification to ensure the accuracy of the instrument and the repetition of the measurement.

KEY WORDS: ultraviolet absorption; sulfur dioxide; uncertainty; the standard method

0 引言

二氧化硫是大气污染物中常见的一种有害物质, 对大气环境的危害很大。测定固定污染源废气中的二氧化硫是环保工作中的一项重要任务, 也是环境监测和质量控制的

重要手段。

固定污染源废气中二氧化硫的主要的监测方法有: 定电位电解法、非分散红外吸收法、便携式紫外吸收法等。各种监测方法适用不同的监测条件。固定源废气因为受到监测条件的影响, 所以需要在不同的条件下采用不同的监

*通信作者: 魏静, 工程师, 研究方向: 环境监测。E-mail: 327961734@qq.com

*Corresponding author: WEI Jing, Engineer, Jiangsu Zhenjiang Environmental Monitoring Center, Zhenjiang 212009, China. E-mail: 327961734@qq.com

测方法。目前最常用的方法是定电位电解法,但在高温高湿的情况下,定电位电解法在测定固定污染源废气二氧化硫的过程中会受到其他气体成分的干扰,一氧化碳对其测定干扰最为普遍且复杂多变,一氧化碳对测定结果产生正干扰,且在一定浓度范围内呈线性相关^[1],所以紫外吸收法是更好的选择。

为了保护生态环境,保障人体健康,规范生态环境监测工作,生态环境部于2020年05月15日批准发布,《固定污染源废气二氧化硫的测定便携式紫外吸收法》(HJ 1131-2020)^[2],自2020年08月15日起实施。

本文的研究目的和意义,是固定污染源废气中二氧化硫的浓度进行紫外吸收法的测定,通过对不确定度的来源进行分析,找出影响测定结果的各个不确定度分量^[3],进行测量不确定度的分析评定^[4],为分析判断环境监测数据的准确性提供重要参考,以校准结果。

1 材料与方 法

依据《固定污染源废气二氧化硫的测定便携式紫外吸收法》(HJ 1131-2020)方法对固定污染源排气中二氧化硫浓度的测量不确定度进行评定^[5]。

1.1 方法原理

二氧化硫对紫外光区内190~230 nm或280~320 nm特征波长光具有选择性吸收,根据朗伯—比尔定律^[6]定量测定废气中二氧化硫的浓度。

1.2 主要设备

崂应3023Y型便携式紫外烟气分析仪是以紫外差分吸收光谱技术^[7]为核心,采用热湿法测量的新型产品,主要用于固定污染源排气中烟气成分浓度的现场分析,广泛应用于环境监测以及热工参数测量等部门,特别适合低温、高湿、低浓度排放的各种锅炉、烟道、工业炉窑等固定污染源中烟气成分的现场分析监测。

1.3 操作步骤

1.3.1 开机

将分析仪放置平稳,确认连接正常后,打开分析仪电源开关以及手操器开关,分析仪开始自检,并显示仪器型号,公司仪器编号等信息。自检完成后,分析仪自动进入预热界面。

手操器进入开机界面,开机界面显示预热时间和预热进度。当预热未达到相应温度时,无法进行烟气测量和标定,可按“进入主机”按钮进入主菜单界面进行工况测量和参数的设置。当预热达到相应温度时,进入烟气采样主界面。

1.3.2 测量

在工况负荷达到要求情况下,把采样管插入采样点位,

以仪器规定的采样流量连续自动采样,待仪器读数稳定后即可记录读数,每分钟保存一个均值,连续取样5~15 min测定数据的平均值可作为一个样品测定值。

1.3.3 关机

测定结束后,将采样管置于零点气中,待仪器示数稳定后,关闭仪器和预处理器电源,断开仪器各部分连接,整理好仪器装箱,测试结束。

2 结果与分析

按照《固定污染源废气二氧化硫的测定便携式紫外吸收法》(HJ 1131-2020)规定的方法,进行固定污染源排气中二氧化硫的测定。测定火电厂烟气中二氧化硫的浓度,由烟气分析仪直接读数,数学模型如下:

$$C_s = x + \Delta x$$

式中: x ——仪器显示烟气二氧化硫质量浓度, mg/m^3 ;

