

· 争鸣与探索 ·

# 烟气连续监测系统的相对准确度检测

杨 凯, 滕恩江

(中国环境监测总站, 北京 100029)

**摘 要:** 阐述了 HJ/T 76-2001《固定污染源排放烟气连续监测系统技术要求及检测方法》标准中烟气连续监测系统的相对准确度计算和相对准确度计算中存在的问题。对存在问题中的重复性或复现性的假设、B类不确定度的忽略、标准分析方法平均值的采用和偏差检验进行了探讨。

**关键词:** 烟气连续监测系统; 相对准确度; 不确定度; 偏差检验

中图分类号: X830 文献标识码: C 文章编号: 1006-2009(2005)04-0031-04

## To Study the Relative Accuracy of Fume Continuous Em ission Monitoring System

YANG Kai TENG En-jiang

(State Environmental Monitoring Station of China, Beijing, 100029 China)

**Abstract** The calculation of relative accuracy of fume continuous monitoring system, which was formulated in HJ/T 76-2001 Technique Demand and Detection Method about Fume Continuous Em ission Monitoring System of Fixed Pollution Source, was discussed. To study the issues in the calculation, including the hypothesis of repeatability, the overlook of Buncertainty, the use of average value of standard analysis method, and the test of error.

**Key words** Fume continuous emission monitoring system; Relative accuracy; Uncertainty; Error test

近年来,随着 GB 13223-1996《火电厂大气污染物排放标准》、GB 13271-2001《锅炉大气污染物排放标准》的颁布实施,越来越多的锅炉安装了烟气连续监测系统(Continuous Em ission Monitoring System, CEMS),以实时连续监测锅炉燃烧污染物的排放。但随着一段时间的运行,暴露了一系列的问题<sup>[1,2]</sup>,突出的问题是 CEMS 的安装较为混乱,运行校验缺乏规范。于是国家环境保护总局于 2001 年发布了 HJ/T 76-2001《固定污染源排放烟气连续监测系统技术要求及检测方法》(简称《检测方法》),以规范 CEMS 的准入制度,避免不合格的 CEMS 进入国家环境监测网络,各地环境保护局和监测部门在随后的验收和定期校验中,也部分采用了《检测方法》中的内容,尤其是 CEMS 的相对准确度。

### 1 运行基础的标准

《检测方法》是以运行为基础的标准,与美国、欧洲以及国际标准化组织对 CEMS 的管理相似。

如美国的 40 CFR Part 60, 40 CFR Part 75, 国际标准化组织的 ISO 7935, ISO 10155, 德国的 VDI 3950 等,都是以运行为基础的标准。

### 2 相对准确度测试

所谓相对准确度,即参比方法与 CEMS 法同步测定烟气中气态污染物浓度,取同时间区间的测定结果组成数据对,数据对之差平均值的绝对值与置信系数之和,以及与参比方法测定数据的平均值之比<sup>[3]</sup>。在以运行为基础的标准中,相对准确度具有极其重要的地位,通过相对准确度可以判断 CEMS 的运行情况,检查 CEMS 的系统误差和随机误差,可以对仪器进行相应的调整。相对准确度要求把标准分析方法的测试值和 CEMS 的显示值进行比对评价,《检测方法》规定,二氧化硫的相对准确度不得高于 15%,比对的数据对不得少于 9 组。

收稿日期: 2004-11-24; 修订日期: 2005-04-23

作者简介: 杨 凯 (1971-), 男, 河南获嘉人, 工程师, 硕士, 从事环境监测仪器的质量监督与检验工作。

### 2.1 相对准确度计算

相对准确度计算是统计学上的一种表达方式, 表示在测试期间, CEMS 数据和标准分析方法测试值的偏差百分比是精密度的一种表现。但相对准确度计算与通常的精密度计算不同, 相对准确度计算中使用的是测试期间标准分析方法测试值的平均值, 而非仪器量程值。相对准确度计算如下<sup>[3]</sup>:

$$RA = \frac{|\bar{d}| + |cc|}{RM} \quad (1)$$

$$\overline{RM} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n RM_i \quad (2)$$

$$\bar{d}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (3)$$

$$d_i = RM_i - CEMS_i \quad (4)$$

$$cc = t_{0.95(f)} \frac{S_d}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d}_i)^2}{n-1}} \quad (6)$$

式中: RA —— 相对准确度;

n —— 数据对个数;

RM<sub>i</sub> —— 第 i 个数据对中的参比方法测定值;

d<sub>i</sub> —— 每个数据对之差;

CEMS<sub>i</sub> —— 第 i 个数据对中的 CEMS 测定值;

α —— 置信系数;

