

烟气中二氧化硫测量不确定度的评定

Evaluation Uncertainty of Measurement for Sculpture Dioxide in Flue Gas

王洪光 杨洁 王国平

(北京市环境保护监测中心 北京 100044)

[摘要] 依据国家环境保护总局标准 HJ/T 57-2000 固定污染源排气中二氧化硫的测定(定电位电解法)规定的分析方法,对锅炉排气中二氧化硫进行监督抽测。按照 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》的要求,对锅炉烟气中二氧化硫的测量不确定度进行了评定。通过对影响测量结果的不确定度分量的分析和量化评估,计算得到相对扩展不确定度 U_{95} 为 6.8%,有效自由度 $\nu_{eff}=20$ 。

[关键词] 烟气 二氧化硫 测量不确定度 评定

[中图分类号] X502 **[文献标识码]** B

测量不确定度可用于表征测量结果的分散性,科学合理地评定测量结果的不确定度,是检测实验室必须重视的重要工作。目前在环境监测工作中测量不确定度的评定尚未普遍采用,为尽快与国际接轨,应该加强开展此项工作,以符合 2007 年开始实施的《实验室资质认定评审准则》的要求。现在在多年实践的基础上,对锅炉烟气中二氧化硫的测量不确定度进行了评定。

1 测定方法

按国家环境保护总局标准 HJ/T 57-2000 固定污染源排气中二氧化硫的测定(定电位电解法)规定的分析方法^[1,2],进行固定污染源排气中二氧化硫的测定。

2 数学模型

测定锅炉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:

$$c_s = x \quad (1)$$

式中: x —仪器显示烟气二氧化硫浓度(mg/m^3);

c_s —锅炉烟气中二氧化硫浓度(mg/m^3)。

测定结果以经过合理过量空气系数折算的烟气二氧化硫排放浓度表示:

$$c = c_s \times \frac{\alpha_s}{1.8} \quad (2)$$

式中: c —折算合理过量空气系数的烟气二氧化硫排放浓度(mg/m^3); c_s —实测烟气二氧化硫排放浓度(mg/m^3); α_s —实测过量空气系数;1.8—

合理过量空气系数。

则合成标准不确定度为:

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\left[\frac{u(x)}{x}\right]^2 + \left[\frac{u(\alpha_s)}{\alpha_s}\right]^2}$$

3 不确定度来源与分析

进行锅炉烟气二氧化硫排放浓度测定,使用的仪器为英国 Kane International Limited 生产的 KM-900SN 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,锅炉燃烧工况和仪器的稳定性,以及分析操作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。测量结果采用折算合理过量空气系数的烟气二氧化硫排放浓度表示。

不确定度来源如图 1 所示。

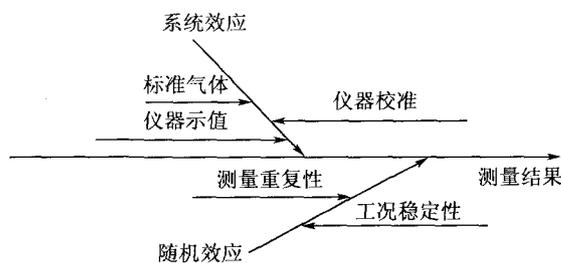


图 1 不确定度来源因果图

4 测量标准不确定度评定

4.1 随机效应导致的标准不确定度的简化评定

本简化评定方法以 2005 年~2006 年锅炉烟气二氧化硫排放浓度监督抽查报告为基础。每个年度随意选择了样本各 30 个,其中:二氧化硫排放浓度 < 100 mg/m³ 的样本 10 个;二氧化硫排放浓度为 101 mg/m³~200 mg/m³ 的样本 10 个;二氧化硫排放浓度 > 200 mg/m³ 的样本 10 个。锅炉烟气二氧化硫排放浓度的标准不确定度,通过实测样本测量列,采用 A 类评定方法进行评定。计算出不同二氧化硫排放浓度水平段各自的样本相对标准偏差后,通常应按下式计算合并样本标准偏差^[3]:

$$S_p = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m S_i^2} \quad (3)$$

本实例由于现场实际情况是在重复条件下,连续测量 20 次,并以 20 次测量的平均值作为实测结果,故 3 个二氧化硫排放浓度水平段各自平均值的相对标准偏差,即相对标准不确定度分别为:

(1) > 200 mg/m³ 水平段, $s_1 = 0.80\%$; $u_{rel}(c_1) = 0.80\% / \sqrt{20} = 0.18\%$ 。

