

# 定电位电解法测定烟气中氮氧化物的不确定度评定 ——以湿法脱硫除尘电厂为例

曹芹

(镇江市环境监测中心站,江苏 镇江 212009)

**摘要:**以某湿法脱硫除尘电厂为例,对定电位电解法测定烟气中氮氧化物的不确定度进行评定。分析认为,测量结果的不确定度可能来自于仪器的校准过程、重复性测量过程和其他气体或杂质的干扰,通过将定电位电解法和紫外分光光度法进行对比分析,确定其他气体或杂质的干扰在本分析过程中造成的不确定度可以忽略。最终计算得出,此次使用3012H型自动烟尘测试仪测量氮氧化物的相对扩展不确定度为 $\pm 6.57\%$ ,其中B类不确定度分量的贡献较大,在分析过程中应加强仪器的维护与保养。

**关键词:**氮氧化物;不确定度;评定;定电位电解法

中图分类号:O659

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)06-0033-03

## Uncertainty Evaluation in Determination of Nitrogen Oxides from Flue Gas by Fixed Potential Electrolysis Method

——Taking Wet Desulfurization and Dust Removal Power Plant as An Example

CAO Qin

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

**Abstract:** Taking wet desulfurization and dust removal power plant as an example, this work evaluated the uncertainty in determination of nitrogen oxides from flue gas by fixed potential electrolysis method. As it shows, the measurement uncertainty may come from instrument calibration, repeat measurement and interference of other gas or impurities. By comparison analysis of fixed potential electrolysis method and ultraviolet spectroscopy method, it is sure that the uncertainty caused by interference of other gas or impurities could be ignored. The final calculation showed that the relative expanded uncertainty was  $\pm 6.57\%$  in determination of nitrogen oxides by 3012H automatic soot analyzer. Uncertainty B contributes the most to the relative expanded uncertainty, which indicates more frequency of instrument maintenance.

**Key words:** Nitrogen oxide; Uncertainty; Evaluation; Fixed potential electrolysis method

在环境监测工作中,特别是现场监测中监测结果的不确定度评定尚未普及,但在2016版《检验检测机构资质认定评审准则》中加强了对不确定度评定程序的要求,所以在平时的现场监测工作中应当重视和普及对现场监测结果的不确定度评定工作,以满足新准则的要求,并提高现场监测结果的准确性。现在总结多年现场监测工作经验的基础上,对湿法脱硫除尘电厂烟气中氮氧化物监测结果的不确定度进行评定。

### 1 测试方法

测定烟气中氮氧化物的定电位电解法参照《HJ 693—2014》<sup>[1]</sup>;参比方法参考《HJ/T 42—1999》。

### 2 测量仪器

3012H型自动烟尘(气)测试仪(下文简称3012H,青岛崂山应用技术研究);PCS-C型烟气预处理器(吉纳波南京埃森环境技术股份有限公司)。

### 3 测量步骤

分析前先分别用一氧化氮标气( $391 \text{ mg/m}^3$ )和二氧化氮标气( $198 \text{ mg/m}^3$ )对3012H进行校准,实测值与标准值相对误差在 $\pm 5\%$ 内为合格。按照

收稿日期:2017-08-01;修订日期:2017-08-30

作者简介:曹芹(1975—),女,高级工程师,本科,主要从事环境监测质量管理工作。

《HJ 693—2014》的规定,选取合理的测试位置,使用定电位电解法和紫外分光光度法同时进行烟气中氮氧化物的测定,现场测定9次,并依据仪器示值记录数据。测量完毕后,清洗3012H氮氧化物传感器,并将吸收瓶带入实验室分析。

### 4 不确定度的评定

#### 4.1 不确定度的分类

不确定度主要有两类,A类不确定度和B类不确定度。A类不确定度主要是指用对观测列进行统计分析的方法来评定标准不确定度<sup>[2]</sup>,此类不确定度主要用来评定由测量引起的随机误差。B类不确定度是指用不同于对观测列进行统计分析的方法来评定标准不确定度<sup>[2]</sup>,此类不确定度主要用来评定由测量仪器示值或校准引入的误差。

#### 4.2 不确定度来源与分析

本次测量结果的不确定度可能来自于(1)仪器的校准过程;(2)重复性测量过程;(3)其他气体或杂质的干扰。《HJ 693—2014》第5条明确指明定电位电解法中水分、颗粒物、CO、CO<sub>2</sub>、HCl等气体或杂质会对测试结果有影响。而3012H测得的氮氧化物结果虽经抗干扰程序进行了折算,但未提供明确的不确定度,故同时采用抗干扰能力较强的紫外分光光度法作为参比方法进行测定,通过对两组结果的比对来分析干扰是否会对定电位电解法产生影响。不确定度评定流程详见图1。

