

跨漂时间对空气自动监测站二氧化硫准确度的影响

黄强,李谦,兰霜,龙菲

(绵阳市环境监测中心站,四川 绵阳 621000)

摘要:利用国家环保部标准样品研究所已知标准气体,选取绵阳市的三个城市空气自动监测站进行二氧化硫实验分析。结果表明,EC9850B 二氧化硫监测仪跨漂后仪器响应快速升至最高值然后逐渐升高趋向稳定,通过连续跨漂的监测数据与已知标准气体的符合性确定仪器跨漂 35min 后基本稳定,并在标准气体中值附近波动,据此开始记录数据,准确度高,数据有效且质量可控。

关键词:空气自动监测;二氧化硫;跨漂时间

中图分类号:X831.05

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2015)02-0029-03

Influence of Span Drift Time on Accuracy of Sulfur Dioxide from Air Automatic Monitoring Station

HUANG Qiang, LI Qian, LAN Shuang, LONG Fei

(Mianyang Environmental Monitoring Center, Mianyang, Sichuan 621000, China)

Abstract: Using a standard gas from Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, we analyzed the sulfur dioxide from three air automatic monitoring stations in Mianyang city. Experimental results showed that after span drift the signal response from the sulfur dioxide detection instrument EC9850B ramped quickly to a high value and then increased gradually before tending to stabilize. Comparing monitoring data from the known gas standard, it was established that the response spanned a drift time of 35 minutes before stabilization, and fluctuated near the standard median of the reference gas. Acquiring data starting from this point could improve the accuracy and efficacy of the data, and the quality could be under control.

Key words: Air automatic monitoring; Sulfur dioxide; Span drift time

洁净大气是人类生存的重要条件,我国自1995年起投入大量资金建立空气质量自动监测站^[1-2],为研究区域空气污染情况及发展趋势提供了大量的监测数据。为使空气自动监测系统管理走向标准化和规范化,保证空气监测数据的准确性、可靠性和一致性^[3-5],中国环境监测总站每年都对国家103个环保重点城市的空气质量自动监测系统密码样质控考核,考核项目为二氧化硫。跨漂时间对仪器考核样品的准确度影响很大,为了更好地摸清绵阳市环境监测中心站二氧化硫自动监测仪的性能,确定仪器的最佳稳定时间,选取绵阳市三个城市空气自动监测点的二氧化硫监测仪为研究对象,通过监测数据与已知质控样的符合性来确定最佳稳定时间,为迎接国家环境监测总站的密码样考核提供一定的基础资料。

1 实验部分

1.1 实验仪器和标准气体

EC9850B 二氧化硫监测仪(澳大利亚 Ecotech 公司); GasCal1000 型稀释校准器(澳大利亚 ecotech 公司); EC 8301LC 零气发生器(澳大利亚 Ecotech 公司)。

1.2 标准气体

标准气体质量分数: 32.1×10^{-6} 、 50.4×10^{-6} 、 55.3×10^{-6} 和 44.0×10^{-6} , 国家环境保护部标准样品研究所生产。

1.3 仪器运行参数

EC9850B 二氧化硫监测仪、GasCal1000 型稀释校准器和 EC 8301LC 零气发生器于 2010 年 10

收稿日期:2014-11-19; 修订日期:2014-12-08

作者简介:黄强(1983—),男,工程师,硕士,主要从事环境监测和自动监测、生物质固体废物资源化利用的研究。

月投入日常监测,正常监测工况下仪器运行参数见表1。

表1 仪器运行参数

项目	正常范围	富乐山	三水厂	高新区
样气流量/(L·min ⁻¹)	0.375~0.625	0.535 2	0.569 3	0.557 8
样气压力/Pa	91 992.2~101 324.7	101 084.7	1005 78.1	100 751.4
样气温度/℃	45~55	51.6	49.8	49.5
反应室温度/℃	47~53	49.7	50.0	48.9
机箱温度/℃	25~35	31.1	33.5	29.6
站房温度/℃	20~30	25.8	25.3	25.7
浓度电压/V	0~4.2	0.58	0.37	0.48
参考电压/V	2.3~2.7	2.56	2.37	2.46
倍增管高压/V	700~720	711	713	709
灯电流/mA	34~36	35.3	34.8	35.1
仪器增益		7.925	8.812	9.344

