

# 动态稀释校准仪对 VOCs 自动监测系统的影响

田新愿, 张健, 饶正勇, 秦兴章, 晁良俊  
(上海贝瑟环保科技有限公司, 上海 200233)

**摘要:** 基于环境空气 VOCs 自动监测系统中动态稀释校准仪在相同稀释比和不同稀释流量条件下, 对仪器测试结果误差的影响进行研究, 指出了当前环境空气 VOCs 自动监测普遍使用的校准仪的不足之处。选取臭氧前体物(PAMS) 57 种有机化合物, 以不同稀释总流量, 分别测试 0.5 和 1.0 nmol/mol 的平均检出限以及平均回测偏差, 结果显示, 在输出流量 > 1 000 mL/min 时, 平均检出限分别在 0.02 ~ 0.17 和 0.01 ~ 0.10 nmol/mol; 平均回测偏差在 -12% ~ 26% 和 -28% ~ 10%。当总输出流量 > 1 000 mL/min 时, 多点曲线各浓度点重复性 < 5%。

**关键词:** 动态稀释校准仪; 稀释比; 稀释流量; 自动监测系统; 挥发性有机物

中图分类号: X831; X851

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2019)04-0028-04

## Influence of Dynamic Dilution Calibrator on VOCs Automatic Monitoring System

TIAN Xin-yuan, ZHANG Jian, RAO Zheng-yong, QIN Xing-zhang, CHAO Liang-jun  
(Shanghai Besser Environmental Technology Co. Ltd., Shanghai 200233, China)

**Abstract:** Based on the study of the influence of the dynamic dilution calibrator in the ambient atmospheric VOCs automatic monitoring system on the error of the instrument test results under the same dilution ratio and different dilution flow conditions, the shortcomings of the current calibrator commonly used in environmental VOCs automatic monitoring are pointed out. 57 kinds of organic compounds of PAMS were selected, the average detection limits and the average back-test deviation of 0.5 nmol/mol and 1.0 nmol/mol were tested at different dilution total flow rates. The results showed that the average detection limits were 0.02 ~ 0.17 nmol/mol and 0.01 ~ 0.10 nmol/mol; the average back-test deviation was -12% ~ 26% and -28% ~ 10%, when the total flow rate was  $\geq 1000$  mL/min. Meanwhile, when the total flow rate is above 1000 mL/min, the repeatability of each concentration point of the multi-point curve is within 5%.

**Key words:** Dynamic dilution calibrator; Dilution ratio; Dilution flow; Automatic monitoring system; VOCs

任何监测仪器所得数据的可靠性和有效性都取决于它是否有一个良好的校准结果。校准是标准实施量值传递的过程, 是监测仪器测试结果准确、可靠、可比的保证<sup>[1]</sup>。做好各类分析仪器的质量保证和质量控制工作是保证监测数据准确性的先决条件<sup>[2]</sup>。为了准确监测空气污染的程度, 要求各种污染气体监测仪具有较高的准确度, 因此首先需要用高精确浓度的气体对监测仪进行校准<sup>[3]</sup>。大气 VOCs 自动监测中动态稀释校准系统(包括动态稀释校准仪和稀释气)是质量控制中的关键环节, 质量流量控制器是动态稀释校准仪中的关键部件和基本流量控制装置<sup>[4]</sup>。

在大气自动监测系统中, 影响仪器测试误差的主要因素有标准物质、稀释气质量和校准仪流量。目前在 VOCs 监测中, 前 2 个因素能够通过购买溯

源自 NIST(美国国家标准与技术研究院)的标气及使用高纯氮气得到很好的控制, 但校准仪流量的准确性及合理性仍有明显不足。质量流量计通常存在一个最佳线性范围, 其主要目的在于对流量曲线的准确性进行校准, 如果发现问题, 可以及时修正保证其曲线的准确性<sup>[5]</sup>。因为没有明确的规范或指导文件, 在实际操作中, 很多人员将应用于常规气态因子的校准仪用于 VOCs 监测的日常校准, 由此会导致 VOCs 定量偏差大及通入标气测试稳定性差等问题。在校准仪的研制开发上, 国外已达到先进水平, 而目前国内尚无成熟的生产厂家, 因而对监测设备的校准主要依靠手动或进口设备

