

环境空气自动监测方法检出限相关问题探讨

邹强¹, 丁铭², 丁黄达¹, 张晓华¹, 姚玉刚¹

(1. 苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 215004)

摘要:探讨了环境空气自动监测中实际评估方法检出限的意义, 详细介绍了常规气态污染物自动监测方法检出限的评估方法。并以 EC 9850 型 SO₂ 分析仪为例, 说明了环境空气自动监测的测定步骤和方法检出限的计算。

关键词:方法检出限; 环境空气; 自动监测

中图分类号: X831

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2015)01-0023-03

Discussing and Suggestions about Method Detection Limit of Automatic Methods for Ambient Air

ZOU Qiang¹, DING Ming², DING Huang-da¹, ZHANG Xiao-hua¹, YAO Yu-gang¹

(1. Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215004, China; 2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: This paper discussed the meaning of evaluating method detection limit in routine air automatic monitoring, introduced the detail information of how to evaluating method detection limit. Taking EC 9850 SO₂ analyzer as an example, explained the calculation and measurement steps of the method detection limit.

Key words: Method detection limit; Ambient air; Automatic monitoring

方法检出限是环境空气自动监测中常用的技术指标, 在环境空气自动监测过程中, 常常会遇到气态污染物的浓度接近方法检出限或出现负值的情况, 按《环境监测质量管理技术导则》(HJ 630-2011) 的规定, 监测结果低于方法检出限时, 用“ND”表示, 并注明“ND”表示未检出, 同时给出方法检出限值^[1]。但现有的监测技术规范对常规气态污染物自动监测方法检出限的评估方法未作规定。

1 方法检出限的定义

分析仪器在微量元素的检测过程中存在着与噪音相区别的小信号检出问题, 同时也存在分析方法能测定元素最低含量的界限问题。这两个概念有着本质的不同, 但在实际应用中又有其相互联系。前者是指仪器检出限, 指仪器本身的检出能力, 是与信噪比有关的指标。而后者是方法检出限, 是分析方法测量的最低下限, 反映了分析方法的检出灵敏度。在实际应用中, 仪器检出限、方法

检出限及测定限的概念经常出现混乱^[2]。

对于常规气态污染物自动监测方法检出限, 目前中国相关技术规范未给出明确的定义, 根据 EPA 对常规气态污染物自动监测方法检出限的定义, 方法检出限为在 99% 的置信水平下, 分析特定基质中的样品, 能与空白信号相区别的可测量的最小浓度^[3]。

2 实际评估方法检出限的意义

随着环保工作的不断深入, 环境空气中的二氧化硫等污染物浓度呈现下降趋势。例如, 苏州市区国控点 2013 年的二氧化硫浓度年均值仅为 10.8×10^{-9} , 全年各国控点位有 3% 左右的小时浓度值 $< 2 \times 10^{-9}$ 。这就要求监测点位具备对低浓度

收稿日期: 2014-04-08; 修订日期: 2014-09-06

基金项目: 江苏省环境监测科研基金项目(1211); 江苏省环境监测科研基金项目(1016)。

作者简介: 邹强(1970—), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事环境监测、自动监测研究工作。

污染物的监测能力。因而了解分析方法的检出限显得尤为重要。

在日常监测工作中,监测人员常常将仪器商说明书中的检出限作为该仪器的测量方法检出限。仪器商提供的最低检出限是在理想条件下测量的。在实际工作中,由于监测点位环境条件(温度、气压、湿度、污染物)、辅助设备(校准装置、稀释装置、采样管路、标准气体)以及操作方式的不同,都可能引入额外的噪音。因而,在监测点位重新确定方法检出限非常必要。通过评估监测点位的方法检出限,在给用户提供数据时,低于方法检出限的数据打上标记,可有助于用户使用这些数据。除此之外,方法检出限可使操作人员了解各监测点位仪器的性能以及各点位的数据是否可比。如果使用默认的检测限,上述指标将无法评估。