S<sub>d</sub> —— 参比方法与 CEMS 测定值数据对的差的标准偏差。

t<sub>0.95(f)</sub> 由 t 表查得, 自由度 f = n - 1 见表 1。

表 1 t 分布在不同置信概率与自由度下的 t 值

| f = n - 1           | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| t <sub>95</sub> (f) | 2.31 | 2.26 | 2.23 | 2.20 | 2.18 | 2.16 | 2.14 |
| t <sub>90</sub> (f) | 1.86 | 1.83 | 1.81 | 1.80 | 1.78 | 1.77 | 1.76 |
| t <sub>99</sub> (f) | 3.36 | 3.25 | 3.17 | 3.11 | 3.05 | 3.01 | 2.98 |

### 2.2 相对准确度中的不确定度

从相对准确度的计算过程中不难看出, 对于置信系数 cc (Confidence Coefficient) 的计算, 实际上就是对数据对之差系列 d<sub>i</sub> 的 A 类不确定度计算。在假设数据系列 d<sub>i</sub> 的概率密度函数符合 t 分布 (又称 Student 分布) 的前提下, t<sub>0.95(f)</sub> (按文献 [4] 应为 t<sub>95</sub>(f)) 的查取, 即在置信概率为 95% 时, 对相应自由度下包含因子 k 的求取; S<sub>d</sub> / √n 为数据系

列 d<sub>i</sub> 平均值  $\bar{d}$  的实验标准偏差, 表示  $\bar{d}$  对数学期望 μ 的分散性。

由于假设数据系列 d<sub>i</sub> 的概率密度函数符合 t 分布, 所以其数学期望 μ = 0,  $\bar{d}$  为数学期望 μ 的最佳估计, cc 为扩展不确定度 (U<sub>95</sub>)。扩展不确定度的统计学意义为 d<sub>i</sub> 落在以  $\bar{d}$  为中心的半宽区域 U<sub>95</sub> 内 ( [  $\bar{d} - cc, \bar{d} + cc$  ] ) 的概率为 95%, 即有 95% 的把握认为 d<sub>i</sub> 落在以  $\bar{d}$  为中心的半宽区域 cc (U<sub>95</sub>) 内, 判断错误的可能性只有 5%。cc 为置信区间半宽, 恒为正。从而 ( | $\bar{d}$ | + cc ) 表明在置信概率 95% 情况下, CEMS 显示值与标准分析方法测试值的最大偏差, RA 则表明在相对准确度测试时的污染物排放水平下, CEMS 显示值相对于标准分析方法测试值的最大百分比偏差。

工程上对数据的处理, 置信概率一般都选 95%, 通常可以满足工程的需要。但若希望对测量结果有更大的把握, 则可以选取更高的置信概率, 如 99%。从表 1 可见, 在相同自由度下, 随置信概率增大, t 值也增大, 表明不确定度也随之增大, 也就是说, 若希望对测量结果有更大把握, 只能放宽置信区间 ( [  $\bar{d} - cc, \bar{d} + cc$  ] ), 以使测量结果有更大的概率落入测量范围。

在不确定度计算中, 自由度意为不确定度的不确定度, 是方差不确定度的度量。自由度大, 表示测量不确定度的不确定度小, 即测量结果不确定度的可信度高, 反之亦然。从表 1 可看出, 在恒定置信概率下, 随自由度增大, t 值减小, 测量结果  $\bar{d}$  不确定度的不确定度也随之减小, 即对测量结果的可信度增高。对于 A 类不确定度计算, 一般认为 n > 5 才能使评定可靠。我国的《检测方法》标准以及美国、欧洲、国际标准化组织的相关标准都规定自由度 f ≥ 8 即数据对的观测组 n ≥ 9。

相对准确度中数据系列 d<sub>i</sub> 不确定度的使用目的为: 在一定置信概率下, 要获得 CEMS 显示值与标准分析方法测试值的最大偏差, 以判断 CEMS 在检测污染物排放时的运行性能。

在数据系列 d<sub>i</sub> 不确定度的计算中, 考虑了 d<sub>i</sub> 相对数学期望 μ 的分散性, 也即 CEMS 显示值相对于标准分析方法测试值的分散性, 若仅从数据的精密度角度考虑, 在数据对足够大的情况下, 可以认为数据系列 d<sub>i</sub> 的概率密度函数服从标准正态分布, 则可以直接依据数据系列 d<sub>i</sub> 的实验标准偏差

$S_d$  (贝塞尔公式) 来判断  $d_i$  的重现性。 $S_d$  较大,  $d_i$  的重现性也较差, 误差可能来自 CEMS 也可能来自标准分析方法, 也可能两者都有。

