

在大气自动监测多点线性校准中 仪器示值误差的分析及控制

吴汉冲

(启东市环境监测站, 江苏 启东 226200)

摘要: 阐述了在大气自动监测多点线性校准中, 气体流量对仪器示值误差的影响, 分析了标准气流量影响仪器浓度示值的原因, 以及控制低浓度校准气仪器示值误差的方法。通过比较相对固定标准气流量和固定校准气流量两种校准方法, 得出校准气(或零空气)流量大小对校准气浓度的准确性影响不显著, 而标准气流量大小对校准气浓度的准确性影响显著, 故在大气自动监测多点线性校准中, 宜采用相对固定标准气流量的办法, 以降低仪器示值的误差。

关键词: 大气自动监测; 仪器示值误差; 多点线性校准; 二氧化硫; 氮氧化物

中图分类号: X 831 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2005)03-0044-04

在大气自动监测系统中, 影响标准传递的主要因素有气体标准物质、零空气质量和流量^[1, 2]。前两个因素的特性, 是其质量必须有保证, 而流量是校准的关键因素。

在大气自动监测的多点线性校准^[1]中, 低浓度校准点的仪器示值误差 d (即测量仪器的示值 Y 与对应输入量的约定真值 X 之差) 相对较大, 容易得出仪器线性不好的错误结论。现已在研究气体流量与仪器示值误差和校准质量的关系中, 找到了控制微、小流量误差的办法, 解决了低浓度时仪器

示值误差大的技术问题, 使多点线性校准完全满足质量保证要求^[1, 3]。

1 气体流量对仪器示值误差的影响

1.1 标准气流量

1.1.1 不同标准气各流量下的仪器示值误差

当分析仪器的测试条件不变, 固定校准气流量 (F_x) 为 6 L/min 时, 不同标准气流量 (F_s) 所产生的仪器示值误差见表 1。

表 1 二氧化硫和氮氧化物标准气在各流量下的仪器示值误差^①

标准气流量	二氧化硫								氮氧化物							
	0.0	11.1	16.7	22.2	27.8	33.4	39.0	44.5	0.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0
$Q / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	0.0	11.1	16.7	22.2	27.8	33.4	39.0	44.5	0.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0
仪器示值误差	0.0	-22.3	-18.0	-14.3	-2.3	-4.6	5.7	0.0	0.0	-11.3	-9.8	-6.4	0.0	-0.8	0.8	0.0
$\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	0.0	-22.9	-17.2	-14.9	-2.9	-3.7	4.6	0.9	0.0	-10.7	-10.1	-6.2	0.7	-1.3	1.3	0.3

①仪器示值误差计算公式: $d = Y - X$, 其中: Y —测量仪器示值(响应值), X —对应输入量的约定真值(期望值)。

1.1.2 方差分析^[4]

根据表 1 的统计结果, 对标准气流量作单因素重复试验方差分析, 以研究动态校准仪在配气过程中, 标准气流量因素对分析结果的影响见表 2 表 3。

结果表明, 在不同标准气流量下, 仪器示值误差的差异非常显著, 即标准气流量大小对分析仪器示值正确性的影响很大, 当标准气的流量 $< 25 \text{ mL/min}$ 时, 仪器示值误差超过 $5 \mu\text{g/m}^3$, 且流量愈小, 示值误差愈大。

1.2 校准气流量

1.2.1 不同校准气各流量下的仪器示值误差

当分析仪器的测试条件不变, 相对固定标准气流量在质量流量计测量范围的中间水平(即 $25 \text{ mL/min} \sim 30 \text{ mL/min}$), 不同校准气流量所产生的仪器示值误差见表 4。

收稿日期: 2004-09-20; 修订日期: 2005-03-23

作者简介: 吴汉冲(1962—), 男, 江苏启东人, 工程师, 大专, 从事环境监测与评价工作。

表 2 二氧化硫标准气流量因素重复试验的方差分析

方差来源	平方和	自由度	平方和的平均	F 值	临界值 ^[4]	统计结果
标准气流量	$S_A = 1\ 525$	$f_A = 7$	$V_A = S_A / f_A = 217.8$	$F_A = \frac{V_A}{V_E} = 764$	$F_{0.10(7, 8)} = 2.62$	$F_A > F_{0.01(7, 8)}$
随机作用	$S_E = 2.28$	$f_E = 8$	$V_E = S_E / f_E = 0.285$		$F_{0.05(7, 8)} = 3.50$	
总和	$S_T = 1527.2$	$f_T = 15$			$F_{0.01(7, 8)} = 6.18$	显著性: 非常显著
水平数 $L = 8$		重复数 $n = 2$		总平均数 $d = -6.34$		