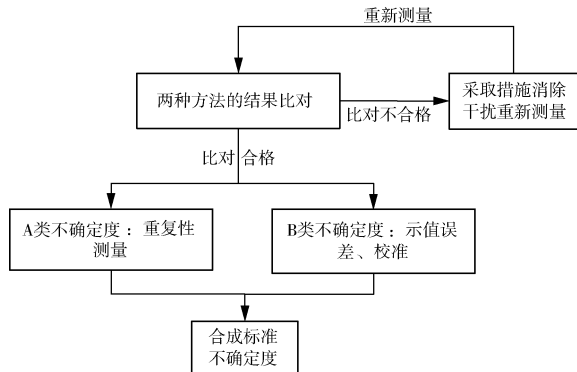


图1 不确定度评定流程

对镇江某电厂某尾气出口使用定电位电解法和紫外分光光度法分别进行9次重复测量,并通过计算ZB和ZW值来分析两种氮氧化物检测方法的可信度<sup>[3]</sup>。具体计算方法如下:

$$S = (A + B) / \sqrt{2} \quad D = |A - B| / \sqrt{2}$$

$$ZB = (S - S_{\text{中位}}) / IQR_{\text{标准}(S)}$$

$$ZW = (D - D_{\text{中位}}) / IQR_{\text{标准}(D)}$$

其中,A、B分别为定电位电解法和紫外分光光度法测得的氮氧化物质量浓度均值,mg/m<sup>3</sup>;S为标准化总和,mg/m<sup>3</sup>;D为标准化差值,mg/m<sup>3</sup>;IQR为高四分位数与第四分位数之差,mg/m<sup>3</sup>,IQR<sub>标准</sub> = IQR/1.349,1.349为正态分布的四分位数间距与标准偏差的比值。

2种方法测得的氮氧化物质量浓度及计算得到的可信度结果见表1。

表1 氮氧化物质量浓度及方法可信度结果

项目	测定结果									均值
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
定电位电解法测定值/(mg·m <sup>-3</sup> )	335	336	335	336	339	334	332	339	335	335.7
紫外分光光度法测定值/(mg·m <sup>-3</sup> )	329	330	333	329	331	330	336	334	332	331.5
标准化总和(S)/(mg·m <sup>-3</sup> )	470	471	472	470	474	470	472	476	472	472 <sup>①</sup>
标准化差值(D)/(mg·m <sup>-3</sup> )	4.24	4.24	1.41	4.95	5.66	2.83	2.83	3.54	2.12	3.54 <sup>①</sup>
ZB值	0.9	0.5	0	0.9	0.9	0.9	0	1.8	0	≤2 <sup>②</sup>
ZW值	0	0	1.8	0.5	0.9	0.9	0.9	0.4	1.4	≤2 <sup>②</sup>

①代表中位数;②表示合格值。

由表1可见,2种方法的ZB值和ZW值均<2,说明两种方法基本未受随机误差和系统误差的影响,测试结果无显著差异。因此,本次定电位电解法测定氮氧化物的不确定度评定可以忽略水分、颗粒物、CO、CO<sub>2</sub>、HCl等气体或杂质对测试结果的影响。分析造成可以忽略水分、颗粒物、CO、

CO<sub>2</sub>、HCl等气体或杂质会对测试结果影响的原因主要是:(1)测量工段使用了烟气预处理器,对水分和颗粒物进行了过滤;(2)测量工段采用了水膜脱硫除尘净化工艺,易溶于水的NO<sub>2</sub>难以以气体形式排出,进而对NO<sub>x</sub>的结果产生影响<sup>[4]</sup>;(3)CO、CO<sub>2</sub>、HCl等气体浓度较低,一方面产生的氧化还

原反应有限,另一方面仪器自带矫正公式进行了补偿。

### 4.3 不确定度评定

#### 4.3.1 A类标准不确定度评定

由于是重复性测量,因此采用A类评定方法评定测量结果的不确定度。测定次数为9次,较宜采用极差法。

$$\text{则 } u(x) = R/C$$

式中, $R$ 为测量最大值与最小值之差, $\text{mg}/\text{m}^3$ ;  $C$ 为极差系数, $C_7 = 2.97$ 。

故由重复测量引起的A类不确定度 $u(A) = 2.36 \text{ mg}/\text{m}^3$ ,则相对标准不确定度为: $u(A)_{\text{rel}} = u(A)/\bar{x} = \frac{2.36 \text{ mg}/\text{m}^3}{335.7 \text{ mg}/\text{m}^3} = 0.7\%$ 。