### 3 相对准确度计算中的问题

#### 3.1 重复性或复现性的假设

在数据系列  $d_i$  的不确定度计算中, 有一个隐含的前提, 即各组数据对是在重复性条件或复现性条件下获得的。若此前提不存在, 数据系列  $d_i$  的不确定度计算则没有任何意义。而事实上, 由于烟气浓度测试的复杂性, 根本不能完全保证测试期间的重复性或复现性, 同时也因为测试标准是以运行为基础的标准, 用标准气体进行的相对准确度测试不能客观反映仪器性能, 故在实际情况下, 根本不能保证下一时刻烟气浓度不变。这势必导致数据对之差随时间变化而可能呈随机过程, 若用贝塞尔公式计算标准偏差, 则随着数据对个数 ( $n$ ) 的增大, 标准偏差也增大。此时, 应用阿论方差计算数据系列的标准偏差。

不过, 在烟气浓度的相对准确度测试过程中, 标准分析方法通常采用仪器分析方法, 具有与 CEMS 同样的快速便捷特点。此外, 污染源的工况、脱硫设备效率等在测试期间一般保持不变, 故对相对准确度的测试, 可以认为基本符合重复性条件或复现性条件。但在测试期间, 如因某种原因, 烟气浓度发生了极大的变化, 则应慎重地选取测试数据, 以免随数据个数的增大, 标准偏差也随之增大, 从而不能正确地判断 CEMS 仪器的性能。

#### 3.2 B 类不确定度的忽略

数据系列  $d_i$  不确定度计算的数学模型为式 (4),  $d_i$  的不确定度来自于 CEMS 而且标准分析方法对  $d_i$  不确定度也有贡献, 不确定度来源不仅有 A 类不确定度, 还有 B 类不确定度。

由于相对准确度测试的最终目的是为了判断 CEMS 仪器的运行性能, 所以标准分析方法一旦测试不当, 可能会引入更大的不确定度, 但为了便于标准的统一, 相对准确度的测试判断仍然把不确定度的来源都归因于 CEMS。

A 类不确定度评定和 B 类不确定度评定, 从本质上没有区别, A 类不确定度评定是以数据系列  $d_i$  的频率分布为基础的, B 类不确定度则是根据经验以假定的概率密度分布为基础。由于 CEMS 仪器本身的复杂性, 即使型号相同的仪器在不同的场合

应用, 其性能也不具有可比性, 故以经验为基础的 B 类不确定度很难给仪器一个令人信服判断, 所以在数据系列  $d_i$  的不确定度计算中, 忽略了 CEMS 的 B 类不确定度贡献。

#### 3.3 标准分析方法平均值的采用

在相对准确度的对比计算中, 分母采用的是检测时烟气排放浓度的标准分析方法平均值, 这样, 相对准确度就与测试时烟气的排放状况相关。如果 CEMS 显示值与标准分析方法测试值的最大偏差 ( $|\bar{d} + cc|$ ) 不随烟气的排放状况而变化, 则相对准确度和烟气浓度成反比。在测试时, 若烟气排放浓度高, 相对准确度则相对较小, 如果仅仅依据相对准确度对仪器性能判断, 则可能掩盖 CEMS 的系统误差和随机误差。

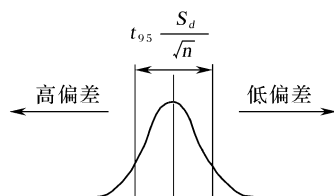
#### 3.4 偏差检验

通常, 相对准确度测试后, 还要依据数据对进行偏差检验 (Bias Test 或  $t$  检测), 然后根据偏差检验的结果决定是否需要对仪器进行偏差调节。不过, 在偏差检验没有通过情况下, 首先的选择不是利用偏差调节系数调节仪器偏差, 而是要诊断 CEMS 系统误差, 若发现存在系统误差, 应尽量消除, 只有无法诊断出具体的系统误差时, 才建议使用偏差调节系数调节。

在美国的 40 CFR Part 75 颁布之前, 通常只用相对准确度考核 CEMS 的运行性能。但相对准确度不区分系统误差和随机误差, 利用相对准确度的结果只能对仪器的性能做一个判断, 而不能诊断仪器存在的偏差。如果 CEMS 的偏差主要是因为恒定的系统误差所致, 那么必须尽量消除。

40 CFR Part 75 采用了偏差检验, 可以弥补相对准确度的不足。所谓偏差检验, 就是组间实验数据的显著性检验, 即检验标准分析方法测试值与 CEMS 显示值之间是否存在显著性差异。检验准则为: 若  $\bar{d} > cc$ , 则表明有 97.5% 的把握认为标准分析方法测试值与 CEMS 显示值存在显著性差异; 同样也可认为, 有 97.5% 的把握认为 CEMS 存在系统误差, 误判的可能性最大不超过 2.5%, 见图 1。

由于系统误差对残差无影响, 故用贝塞尔公式计算实验标准偏差时, 系统误差对其值没有影响<sup>[5]</sup>。在数据系列  $d_i$  的不确定度计算中, 扩展不确定度  $U_{95}(cc)$  是依据贝塞尔公式而得, 故  $cc$  反映的是 CEMS 的随机误差, 当数据对个数 ( $n$ ) 足够大时, 对数据系列  $d_i$  平均值  $\bar{d}$  的求取, 可以消除 CEMS