收稿日期: 2019-06-05; 修订日期: 2019-06-24

作者简介: 田新愿(1985—), 男, 助工, 本科, 主要从事大气在线监测及质量控制工作。

进行<sup>[6-9]</sup>。

选取一款国产 VOCs 动态稀释校准仪,通过比较校准仪在相同稀释比和不同稀释流量下对 VOCs 监测准确度的影响,以及从低到高不同浓度在 1 000 mL/min 以上的稀释流量下重复性指标分析,给出流量计选型及流量配比方案,解决 VOCs 自动监测中低浓度校准点稳定性差、方法检出限高的技术难题,同时对低浓度点回测偏差进行实验分析。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器设备

GC 580 + TD 300 VOCs 监测仪(美国 PE 公司);AQMS-100 高纯零气发生器(杭州聚光科技股份有限公司);D 100 动态稀释校准仪(上海贝瑟环保科技有限公司);200 CC 氢气发生器(英国 PEAK 公司);数据采集系统(上海贝瑟环保科技有限公司)。DB-1 色谱柱(30 m × 0.32 mm × 1.0 μm, 美国安捷伦公司),Plot 色谱柱(50 m × 0.32 mm × 5.0 μm, 美国 RESTEK 公司)。

校准稀释气:高纯氮气(99.999%,上海伟创标准气体分析技术有限公司);有机物标气:臭氧前体物(PAMS) 57 种(1 μmol/mol,美国 Linde 公司)。

### 1.2 测试项目

测试项目为 PAMS 57 种有机物。

### 1.3 色谱条件

预浓缩管温度: -30℃;柱温箱温度:45 ~ 200℃;采样流量:15 mL/min;采样体积:600 mL;载气:氮气(压力 0.103 MPa)。

### 1.4 实验过程

用实验所用稀释气体对标气按照相同稀释比、不同稀释流量实验方案,分别配制 0.5 和 1.0 nmol/mol 浓度的气体,用 VOCs 动态稀释校准仪进行仪器分析。评估比较几种不同稀释流量下低浓度点检出限指标的优劣;同时按配气总流量 1 000 mL/min,分别配置 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 和 10.0 nmol/mol 的气体进行仪器分析,根据浓度一响应采用最小二乘法绘制多点校准曲线,并对相同稀释比、不同稀释流量下测得的 0.5 和 1.0 nmol/mol 气体进行回测偏差统计评估。另外,对 VOCs 混标气体分别测试其在 1 000, 1 500, 2 000 mL/min 的稀释流量下,测试浓度为 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 和 10.0 nmol/mol 气体的重复性指标。

## 2 实验方案

低浓度下相同稀释比、不同稀释流量实验方案见表 1。不同浓度下不同稀释流量实验方案见表 2。

表 1 低浓度下相同稀释比、不同流量实验方案<sup>①</sup>

方案编号	浓度 / (nmol · mol <sup>-1</sup> )	稀释比	稀释流量 / (mL · min <sup>-1</sup> )	标气流量 / (mL · min <sup>-1</sup> )
A	0.5	1:2 000	300	0.15
B			600	0.30
C			1 000	0.50
D			2 000	1.00
E	1.0	1:1 000	300	0.30
F			600	0.60
G			1 000	1.00
H			2 000	2.00

①考虑到标气流量大多 < 2 mL/min,计算稀释比时未将标气流量考虑在分母内;流量计量程为 2 000/20,代表稀释流量和标气流量所用流量计的最大量程。

表 2 不同浓度、不同流量实验方案<sup>①</sup>

方案编号	浓度 / (nmol · mol <sup>-1</sup> )	稀释流量 / (mL · min <sup>-1</sup> )	标气流量 / (mL · min <sup>-1</sup> )
I	1.0	1 000	1.00
		1 500	1.50
		2 000	2.00
J	2.0	1 000	2.00
		1 500	3.00
		2 000	4.00
K	4.0	1 000	4.00
		1 500	6.00
		2 000	8.00
L	8.0	1 000	8.00
		1 500	12.00
		2 000	16.00
M	10.0	1 000	10.00
		1 500	15.00
		2 000	20.00