3 方法检出限的评估方法

相对于仪器商测定的检出限,方法检出限更与站点环境条件相关,因此,方法检出限应在监测点位进行评估。一般来说,方法检出限通过分析空白样品或含有低浓度标准的样品,计算分析结果的标准偏差,根据标准偏差的倍数来确定。

3.1 标准气体和设备

3.1.1 低浓度的标准气体

由于低浓度的标准气体有效期较短,且使用频率低,建议各地级市站或省级站购买低浓度的混合标准气体($\text{CO } 25 \times 10^{-6}$, $\text{SO}_2 1.0 \times 10^{-6}$, $\text{NO } 1.0 \times 10^{-6}$)钢瓶,在测试检出限时与各下属监测单位共享。

3.1.2 动态校准仪

源气路质量流量控制器 $0 \sim 20 \text{ cm}^3/\text{min}$, 稀释气路质量流量控制器 $0 \sim 10 \text{ L}/\text{min}$ 或 $0 \sim 20 \text{ L}/\text{min}$ 。在测试前,需用通过计量部门认证过的标准流量计对质量流量控制器的流量进行检查。若监测单位无 $0 \sim 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ 源气路质量流量控制器,也可用 $0 \sim 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ 质量流量控制器,虽然在日常工作中,气体质量流量控制器(通常 $0 \sim 100 \text{ cm}^3/\text{min}$)不可在量程 10% 以下使用,但相关

实验表明,气体质量流量控制器在满量程 10% 以下工作时仍能可靠地使用,但流量需经确认。

3.2 测定步骤

(1)产生理论方法检出限 2.5 ~ 5 倍的标准气体。

(2)将标准气体通入分析仪,记录 20 ~ 25 个 1 min 观测值,求其平均值。

(3)在 5 ~ 14 d 的期间内重复测定 7 次,计算 7 次测量结果的标准偏差。

(4)使用下式计算方法检出限^[4]:

$$MDL = t_{0.1, (n-1)} \cdot S$$

式中: MDL ——方法检出限; $t_{0.1, (n-1)}$ ——在自由度为 $n-1$ 的情况下, student's t 分布的第 99 分位数; n ——重复的次数; S ——测量结果的标准偏差或噪音。

4 实例介绍

下面以 EC 9850 型 SO_2 分析仪为例,计算方法检出限。

4.1 标准气体和设备

(1)低浓度的标准气体

使用含有 1.0×10^{-6} 的 SO_2 钢瓶。

(2)动态校准仪

源气路质量流量控制器 $0 \sim 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, 稀释气路质量流量控制器 $0 \sim 10 \text{ L}/\text{min}$, 在测试前使用标准流量计对流量控制准确性进行检查。

4.2 测定步骤

(1)产生一定浓度的标准气体。EC 9850 型 SO_2 分析仪说明书列出的仪器的最低检出限为 0.5×10^{-9} , 使用 5 倍的浓度用于测试方法检出限, 即 2.5×10^{-9} , 总流量设为 $6 \text{ L}/\text{min}$, 由于 SO_2 标准气体浓度为 1.0×10^{-6} , 因而源气路质量流量控制器设为 $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。

(2)将 2.5×10^{-9} SO_2 标准气体通入 SO_2 分析仪, 记录 20 ~ 25 个 1 min 观测值, 求其平均值。在接下来的第 3, 5, 7, 9, 11 和 13 天各测定一次, 见表 1。

表 1 SO_2 分析仪测量均值

测量时间	第 1 天	第 3 天	第 5 天	第 7 天	第 9 天	第 11 天	第 13 天
测量均值/ $\times 10^{-9}$	2.7	2.8	2.0	2.3	3.0	2.1	2.2

$$(3) \text{ 根据公式 } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}}, \text{ 7次测量}$$