1.4 实验方法

实验前对仪器进行零点和跨度校准,零点校准时倍增管输出会不断下降,校准时间至少要达到20 min,当倍增管输出的波动范围比较稳定,稳定度 $<0.2 \times 10^{-9}$ 时,按上下键修正至 0×10^{-9} 并确认,零点校准完成。跨度校准过程中以标准工作气体通过 GasCal1000 型稀释校准器分配浓度 400×10^{-9} 标准气体对仪器进行外部量程校准,在

校准过程中倍增管输出会不断升高,校准时间至少要达到20 min,当倍增管输出的波动范围比较稳定,稳定度 $<0.2 \times 10^{-9}$ 时^[6-7],按上下键修正至 400×10^{-9} 并确认,跨度校准完成。校准完后,将已知质控样分别在高新区、三水厂、富乐山点位的SO₂监测仪进行跨漂测试。

2 结果与讨论

2.1 工作原理及计算公式

紫外灯发出的紫外线通过214 nm的滤光片可以激发SO₂分子产生荧光反应,其通过另一个紫外线滤光片后在光电倍增管上转换成电信号,通过电压/频率转换板送给CPU进行数据处理。以上反应等式可描述为:SO₂⁺hν1→SO₂^{*}。

$$\text{气体质量分数计算方法为: } C = \frac{C_{\text{标}}}{400} \times C_{\text{跨}}$$

式中:C——待测钢瓶气体质量分数,10⁻⁶;

C_标——工作钢瓶气标气质量分数,10⁻⁶;

C_跨——仪器跨漂浓度值,10⁻⁹。

已知质控样(钢瓶气质量分数 44.0×10^{-6} ,不确定度2%)在各点位理论跨漂浓度值见表2。

表2 理论跨漂值

点位名称	工作标气质量分数/10 ⁻⁶	稀释倍数	理论跨漂值/10 ⁻⁹	不确定度/%
高新区	55.3	138.2	318.38	2
三水厂	65.6	164.0	268.29	2
富乐山	50.4	126.0	349.21	2

2.2 实验结果及讨论

2.2.1 测试数据的有效性分析

为了直观反映高新区、三水厂、富乐山三个站点跨漂浓度随时间与真值的离散程度,以真值为中心线,X±2S作为离散上下警告线,绘制跨漂浓度与真值的离散图,见图1。

从图1可见,高新区、三水厂、富乐山三个站点跨漂35 min后均趋向于稳定,在中值附近波动,记录36~50 min共计20组分钟数据,将平均值代入计算公式,三个站点的相对误差均小于0.5%。以跨漂时间从36~50 min之间的20组数据为分析对象,用质控样的保证值X与标准偏差S,在95%的置信水平,以X作为中心线、X±2S作为上下警告线、X±3S作为上下控制线的基本数据,分别绘制三个站点的准确度质控图,见图2(a)(b)(c)。

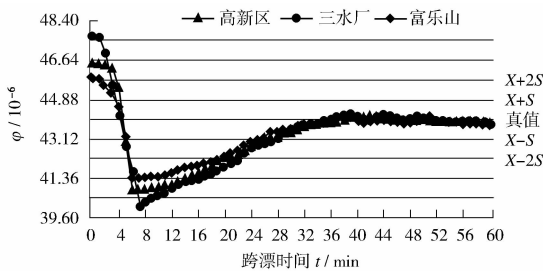


图1 跨漂浓度与真值离散图

由图2可见,所选三个点位的数据样本均落在上下控制线以内,高新区、三水厂、富乐山分别有95%、95%、100%的数据落在中心附近、上下警告线之内,此次测试正常,样品测定结果可靠,数据有效且质量可控。