C_s ——烟气中二氧化硫质量浓度, mg/m^3 ;

Δx ——仪器示值误差。

测定结果以实测火电厂二氧化硫质量浓度按要求折算为基准含氧量^[8]排放浓度表示:

$$C = C_s \times \frac{21 - y}{21 - y'}$$

式中: C ——折算为基准含氧量排放浓度, mg/m^3 ;

y ——基准含氧量, % (燃煤锅炉为6%)

y' ——实测的氧含量, %

根据监测方法和数学模型分析,各不确定度分量^[9],按不确定度传播律^[10],则合成标准不确定度为:

$$\frac{uc(c)}{c} = \sqrt{\left[\frac{u(C_s)}{C_s}\right]^2 + \left[\frac{u(\alpha s)}{\alpha s}\right]^2}$$

其中: $u(C_s) = \sqrt{u^2(x) + u^2(\Delta x)}$

式中: $uc(c)$ ——合成标准不确定度^[11];

$u(C_s)$ ——仪器测量烟气二氧化硫引入的不确定度;

$u(x)$ ——测量重复性引入的不确定度;

$u(\Delta x)$ ——仪器示值误差引入的不确定度;

$u(\alpha s)$ ——测量结果折算为基准含氧量排放浓度引入的不确定度。

2.1 不确定度来源分析

进行火电厂烟气二氧化硫排放浓度测定,使用的仪器为崂应3023Y型便携式紫外烟气分析仪。测试仪器的校准及校准所使用的标准气体以及测试仪器的示值误差等都会在测量中由于系统效应引入不确定度分量。另外,仪器的稳定性,以及分析人员的操作随意性等随机效应导致的测量不重复性也会产生测量不确定度。

废气二氧化硫浓度测定中不确定度分量主要有,仪器测量烟气二氧化硫引入的不确定度 $U_{rel}(C_s)$ 包括:烟气二氧化硫测量重复性不确定度 $u_r(x)$ 、仪器最大允许误差的不

确定度 $ur(\Delta x)$ 、标准气体引入的不确定度 $ur(y)$ 。以及折算基准含氧量的不确定度 $ur(as)$ ，稀释配气装置引入的不确定度 $ur(ws)$ 。

2.2 测量标准不确定度评定

2.2.1 仪器测量烟气二氧化硫引入的不确定度

(1) 随机效应导致的标准不确定度的评定

对江苏某火电厂锅炉烟气二氧化硫浓度测量进行 20 次重复独立测量，测量结果见表 1。测量重复性通过实测样本测量列，采用 A 类评定方法进行评定^[12]。

$u(x)$ 为 0.99 mg/m^3 。

本实例现场实际情况是在重复条件下，连续测量 20 次，依据《固定污染源废气二氧化硫的测定便携式紫外吸收法》(HJ 1131-2020)对同一工况连续测量 20 次，并以 20 次测量的平均值 26.1 mg/m^3 ，作为实测结果。故平均值的标准差，即标准不确定度为：

$$u(x') = \frac{0.99}{\sqrt{20}} = 0.22 \text{ mg/m}^3$$

$$ur(x') = \frac{0.22}{26.1} = 0.84\%$$

自由度为 $\nu_1 = 20 - 1 = 19$ 。

(2) 仪器最大允许误差的标准不确定度

测量仪器最大允许误差的标准不确定度，主要依据崂应 3023Y 型便携式紫外烟气分析仪有效准证书，其示值最大允许误差为 $\Delta = \pm 5.0\%$ ，被测量的可能值服从矩形（均匀）分布，包含因子 $k_1 = \sqrt{3}$ ，所以，由此引起的相对标准不确定度为：