图 1 偏差检验数据系列  $d_i$  概率分布

的随机误差影响,所以,反映的是 CEMS 的系统误差。依据偏差检验准则,  $\bar{d} > c_c$  即在测量结果中,系统误差导致的偏差明显大于随机误差导致的偏差。按统计学意义,与标准分析方法相比,有 97.5% 的把握认为 CEMS 的偏差不是随机发生的,是由系统误差造成的,误判的可能性只有 2.5% (见图 1),这样,即使误判也是可以原谅的。

在偏差检验准则中,有一个值得注意的现象,判据使用的是  $\bar{d}$  而非  $|\bar{d}|$ ,意即 CEMS 的显示值比标准分析方法测试值低是不允许的,但若比标准分析方法测试值高则是允许的。而事实上,无论是低偏差还是高偏差,都表明 CEMS 存在问题,都应以纠正。不过,高偏差对排污者不利,是否纠正系

统误差或使用偏差调节系数,由排污者决定,低偏差对环境管理不利,受损失的是公众和国家,则必须予以纠正。

#### 4 结语

《检测方法》是以运行为基础的标准,相对准确度在其检测指标中具有重要作用,其测试事实上是对数据对之差系列的 A 类不确定度评定,结合偏差检验准则,可以分析 CEMS 的系统误差情况。

#### [参考文献]

- [1] 易 江. 我国二氧化硫和烟尘测试技术的进展 [J]. 现代科学仪器, 1998 (6): 6-15
- [2] 朱法华,王 飞,潘 荔,等. 全国火电厂烟气连续监测系统运行状况调研及分析 [J]. 中国环境监测, 2000 16(5): 7-11.
- [3] H J/T 76-2001, 固定污染源排放烟气连续监测系统技术要求及检测方法 [S].
- [4] ISO. Guide to Expression of Uncertainty in Measurement [M]. Switzerland ISO, 1993.
- [5] 钱绍圣. 测量不确定度: 实验数据的处理与表示 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2002

#### • 征订启事 •

### 欢迎订阅 2006 年《环境污染与防治》

由浙江省环境保护局主管、浙江省环境保护科学设计研究院主办的《环境污染与防治》是中国自然科学类核心期刊,也是浙江省唯一的环境保护专业期刊,本刊创刊于 1979 年,主要刊登环境污染防治技术、资源综合利用、清洁生产、环境监测、环境规划和影响预测、环境政策法规、环境管理等方面的文章,介绍最新环保技术和方法,报道国内外环保动态信息,并承接刊登环保设备、仪器等产品及其他环保内容的广告。本刊为月刊,每月 20 日出版;定价: 10.00 元/册,全年每份 (12 册) 120.00 元。国内外公开发售,邮发代号 32-15 刊号 ISSN 1001-3865/CN 33-1084/X。本刊也实行自办发行,省内外读者也可直接向杂志社订阅,欢迎广大新老朋友订阅!

银行汇款: 户名: 浙江《环境污染与防治》杂志社 开户银行: 杭州市工商银行保俶支行 账号: 1202022709900021482  
 邮局汇款: 杭州市天目山路 109 号 浙江《环境污染与防治》杂志社 邮编: 310007 联系电话: 0571-87996721  
 传真: 0571-87985753 联系人: 闵 怀 网址: www.zjepc.com E-mail: epc\_zj@ep168.com

### 欢迎订阅 2006 年《江苏环境科技》

《江苏环境科技》(ISSN 1004-8642/CN 32-1363/X)是由江苏省环保厅主管,江苏省徐州市环境科学研究所、江苏省环境科学研究院联合主办的科学技术类期刊。本刊以直接为环境污染防治实践服务为宗旨,重点报道环境科学最新实用技术、科研成果、治理开发及国内外最新信息与动态,内容涉及水、气、声、固等污染处理技术及清洁生产、生态保护等实用技术的推广应用。对环境保护管理、科研院所、污染防治技术开发设计、环保产业、工矿企业等部门从事环保工作的管理和专业技术人员以及大专院校师生均有较强的参考价值,欢迎有关单位和个人订阅。

本刊为大 16K 国际标准版,每逢双月 25 日出版。国内订价 (含邮费) 8 元/期,全年 48 元。订阅办法: ①当地邮局订阅: 邮发代号 28-179 ②邮局汇款: 《江苏环境科技》编辑部 地址: 徐州市黄河南路 60 号 邮编: 221002 ③直接联系: 电话: 0516-2365781 传真: 0516-5737126 E-mail: jshjk@126.com 或 xzhbszl@mail.china.com