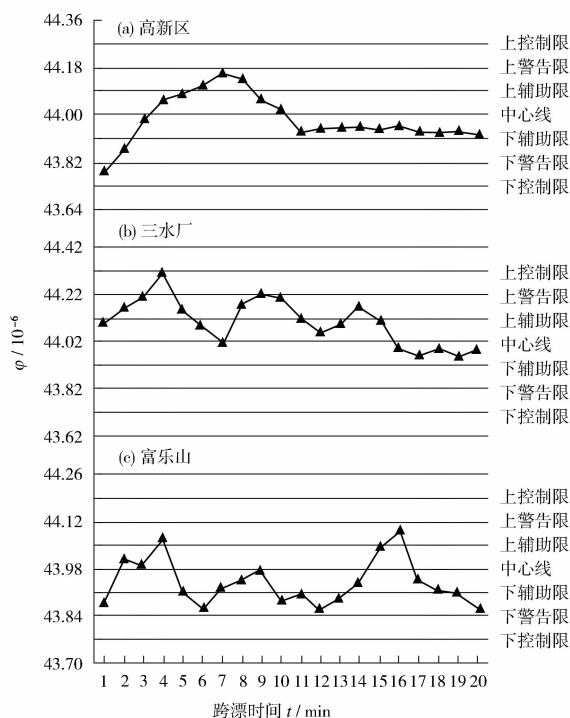


图2 质量控制图

2.2.2 测试值随跨漂时间的变化趋势

绵阳城区空气自动监测高新区、三水厂、富乐山点位 SO₂ 60 min 内跨漂值的变化趋势见图3。

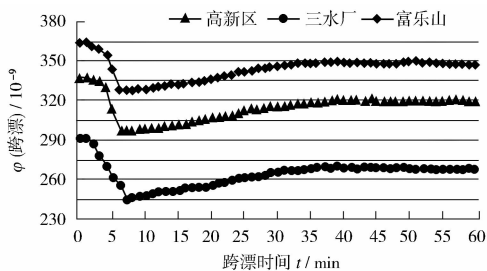


图3 SO₂ 跨漂浓度随时间变化趋势图

EC9850B 二氧化硫监测仪响应时间 < 120 s, 打开跨度漂移命令, 跨度漂移 2 min 后记录分钟均值。由图3可见, 高新区、三水厂、富乐山三个站点跨漂时间 - 跨漂浓度趋势基本一致, 仪器开始响应

并且快速升至最高值然后慢慢下降再逐渐升高趋向稳定, 保持良好的重现性。工作标气浓度越高的站点稳定时间越慢, 跨漂开始后浓度达到最高点后下降的幅度随工作标气浓度升高而增大, 稳定时间随作标气浓度升高而增长。高新区、三水厂、富乐山三个站点从 26、28、26 min 开始考核标气跨漂浓度分别落入已知有证标准质控样 2% 的不确定范围内, 三水厂 42 min、高新区和富乐山 38 min 时的分钟均值最接近已知有证标准质控样中值。

3 结语

(1) 实验证明, 严格按照《环境空气质量自动监测技术规范》(HJ/T 193 - 2005) 要求, 站房内安装有温湿度控制设备, 站房室内温度在 (25 ± 5) °C 范围之内, 相对湿度控制在 80% 以下, GasCal1000 型稀释校准器产生标准气的稳定时间 2 ~ 5 s, 标准气体稳定到设定浓度后, EC9850B SO₂ 监测仪跨漂后仪器响应快速升至最高值然后逐渐升高趋向稳定;

(2) 仪器跨漂 35 min 后基本稳定, 并在中值附近波动, 据此开始记录数据, 准确度高;

(3) 仪器跨漂稳定后, 样品测定结果可靠, 数据有效且质量可控。

[参考文献]

[1] 洪正昉, 马获获, 徐鸿, 等. 空气自动监测站质量控制存在问题及对策建议[J]. 中国环境监测, 2007, 23(5): 41 - 43.
 [2] 陈海星, 朱丹丹. 空气自动监测系统的管理[J]. 化学分析计量, 2007, 16(1): 56 - 58.
 [3] 王卫. 空气自动监测系统运行管理故障处理[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(1): 23 - 24.
 [4] 吴匿名. 新空气质量标准实施后空气质量自动监测质保审核的建立探讨[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(3): 53 - 56.
 [5] 陈明发, 刘锟. 县级空气自动监测站故障分析及排除[J]. 环境监控与预警, 2010, 2(6): 22, 26.
 [6] 张艳, 李峰, 刘广明. 空气自动监测系统二氧化硫质控考核实验分析[J]. 江苏环境科技, 2005, 18(Z1): 115 - 116.
 [7] 肖秀芳, 迟太萍. 空气自动监测站二氧化硫质控考核[J]. 内蒙古石油化工, 2010, 36(8): 97 - 98.