$$ur(\Delta x) = \frac{a_1}{k_1} = \frac{5.0}{\sqrt{3}} = 2.89\%$$

$$u(\Delta x) = 2.89\% \times 26.1 \text{ mg/m}^3 = 0.75 \text{ mg/m}^3$$

估计不可靠程度 $\Delta u(\Delta x)/u(\Delta x) = 20\%$ ，自由度 $\nu_2 = 12$ 。

(3) 标气气体引入的不确定度

崂应 3023Y 型便携式紫外烟气分析仪有效准证书中，给出标准气体最大允许误差 $\leq \pm 2\%$ ($k=3$)，据此计算折算基准含氧量引入的标准不确定度^[13]：

$$ur(y) = 2\%/3 = 0.66\%$$

$$u(y) = 0.66\% \times 26.1 \text{ mg/m}^3 = 0.17 \text{ mg/m}^3$$

估计不可靠程度 $\Delta u(as)/u(as) = 20\%$ ，自由度 $\nu_3 = 12$ 。

仪器测量烟气二氧化硫引入的不确定度；

$$u(C_s) = \sqrt{u^2(x) + u^2(\Delta x) + u^2(xy)} = \sqrt{0.22^2 + 0.75^2 + 0.17^2} = 0.8 \text{ mg/m}^3$$

$$ur(C_s) = \frac{u(C_s)}{x'} = \frac{0.8}{26.1} = 3.07\%$$

2.2.2 折算基准含氧量不确定度分量

崂应 3023Y 型便携式紫外烟气分析仪说明书中，给出折算基准含氧量测量最大允许误差 $\leq \pm 1.5\%$ ($k=2$)，据此计算折算基准含氧量引入的标准不确定度：

$$ur(as) = 1.5\%/2 = 0.75\%$$

估计不可靠程度 $\Delta u(as)/u(as) = 20\%$ ，自由度 $\nu_4 = 12$ 。

2.2.3 稀释配气装置引入不确定度分量

崂应 3023Y 型便携式紫外烟气分析仪送计量检定测试中心，有效的检定证书中显示，稀释配气装置（气体质量流量计）给出标准气体最大允许误差 $\leq \pm 0.5\%$ ($k=2$)，据此计算折算基准含氧量引入的标准不确定度：

$$ur(ws) = 0.5\%/2 = 0.25\%$$

估计不可靠程度 $\Delta u(as)/u(as) = 20\%$ ，自由度 $\nu_5 = 12$ 。

表 1 二氧化硫浓度测量结果，单位： mg/m^3

Table 1 SO₂ concentration measurements

次数	结果	次数	结果	次数	结果	次数	结果
1	25.8	6	25.3	11	25.3	16	25.9
2	25.1	7	27.7	12	25.2	17	25.1
3	25.3	8	26.7	13	26.7	18	24.4
4	25.5	9	26.8	14	26.8	19	27.5
5	25.4	10	26.7	15	26.6	20	27.9
平均值				26.1			
标准偏差				0.99			

2.3 标准不确定汇总

评定的各不确定度分量, 见表2。

表2 废气二氧化硫浓度测定中不确定度分量一览表

Table 2 List of uncertainty components in the determination of sulfur dioxide concentration in exhaust gas

不确定度分量	不确定度来源	相对标准不确定度	自由度
urel(Cs)	ur(x)	烟气二氧化硫测量重复性	19
	ur(Δx)	仪器最大允许误差	12
	ur(y)	标准气体引入的不确定度	12
	合计	仪器测量烟气二氧化硫引入的不确定度	13
ur(αs)	折算基准含氧量	0.75%	12
ur(ws)	稀释配气装置引入的不确定度	0.25%	12