(2) 101 mg/m³ ~ 200 mg/m³ 水平段, $s_2 = 2.3\%$; $u_{rel}(c_2) = 2.3\% / \sqrt{20} = 0.51\%$ 。

(3) < 100 mg/m³ 水平段, $s_3 = 3.8\%$; $u_{rel}(c_3) = 3.8\% / \sqrt{20} = 0.85\%$ 。

因锅炉燃烧工况及测量的复杂性,各样本标准偏差较为分散,严格来说应分别按不同浓度水平段的标准偏差参与合成计算,得到不同浓度水平段的不确定度。但由于每个样本测量次数较大(20 次),考虑到各平均值相对标准偏差均小于 1%,仍采取了将不同浓度水平计算出合并样本标准偏差作为烟气二氧化硫重复性测量的相对标准不确定度,即

$$u_{rel}(x_1) = s_p = [((0.18\%)^2 + (0.51\%)^2 + (0.85\%)^2) / 3]^{0.5} = 0.58\%$$

自由度 $v_1 = 20 - 1 = 19$ 。

4.2 系统效应导致的标准不确定度

测量仪器的系统效应产生的测量不确定度,主要是依据 KM-900SN 烟气分析仪检定证书及技术说明书中给出的技术指标采用 B 类方法进行评定。二氧化硫、氧在测量范围内示值的最大允许误差,均按服从均匀分布考虑,对于均匀分布, $k = \sqrt{3}$ 。文献^[3]规定,标准不确定度 $u(x_i)$ 为:

$$u(x_i) = \frac{a}{k} \quad (4)$$

4.2.1 仪器校准引入的标准不确定度分量

因校准报告给出的是扩展不确定度,按包含因子 $k=2$,仪器校准产生的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(x_2) = 2.0\% / 2 = 1.00\%$$

估计不可靠程度 $\Delta u(x_2) / u(x_2) = 10\%$,自由度 $v_2 = 50$ 。

4.2.2 仪器示值误差引入的标准不确定度

仪器技术说明书中给出的二氧化硫测量范围内示值的最大允许误差 $\leq \pm 5\%$,据此计算二氧化硫测量引入的相对标准不确定度:

$$u_{rel}(x_3) = 5\% / \sqrt{3} = 2.88\%$$

估计不可靠程度 $\Delta u(x_3) / u(x_3) = 20\%$,自由度 $v_3 = 12$ 。

4.2.3 标准气体纯度引入的标准不确定度

标准二氧化硫气体按国家二级标准物质,浓度值的相对扩展不确定度为 2.0%,包含因子 $k = 1.96$,相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(x_4) = 2.0\% / 1.96 = 1.02\%$$

估计不可靠程度 $\Delta u(x_4) / u(x_4) = 10\%$,自由度 $v_4 = 50$ 。

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 $u_{c,rel}(x)$ 为:

$$\begin{aligned} \frac{u(x)}{x} &= \sqrt{\left[\frac{u(x_1)}{x_1}\right]^2 + \left[\frac{u(x_2)}{x_2}\right]^2} \\ &\quad \sqrt{\left[\frac{u(x_3)}{x_3}\right]^2 + \left[\frac{u(x_4)}{x_4}\right]^2} \\ &= \sqrt{(0.58\%)^2 + (1.0\%)^2} \\ &\quad \sqrt{+(2.88\%)^2 + (1.02\%)^2} \\ &= 3.27\% \end{aligned}$$

4.3 过量空气系数不确定度分量

过量空气系数测量范围内最大允许误差 $\leq \pm 0.2\%$,据此计算测量过量空气系数引入的相对标准不确定度:

$$u_{rel}(\alpha_5) = 0.2\% / \sqrt{3} = 0.115\%$$

估计不可靠程度 $\Delta u(\alpha_5) / u(\alpha_5) = 20\%$,自由度 $v_5 = 12$ 。

4.4 标准不确定度汇总

标准不确定度各分量,如表 1 所示。

表 1 烟气二氧化硫浓度测定中不确定度分量一览表

标准不确定度分量 $u(x_i) / x_i$	不确定度来源	相对标准不确定度	自由度
$u_{c,rel}(x)$		3.27%	
$u_{rel}(x_1)$	烟气二氧化硫测量重复性	0.58%	19
$u_{rel}(x_2)$	仪器校准	1.00%	50
$u_{rel}(x_3)$	仪器示值误差	2.88%	12
$u_{rel}(x_4)$	标准气体纯度	1.02%	50
$u_{rel}(\alpha_5)$	过量空气系数	0.12%	12