因此,此次测量A类相对标准不确定度为0.7%,自由度 $v_A$ 为6.8。

#### 4.3.2 B类标准不确定度评定

##### 4.3.2.1 仪器示值误差引入的不确定度

仪器技术说明书中给出的氮氧化物测量范围内示值的最大允许误差 $\leq \pm 5\%$ ,按矩形(均匀)分布估计, $k = \sqrt{3}$ ,则仪器示值误差引入的相对标准不确定度 $u(\text{示值})_{\text{rel}} = a/k = 5\% / \sqrt{3} = 2.88\%$ 。

$$\text{B类不确定度自由度 } v_{B_1} = \frac{1}{2 \left\{ \frac{u[u(x_i)]}{u(x_i)} \right\}^2}, \text{ 估计 } u[u(x_i)]/u(x_i) \text{ 为 } 20\%, \text{ 故 } v_{B_1} \text{ 查表得 } 12。$$

##### 4.3.2.2 标准气体纯度引入的不确定度

标准氮氧化物气体按国家二级标准物质计,扩展不确定度为1.5%,取包含因子 $k = 2$ ,故氮氧化物标气引入的相对标准不确定度 $u(\text{标气})_{\text{rel}} = 1.5\% / 2 = 0.75\%$ ,估计 $u[u(x_i)]/u(x_i)$ 为10%,则自由度 $v_{B_2}$ 查表为50。

##### 4.3.2.3 气体校准引入的不确定度

校准报告给出的一氧化氮校准扩展不确定度为1%,包含因子 $k = 2$ ,因此一氧化氮标气引入的相对标准不确定度 $u(\text{校准})_{\text{rel}} = 1\% / 2 = 0.5\%$ ,估计 $u[u(x_i)]/u(x_i)$ 为10%,则 $v_{B_3}$ 自由度为50。

由于测量工艺采用的是水膜脱硫除尘, $\text{NO}_2$ 测试结果基本为零,对氮氧化物的测定不产生影响,所以二氧化氮校准产生的不确定度可以忽略。

##### 4.3.2.4 B类合成相对标准不确定度

利用相对标准不确定度的计算方法得B类合

成相对标准不确定度:

$$\begin{aligned} u(B)_{\text{rel}} &= \sqrt{u(\text{示值})_{\text{rel}}^2 + u(\text{标气})_{\text{rel}}^2 + u(\text{校准})_{\text{rel}}^2} \\ &= \sqrt{(2.88\%)^2 + (0.75\%)^2 + (0.5\%)^2} \\ &= 3.01\% \end{aligned}$$

#### 4.4 合成相对不确定度及扩展不确定度

此次采用定电位电解法测定氮氧化物的合成相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u(A)_{\text{rel}}^2 + u(B)_{\text{rel}}^2} = 3.1\%$$

自由度为:

$$v = \frac{u_{\text{rel}}^4}{\frac{u(A)_{\text{rel}}^4}{v_A} + \frac{u(\text{示值})_{\text{rel}}^4}{v_{B_1}} + \frac{u(\text{标气})_{\text{rel}}^4}{v_{B_2}} + \frac{u(\text{校准})_{\text{rel}}^4}{v_{B_3}}} = 16$$

取置信概率 $p = 95\%$ ,自由度为16,查《JJF 1059—1999》附录A查 $k$ 为2.12<sup>[5]</sup>,则相对扩展不确定度 $U = k \times u_{\text{rel}} = 2.12 \times 3.1\% = 6.57\%$ 。

故此次使用3012H测量氮氧化物的相对扩展不确定度为 $\pm 6.57\%$ ,自由度为16。

## 5 结语

由此次氮氧化物的不确定度评定发现,因设备系统误差引起的B类不确定度分量较大,所以在平时工作中除了应当定期将设备送至法定部门送检外,同时更应进行必要的期间核查和维护保养工作,以保证仪器设备的稳定性和准确性。在测试时,也应严格按照相应标准和规范严格操作,多次测量,以减少随机效应带来的误差;采用烟气预处理器对颗粒物和蒸汽进行过滤;测量设备应优先选用带有抗杂气干扰的,减少方法本身带来的测量误差。

### [参考文献]

- [1] 环境保护部. 固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法: HJ 693—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [2] 北京市环境保护监测中心. 环境监测测量不确定度评定[M]. 北京: 中国计量出版社, 2009.
- [3] 倪育才. 实用测量不确定度评定[M]. 2版. 北京: 中国计量出版社, 2004.
- [4] 王丽华, 娄绍军. 定电位电解法测定固定源氮氧化物的探讨[J]. 宝钢科技, 2011, 37(1): 83—84, 89.
- [5] 国家质量计量技术监督局. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.