结果的标准偏差为 0.39×10^{-9} , 因而仪器的噪音为 0.39×10^{-9} 。

(4) 使用下式计算方法检出限:

$$MDL = t_{0.1, (n-1)} \cdot S$$

查 t 检验临界值分布表知, 在测量 7 次的情况下, $t_{0.1, (n-1)}$ 为 3.143, 因而,

$$MDL = 3.143 \times 0.39 \times 10^{-9} = 1.23 \times 10^{-9}$$

由测量结果可知, 仪器的实际噪音为 0.39×10^{-9} , 大于说明书中的 0.25×10^{-9} ; MDL 为 1.23×10^{-9} , 和说明书中的最低检出限 0.5×10^{-9} 也存在较大差别。

5 结语

方法检出限是重要的技术指标, 厂商说明书中

(上接第 17 页)

环氧丙烷 $t_R = 3.229$; 环氧氯丙烷 $t_R = 5.926$; 苯 $t_R = 5.160$; 甲苯 $t_R = 6.149$; 对二甲苯 $t_R = 6.913$; 邻二甲苯 $t_R = 7.104$ 。

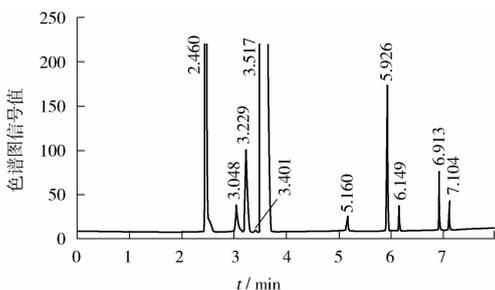


图 4 共存物干扰时的分离色谱

3 结论

采用活性炭管吸附工作场所中环氧丙烷和环氧氯丙烷, 二硫化碳解析后, 用气相色谱法经 DB-624UI 毛细管色谱柱分离后进行测定。结果表明, 活性炭管对环氧丙烷和环氧氯丙烷都具有较好的吸附性能, 二硫化碳的解析效率分别为环氧丙烷

列出的仪器检出限是在理想条件下测定, 在实际工作中, 由于环境条件等的变化, 都会引入额外的噪音, 因而与实际仪器检出限存在较大差异。通过对方法检出限进行实际评估, 才能对数据进行科学处理, 使环境监测工作人员了解各监测点位仪器的性能以及各点位的数据是否可比。

[参考文献]

- [1] HJ 630-2011 环境监测质量管理技术导则[S].
- [2] 许文. 仪器检出限和方法检出限[J]. 地质实验室, 1993, 9(4): 244-248.
- [3] EPA. guidelines establishing procedures for the analysis of pollutants. 40 CFR Part 136 Appendix B[S].
- [4] EPA. Technical Assistance Document (TAD) for Precursor Gas Measurements in the Ncore Multi-pollutant Monitoring Network. EPA-454/R-05-003. September 2005[S].

84.84% ($RSD = 1.770$), 环氧氯丙烷 92.07% ($RSD = 2.270$), DB-624UI 毛细管色谱柱代替传统填充柱提高了测定的灵敏度, 对两种物质也具有较好的分离效果。该方法相较于国标方法更简便、灵敏, 具有较高的准确性和稳定性, 能够满足工作场所中环氧丙烷和环氧氯丙烷的测定要求。

[参考文献]

- [1] 王麓. 化工词典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 396.
- [2] 董华模. 化学物的毒性及其环境保护参数手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1988: 437.
- [3] GBZ/T 160.58-2004 工作场所空气有毒物质测定环氧化合物[S].
- [4] 刘建成, 钱培军. 空气非环氧丙烷的溶剂解析气相色谱测定法[J]. 职业与健康, 2009, 24: 2708.
- [5] 杨志国, 殷丽荣, 封永寿, 等. 气相色谱法测定工作场所甲醛非环氧丙烷[J]. 中国卫生检验杂志, 2009(3): 535.
- [6] 陶大钧, 张信华. 比色法测定空气中的环氧氯丙烷[J]. 中国环境监测, 1988(3).
- [7] 樊华民. 空气中环氧氯丙烷的测定——酚试剂比色法的探讨[J]. 化工环保, 1988(2).