5 合成标准不确定度

根据数学模型,测量结果的合成标准不确定度 $u_{C,rel}(C)$ 为:

$$\begin{aligned}\frac{u(c)}{c} &= \sqrt{\left[\frac{u(x)}{x}\right]^2 + \left[\frac{u(as)}{as}\right]^2} \\ &= \sqrt{(3.27\%)^2 + (0.12\%)^2} \\ &= 3.27\%\end{aligned}$$

有效自由度

$$\begin{aligned}v_{eff} &= \frac{u^4(x)}{\frac{u^4(x_1)}{v_1} + \frac{u^4(x_2)}{v_2} + \frac{u^4(x_3)}{v_3} + \frac{u^4(x_4)}{v_4} + \frac{u^4(x_5)}{v_5}} \\ &= \frac{3.27^4}{\frac{0.58^4}{19} + \frac{1.00^4}{50} + \frac{2.88^4}{12} + \frac{1.02^4}{50} + \frac{0.12^4}{12}} = 20\end{aligned}$$

6 扩展不确定度评定与表示

取置信概率 $p=95\%$,按有效自由度 $v_{eff}=20$,查 t 分布表得到 $k_p=2.09$,则相对扩展不确定度为:

$$U_{95} = k_p \times u_{C,rel}(c) = 2.09 \times 3.27\% = 6.8\%$$

使用 KM-900SN 烟气分析仪测量烟气二氧化硫排放浓度,测定结果的相对扩展不确定度为:

$$U_{95} = 6.8\% \quad v_{eff} = 20$$

7 结语

若将烟气排放二氧化硫不同浓度水平段的相对标准不确定度 $u_{rel}(c_1)=0.18\%$ 、 $u_{rel}(c_3)=0.85\%$

(上接第 41 页)

根据表 2 的结果用图的形式更直观,见图 1 所示。

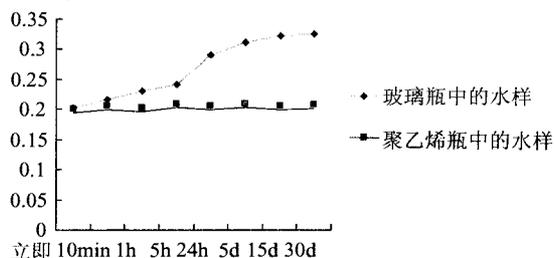


图 1 浓度结果

2 结果与讨论

2.1 由于 HCl 酸度对 Na 的测定有一定的影响,所以标准溶液和样品溶液应保持相同的酸度。

2.2 硝酸铯为电离缓冲剂,加入量不可太高,并与标准保持一致。

2.3 上述每批数据的得出都进行了严格的质量控

分别代入合成计算式中的第一项,得到 $u_{C,rel}(x)$ 分别为:3.22%和 3.32%。这与用合并的相对标准不确定度 $u_{rel}(x_1)$ 计算的 $u_{C,rel}(x)$ 为 3.27% 相差很小。即使用历次不同浓度水平测量数据中,相对标准不确定度值最大者,进行合成计算,对评定不会产生大的影响。

本实验室按照国家标准分析方法测定固定污染源排气中二氧化硫排放浓度,测定结果的相对扩展不确定度为 6.8%。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。另外,严格按照标准分析方法控制实验条件,减小随机效应导致的不确定度对于二氧化硫排放浓度测定也甚为重要。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局标准. 固定污染源排气中二氧化硫的测定(定电位电解法)[S]. HJ/T57-2000.
- [2] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2003.
- [3] 中华人民共和国国家计量技术规范. 测量不确定度评定与表示, JJF1059-1999.

制程序,每批平行样相对标准偏差不超过 5%,每批加标样的加标回收率为 90%~110%。

2.4 玻璃容器盛装的水样必须立即进行分析,否则结果将偏高。从图 1 我们可以看出在 5 d 以前钠离子电离的很快,而到 5 d 以后随着溶液中的钠离子达到饱和,钠离子的电离也慢慢减缓,最终达到平衡。而聚乙烯瓶中的水样就可以保存较长的时间,经过分析得出水样至少可以保存一个月。所以标准溶液和水样都应放在聚乙烯瓶中,用硝酸调至 $pH < 2$ 。不宜用玻璃瓶,特别不能用软玻璃瓶贮存中型和碱性水样,否则样品会受到钠的玷污。

参考文献

- [1] 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京:中国科学出版社,2002:326-333.