①流量计量程为 2 000/20,代表稀释流量和标气流量所用流量计的最大量程。

## 3 结果与讨论

### 3.1 相同稀释比、不同稀释流量数据检出限

根据方案进行实验,同时记录各实验条件下仪器上 PAMS 组分响应值,同种实验条件重复 7 次,并按照公式(1)和(2),分别计算各组分在不同实验条件下的检出限,然后对检出限进行分析,计算不同条件下各组分平均检出限的 95% 正向置信区间,见图 1。实验结果表明,以 1.0 nmol/mol 为基准进行检出限测试(方案 E、F、G、H),所得平均检

出限 95% 正向置信区间为 0.01 ~ 0.35 nmol/mol, 当稀释流量  $\geq 1\ 000$  mL/min 时, 平均检出限 95% 正向置信区间为 0.01 ~ 0.10 nmol/mol。以 0.5 nmol/mol 为基准进行检出限测试(方案 A、B、C、D), 所得平均检出限 95% 正向置信区间为 0.02 ~ 0.52 nmol/mol, 其中当稀释流量  $\geq 1\ 000$  mL/min 时, 平均检出限 95% 正向置信区间为 0.02 ~ 0.17 nmol/mol。在相同实验条件下, 1 nmol/mol 稳定性及检出限明显优于 0.5 nmol/mol, 随着稀释流量的增加, 实验测值的稳定性随之增加。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}} \quad (1)$$

$$MDL = 3.14 \times SD \quad (2)$$

式中: SD——标准偏差;  $Y_i$ ——标准偏差第  $i$  次测量;  $\bar{Y}$ ——标准气体测量均值;  $n$  = 测量次数 ( $n = 7$ ); MDL = 检出限。

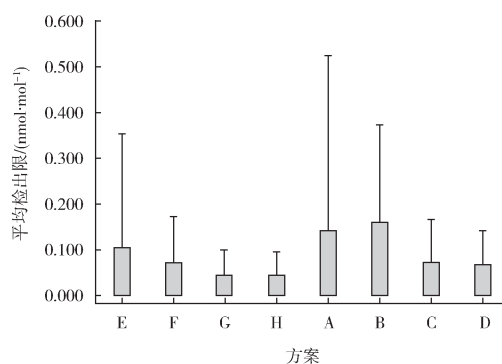


图 1 2 种不同浓度在相同稀释比、不同稀释流量下平均检出限 95% 正向置信区间

### 3.2 相同稀释比、不同稀释流量数据回测偏差

按照实验方案, 分别测试 PAMS 各组分在不同实验条件下的回测偏差, 然后对偏差进行分析, 计算不同条件下各组分平均回测偏差 95% 置信区间, 见图 2。实验结果表明, 以 1.0 nmol/mol 为基准进行回测偏差测试(方案 E、F、G、H), 所得平均回测偏差 95% 置信区间为 -28% ~ 42%, 当稀释流量  $\geq 1\ 000$  mL/min 时, 平均回测偏差 95% 置信区间为 -28% ~ 10%。以 0.5 nmol/mol 为基准进行回测偏差测试(方案 A、B、C、D), 所得平均回测偏差 95% 置信区间为 -23% ~ 52%, 当稀释流量  $\geq 1\ 000$  mL/min 时, 平均回测偏差 95% 置信区间为 -12% ~ 26%。在相同实验条件下, 1.0 nmol/mol