2.4 合成不确定度评定

根据数学模型。测定烟气二氧化硫排放浓度时, 各不确定度分量彼此相互独立, 则相对合成标准不确定度为:

$$V_{\text{eff}} = \frac{ur^4(Cs)}{\frac{ur^4(x)}{v_1} + \frac{ur^4(\Delta x)}{v_2} + \frac{ur^4(y)}{v_3} + \frac{ur^4(\alpha s)}{v_4} + \frac{ur^4(ws)}{v_5}} = \frac{3.17^4}{\frac{0.84^4}{19} + \frac{2.89^4}{12} + \frac{0.66^4}{12} + \frac{0.75^4}{12} + \frac{0.25^4}{12}} \approx 17$$

$$ur(Cs) = \frac{uc(c)}{c} = \sqrt{3.07^2 + 0.75^2 + 0.25^2} \% = 3.17\%$$

$$uc(c) = 3.17\% \times 26.1 \approx 0.83 \text{ mg/m}^3$$

有效自由度为:

2.5 扩展不确定度评定

取置信概率^[14] $p=95\%$, 按有效自由度 $V_{\text{eff}}=17$, 查t分布表得到 $K_p=2.11$, 则相对扩展不确定度为:

$$U_{95} = K_p uc(c) = 2.11 \times 0.83 \text{ mg/m}^3 \approx 1.8 \text{ mg/m}^3$$

3 讨论与结论

使用崂应3023Y型便携式紫外烟气分析仪测量烟气二氧化硫排放浓度, 测定结果表示^[15]为: $(26.1 \pm 1.8) \text{ mg/m}^3$, $Z_c=17$ 。

本实验室按照国家标准方法测定固定污染源排气中二氧化硫排放浓度, 测定结果的扩展不确定度为6.9%。因仪器系统效应引入的不确定度分量较大。除定期送技术监督部门检定外, 仪器的使用者也要定期进行维护保养, 进行必要的期间核查, 以保证仪器的准确度和测量重复性。

参考文献

- [1] 高帅鹏, 张北, 朱正威, 等. 一氧化碳对定电位电解法测定二氧化硫的影响[J]. 辽宁化工, 2017, 46(12): 1233-1234.
- [2] HJ 1131-2020 固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2020.
- [3] 华蕾. 环境监测测量不确定度评定[M]. 北京: 中国计量出版社, 2009: 303-306.
- [4] 胡晓燕. 论测量不确定度[J]. 理化检验(化学分册), 2002, 38(8): 406-409.
- [5] 周伟斌. 定电位电解法测定固定污染源中二氧化硫的不确定度[J]. 广东化工, 2013, (10).
- [6] 辛伍红. 朗伯-比尔定律的适用条件与限制[J]. 化工时刊, 2020, 34(7): 49-51.

2020, 34(7): 49-51.

- [7] 张曦丹, 朱法华, 汤光华, 等. 一种基于紫外差分吸收光谱技术的便携式低浓度烟气分析仪[J]. 电力科技与环保, 2017, (5).
- [8] 赵志文. 关于火电厂大气污染物浓度折算若干问题的探讨[C]. 见: 2015(第二届)电力科技管理论坛论文集. 2015: 537-541.
- [9] 郝栋栋, 吴尚睿, 刘晨晨. 不确定度评定过程中不确定度分量的识别与筛选[J]. 质量与认证, 2021, (4): 52-54.
- [10] 崔伟群. 示值误差的不确定度传播规律[J]. 计量与测试技术, 2011, 38(6): 34-35.
- [11] 张琦. 测量不确定度评定过程中合成标准不确定度的3种计算方式探讨[J]. 煤质技术, 2020, 35(6): 58-61, 66.
- [12] 夏文前, 袁玲双, 张宏波. 氮气中二氧化硫气体浓度测量不确定度的评定[J]. 环境科学与管理, 2007, (05).
- [13] 于善奇. 计量抽样检验的标准差法[J]. 中国质量与标准导报, 2022, (2): 76-77, 80.
- [14] 张萍. 关于测量不确定度的置信概率问题[J]. 物理实验, 2000, 20(2): 19-20.
- [15] 李慎安. 关注 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》新规范[J]. 工业计量, 2013, 23(3): 49-50.

作者简介



魏静, 工程师, 研究方向: 环境监测。