表 3 氮氧化物标准气流量因素重复试验的方差分析

方差来源	平方和	自由度	平方和的平均	F 值	临界值 ^[4]	统计结果
标准气流量	$S_A = 345.1$	$f_A = 7$	$V_A = S_A / f_A = 49.3$	$F_A = \frac{V_A}{V_E} = 503$	$F_{0.10(7, 8)} = 2.62$	$F_A > F_{0.01(7, 8)}$
随机作用	$S_E = 0.785$	$f_E = 8$	$V_E = S_E / f_E = 0.098$		$F_{0.05(7, 8)} = 3.50$	
总和	$S_T = 345.9$	$f_T = 15$			$F_{0.01(7, 8)} = 6.18$	显著性: 非常显著
水平数 $L = 8$		重复数 $n = 2$		总平均数 $d = -3.34$		

1.2.2 方差分析

根据校准气各总流量水平上仪器示值误差统

计, 作校准气流量单因素不等的重复试验方差分析, 方差的计算和分析见表 4 表 5。

表 4 二氧化硫和氮氧化物校准气在各流量下的仪器示值误差及方差计算

校准气流量	10	9	8	7	6	5	4.5	4	统计结果
仪器示值误差	0.0	1.2	0.9	0.0	0.0	-0.9	2.9	0.0	$N = \sum n = 16$
$\rho / (\text{ug} \cdot \text{m}^{-3})$	-3.4	-1.4	-0.7	-0.1					
$A = \sum_j X_{ij}$	-5.6	1.2	0.9	0.3	1.7	-0.5	2.9	0.0	$P = \frac{1}{N} (\sum A)^2 = 0.051$
$B = \frac{1}{n} A^2$	6.27	1.44	0.81	0.04	1.44	0.12	4.20	0.0	$Q = \sum B = 14.32$
$C = \sum_j X_{ij}^2$	14.02	1.44	0.81	0.09	2.89	0.97	8.41	0.0	$R = \sum C = 28.63$

表 5 校准气流量单因素不等重复试验的方差分析

方差来源	平方和	自由度	平方和的平均	F 值	临界值 ^[4]	统计结果
标准气流量	$S_A = Q - P = 14.27$	$f_A = 7$	$V_A = S_A / f_A = 2.04$	$F_A = \frac{V_A}{V_E} = 1.14$	$F_{0.10(7, 8)} = 2.62$	$F_A < F_{0.10(7, 8)}$
随机作用	$S_E = R - Q = 14.31$	$f_E = 8$	$V_E = S_E / f_E = 1.79$		$F_{0.05(7, 8)} = 3.50$	
总和	$S_T = R - P = 28.58$	$f_T = 15$			$F_{0.01(7, 8)} = 6.18$	显著性: 不显著

结果表明, 校准气总流量大小对仪器示值误差的影响不显著。根据校准仪使用要求, 输出的校准气或零空气流量必须超过分析仪器采样流量的 10% ~ 50%^[1, 3], 但事实是, 从校准仪输出的气体流量至少是分析仪采样流量的 7 倍。因此, 由不同流量校准气引起的分析仪示值误差可以忽略。

1.3 零空气流量

零空气流量与校准气流量始终保持同一水平,

相差无几, 均远远大于标准气流量。用类似方法研究表明, 在不同的零空气流量水平中, 仪器示值误差的差异不显著, 也就是说, 标准气稀释时, 零空气流量的大小对校准气浓度准确性的影响很小。

2 提高标准气流量可以降低低浓度点仪器示值误差

2.1 标准气流量影响仪器浓度示值的原因

在分析仪测试条件不变的情况下, 仪器浓度示值误差反映的是校准气浓度的精确度。根据校准气浓度期望值的计算公式, 由 $C_{校} = C_{标} \times F_{标} / F_{校}$ (其中 $F_{校} = F_{标} + F_{零}$) 可知, 校准气浓度与标准气流量和校准气流量 (或零空气流量) 有关:

一是质量流量计有最佳的线性范围, 在质控中其量值均由校正曲线确定和修正, 为确保流量标准传递的准确度在满量程的 $\pm 1\%$ 范围内, 校准曲线的检验指标必须符合 $r > 0.9999$ $0.99 \leq b \leq 1.01$ $a < \pm 1\%$ URL^[1], 若量程超出线性范围, 误差就大。但即使在线性范围, 由于受校准曲线截距的影响, 小流量时, 其准确度也较低。因此, 校准气浓度越低, 控制标准气流量越小, 相对误差就越大。二是标准气在气路中有损失^[2], 虽说损失极微量, 但对低浓度校准气来说, 如用很小流量的标准气配制, 其相对损失较大, 影响不可忽视; 如用稍大的标准气流量配制, 损失相对较小, 影响可忽略, 见图 1、图 2。

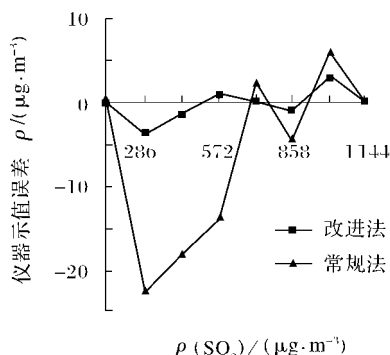


图 1 两种方法在二氧化硫各浓度点上产生仪器示值误差比较

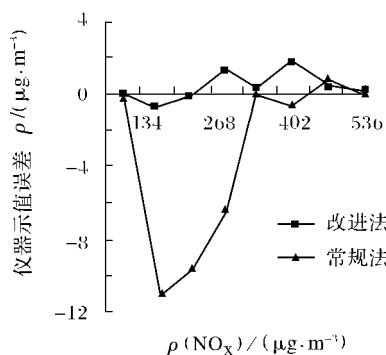


图 2 两种方法在氮氧化物各浓度点上产生仪器示值误差比较

另外, 分析仪示值误差在校准气呈低浓度时均为负值 (仪器示值小于期望值), 且标准气流量愈小, 示值误差绝对值愈大; 高浓度时, 示值误差相对较小, 且与标准气流量关系不明显。

2.2 控制低浓度校准气仪器示值误差的方法

为提高动态配气中低浓度校准气的准确度, 应改变多点校准中固定校准气流量的常规做法, 而用相对固定标准气流量的改进方法。即在低浓度校准气的配制中, 通过增加标准气流量来减少小流量误差, 以提高配制校准气浓度的准确度, 降低仪器示值误差。在多点线性校准中, 通过控制标准气流量, 并固定在线性最佳位置 (一般控制标准气在质量流量控制器计量测量范围的中间水平, 即 $25 \text{ mL}/\text{min} \sim 30 \text{ mL}/\text{min}$ 为宜), 使各校准点标准气流量误差保持一致, 也可以消除系统误差。

3 校准方法比较

3.1 仪器示值误差比较

二氧化硫和氮氧化物在不同浓度点上的仪器示值误差见图 1、图 2。

相对固定标准气流量 (改进法) 与固定校准气流量 (常规法) 两种校准方法的比较结果表明, 仪器示值误差在测试范围内小而稳定, 分析仪浓度示值更接近浓度期望值, 当校准气为高浓度时, 标准气流量对仪器示值影响较小, 表明高浓度时所需标准气流量较大, 但变化不影响仪器示值与期望值的吻合。相反, 校准气为低浓度时, 标准气流量对仪器示值误差影响很大, 这种误差导致低浓度校准气体的实际浓度值偏离了期望浓度值, 而且标准气流量愈小, 误差愈大, 偏离值也越大。

3.2 多点校准质量的比较

3.2.1 改进法和常规法的校准曲线比较

统计多点校准结果, 根据最小二乘法绘制的校准曲线分别为:

$$\text{常规法: } Y_{\text{SO}_2} = 1.013x - 5.11$$

$$Y_{\text{NO}_x} = 1.013x - 5.40$$

$$\text{改进法: } Y_{\text{SO}_2} = 1.002x - 0.58$$

$$Y_{\text{NO}_x} = 1.000x - 0.27$$

3.2.2 回归直线的统计检验

回归直线的统计检验见表 6。

表 6 常规法和改进法对应回归直线的统计结果比较

两直线比较检验	二氧化硫		氮氧化物		一氧化碳		统计结果
	常规法	改进法	常规法	改进法	常规法	改进法	
$r_1 = r_2$	统计量	$U = 2.69$	$U = 2.66$	$U = 2.84$	$U = \ln \frac{1+r_1}{1-r_1} - \ln \frac{1+r_2}{1-r_2} / \sqrt{\frac{2}{n-3}}$		
	结论	r_1, r_2 有显著差异	r_1, r_2 有显著差异	r_1, r_2 有显著差异	$U_{0.05} = 1.96$		
$S_{E1} = S_{E2}$	统计量	$F = 30.68$	$F = 36.74$	$F = 37.20$	$F = S_{E_{max}}^2 / S_{E_{min}}^2$		
	结论	S_{E1}, S_{E2} 有显著差异	S_{E1}, S_{E2} 有显著差异	S_{E1}, S_{E2} 有显著差异	$F_{0.05(6,6)} = 4.28$		
$a_1 = a_2$	统计量	$t = -2.213$	$t = -2.650$	$t = -2.616$	$t = (a_1 - a_2) / S_c \sqrt{\frac{2}{n} - \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}}}$		
	结论	a_1, a_2 有显著差异	a_1, a_2 有显著差异	a_1, a_2 有显著差异	$t_{0.05(12)} = 2.179$		
$b_1 = b_2$	统计量	$t = 1.068$	$t = 1.131$	$t = 1.233$	$t = (b_1 - b_2) S_c (2/S_{xx})^{1/2}$		
	结论	b_1, b_2 无显著差异	b_1, b_2 无显著差异	b_1, b_2 无显著差异	$t_{0.05(12)} = 2.179$		

表 6 表明, 在改进法和常规法所对应的回归直线中, 斜率 b 无显著差异, 说明实验中两直线灵敏度处在同等水平, 与实验中检测仪器、检测方法 & 检测条件没有改变的事实相符。

在改进法和常规法所对应的回归直线中, 相关系数 r 、截距 a 、剩余标准差 S_E 均有显著差异, 尤其剩余标准差的差异最显著, 说明控制标准气流量在某水平时, 能显著提高校准回归直线的精密度、准确度和线性关系, 避免了因校准气误差造成对监测仪的错误判定。

3.2.3 校准质量检查

质量评价指标的要求: $r \geq 0.999$, $b = 1.0 \pm 0.01$, $a = \leq \pm 1\% \text{ URL}$ 。

回归方程中改进法和常规法主要参数的校准质量检查见表 7。

表 7 回归方程中主要参数的标准质量

方法	参数	r	b	a	S_E	结论
常规法	SO ₂	0.999 70	1.013	-5.11	3.58	不合格
	NO _x	0.999 71	1.013	-5.40	3.51	不合格
改进法	SO ₂	0.999 99	1.002	-0.58	0.65	合格
	NO _x	0.999 99	1.000	-0.27	0.58	合格

表 7 表明, 改进法建立回归方程的主要参数质控检查全部合格, 截距和剩余标准差都 < 1% 满量程 (±1% URL) 的五分之一, 相关系数均 > 0.999 9, 表明标准气流量相对固定时, 建立的回归方程既有非常好的线性关系, 也有较高的精密度和准确度。因此, 标准气流量相对固定能获得非常满意的校准

曲线。

4 结论

大气自动监测多点线性校准中的动态校准装置 (包括动态校准仪和零空气发生器) 是质量控制中的关键设备, 而质量流量控制器是动态校准仪中的关键部件和基本流量测定装置^[3], 它的准确决定所配校准气的精确度, 直接影响自动监测系统的质控质量。

通过对动态校准仪中气体流量因素的分析、比较, 在分析仪测试条件不变时, 校准气 (或零空气) 流量大小对校准气浓度的准确性影响不显著, 而标准气流量大小对校准气浓度的准确性影响显著。因此, 多点线性校准宜采用相对固定标准气流量办法。

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 第四版, 北京: 中国环境科学出版社, 2003. 111-112, 265-280.

[2] 王 静. 空气自动监测系统的标准传递方法 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(2): 39.

[3] 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. 525-538, 567-586.

[4] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册 [M]. 第二版, 北京: 化学工业出版社, 1994. 273-279, 289-298.

本栏目责任编辑 张启萍