回测偏差略优于 0.5 nmol/mol, 随着稀释流量的增加, 实验测值的偏差随之减小。

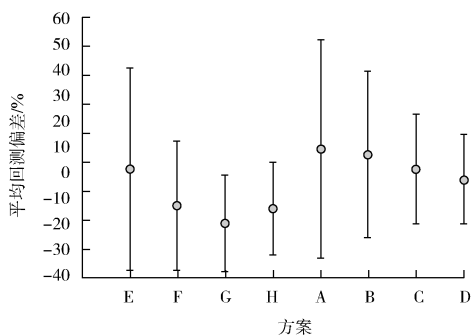


图 2 2 种不同浓度在相同稀释比、不同稀释流量下平均回测偏差 95% 置信区间

### 3.3 不同稀释流量、不同浓度下重复性分布

在稀释流量为 1 000, 1500 和 2 000 mL/min, 对多点曲线 5 个浓度点分 3 种稀释流量配气。测试结果显示, 在 1.0 ~ 10.0 nmol/mol 内, 不同浓度在不同稀释流量下, 重复性指标 90 百分位均 < 5%, 随着通标浓度的升高, 重复性指标越好。

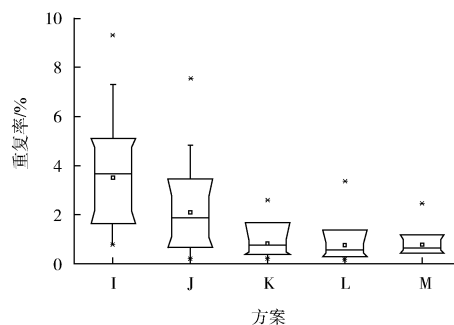


图 3 不同稀释流量、不同浓度下重复性指标箱型图

## 4 结论

(1) 在配制低浓度气体时, 小流量计应设定在满量程 5% 以上, 稀释流量  $> 1\ 000$  mL/min 时, 能得到相对稳定的数据。

(2) 当稀释流量  $> 1\ 000$  mL/min 时, 0.5 ~ 1.0 nmol/mol 回测偏差 95% 置信区间可控制在  $\pm 30\%$  以内, 平均检出限为 0.01 ~ 0.20 nmol/mol。

(3) 当稀释流量  $> 1\ 000$  mL/min 时, 在 1.0 ~ 10.0 nmol/mol 范围内, 不同浓度在不同稀释流量下, 重复性指标 90 百分位均 < 5%, 随着浓度通标浓度的升高, 重复性指标越好。

(4) 根据用于 VOCs 日常校准及质控实际需求, 配备大小流量计分别为 2 000 mL/min 和 20 mL/min 的动态校准仪为满足要求的最佳方案。

[参考文献]

- [1] 吴鹏鸣. 环境空气监测质量保证手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 514.
- [2] 景宽, 魏强, 周一鸣, 等. 动态气体校准仪的准确性探讨[J]. 分析仪器, 2015(5): 47-51.
- [3] 陈向辉, 刘教民. 动态气体校准仪的研究和应用[J]. 天津理工大学学报, 2002, 18(1): 54-56.
- [4] 徐锦昌, 吴汉冲. 大气自动监测校准中气体流量对仪器示值误差的影响及控制[J]. 中国环境监测, 2008, 24(4): 41-45.
- [5] 张博. 试析大气自动监测校准中气体流量对仪器示值误差的影响及控制[J]. 经营管理者, 2016(4): 393.
- [6] 傅东旭, 施会华, 朱峰, 等. 多参数动态气体校准仪的设计与实现[J]. 机电工程, 2010, 27(10): 43-50.
- [7] 刘献辉, 周兵利, 崔芳云. 环境空气自动监测子站的日常维护和管理[J]. 安全与环境工程, 2009, 16(1): 31-33.
- [8] U. S. EPA. Quality assurance handbook for air pollution measurement systems volume II; Part I Ambient air quality monitoring program quality system development [M]. Washington D C, 1998: 3-7.
- [9] 赵建华, 兰华永, 陈滋健, 等. 基于质量流量控制器的多组分动态配气系统研究[J]. 自动化仪表, 2008, 29(2): 44-48.