

# 空气自动监测系统的标准传递方法

王 静

(青岛市环境监测中心站, 山东 青岛 266003)

**摘 要:** 青岛市环境监测站采用标准溯源及仪器校准质量保证程序解决了对空气自动监测系统中使用的自动监测仪的标准传递问题。指出系统标准溯源参数主要包括监测仪器流量和标准物质特性两部分, 在建立系统量值传递方法时, 首先需要建立对一级标准的溯源, 再根据量值传递系统的特点进行站运行仪器和内标源返回质量保证实验室的质量追踪, 并以流量传递、零气源质量控制和标准物质传递等量值传递和质量控制方式进行。对标准量值传递影响的因素也做了详细的介绍。

**关键词:** 空气自动监测仪; 标准溯源; 质量保证; 可比性

中图分类号: X830.5

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2004)02-0039-03

随着环境保护工作的深入, 环境空气质量自动监测系统正向国内联机运行的网络化方向发展, 但系统中使用的自动监测仪比较复杂, 使用一段时间后由于磨损、老化和使用环境的温度、湿度等客观条件的变化, 会出现量值的失准, 使监测结果的准确性受到影响。因此, 选择一套能提高系统运行质量, 使系统内部和各系统之间具有可比性、等效性的方法很重要。

## 1 标准溯源参数的确定

空气自动监测系统的自动监测仪主要包括监测仪器流量和标准物质特性参数两部分。因此, 对于系统内仪器的质量控制应包括: 流量、标准物质质量值的溯源和对监测仪器的校准修正。

## 2 量值传递方法的建立

### 2.1 量值传递与溯源

量值传递是将国家或国际基准传递到例行工作所用的标准气体的过程, 量值溯源是将不同测量基准通过校准溯源到同一测量基准。青岛市环境监测站采取将国家认可的国际机构或国家授权的计量标准机构如中国计量院的标准气作为一级标准, 并向次级标准传递, 以此建立对一级标准的溯源。质量保证实验室标准物质传递流程见图 1。

### 2.2 量值传递系统特点

空气自动监测系统的标准传递与溯源是作为标准传递的质量控制程序和标准传递仪器进行, 其中包括标准气体、动态校准仪(质量保证实验

室使用)、零气发生器、减压阀、控制器、传递分析仪、子站待追踪的校验设备及一些辅助的气路管线等, 图 2 是子站运行仪器和内标源返回质量保证实验室的质量追踪部分。

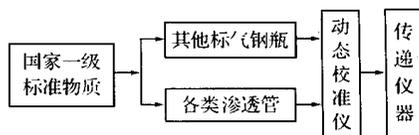


图 1 标准物质传递流程

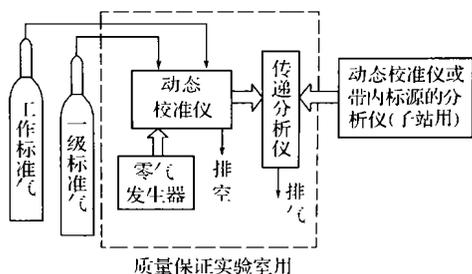


图 2 量值传递与溯源系统

图 2 表明, 量值传递与溯源系统通过动态稀释控制零气源和各种工作标准气源的混合比, 向监测仪器提供校准用的零气和各种浓度的标准气, 以完成单点和多点的校准测量。稀释后的浓度需通过质量流量控制器测量, 并由下式计算结果:

收稿日期: 2003-08-01; 修订日期: 2003-12-17

作者简介: 王 静(1963-), 女, 山东青岛人, 高级工程师, 大学, 从事环境监测与评价工作。

$$C_f = C_i \frac{G}{G + A}$$

式中:  $C_f$  ——被稀释气体最终浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$C_i$  ——钢瓶气体浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$A$  ——稀释空气流量,  $\text{L}/\text{min}$ ;

$G$  ——钢瓶气体流量,  $\text{L}/\text{min}$ 。

上式表明, 稀释后气体的浓度值与钢瓶气体流量和稀释空气流量有关。

## 2.3 量值传递方式与质量控制

### 2.3.1 流量传递

该站使用的动态校准仪主体结构为质量流量计和控制阀系统, 稀释气体和钢瓶气体的流量需分别通过  $10 \text{ L}/\text{min}$ 、 $0.1 \text{ L}/\text{min}$  质量流量计控制其混合比而产生所需的校准气。质量流量计的流量值不受周围环境压力和温度变化影响, 可通过外加电压设置, 使流量值准确地控制在所要求的范围内。控制电压的精度和质量流量计的实际流速决定质量流量计准确程度, 为此采用间接传递方式, 建立控制流量的质控方法, 将质量流量计的量值溯源至与国家标准一致。质量流量计的流量传递见图3。

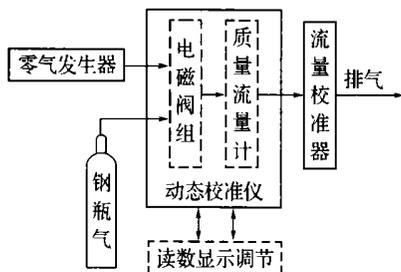


图3 质量流量计的流量传递

图3表明, 进行流量传递前, 首先检查质量流量计的控制电压和期望电压, 其差值应  $< 25 \text{ mV}$ 。改变阀电压值使其连续等间隔显示满量程为  $10\%$ 、 $20\%$ 、 $40\%$ 、 $60\%$ 、 $80\%$  和  $100\%$  的流量值, 用经国家一级标准传递过的流量校准器(精度  $< 1\%$ ) 测量通过质量流量计的实际流速, 实际流速的平均值(每点测试 10 次)与期望流速的误差应  $< 2\%$ 。流量标准传递后的相关系数应  $\geq 0.9999$ , 斜率在  $1 \pm 0.01$  之间, 截距小于满量程的  $\pm 1\%$ <sup>[1]</sup>。若其中任一项指标不符, 应调节流量计并重复测量。

### 2.3.2 零气源的质量控制

量值传递、仪器校准离不开零气源, 若工作中使用了被污染的零气源, 仪器调零后常常会出现监测结果的负输出而影响量值传递的质量。空气自

动监测系统的质控工作对零气的需求量较大, 应选择纯度  $< 0.001 \text{ mg}/\text{m}^3$  的零气发生器或长度和直径比  $> 6$ , 且填充了活性炭等吸附性材料的零气洗涤器, 当气体流过时可将其中的污染物吸附并输出不含干扰成分的零空气。由于吸附性材料的使用期限取决于环境污染的程度, 故在实际工作中可通过对零气源平行样比对、观察氧化剂的变色情况和仪器的零点漂移是否普遍增大以及低浓度环境下仪器负飘的程度进行判断, 或根据使用记录定期更换洗涤剂。

### 2.3.3 标准物质的传递

传递工作需在质量保证实验室内利用传递法确定工作标准的真实量值, 其程序包括: 校准传递仪器、测定、传递量值的确定、稳定性检验、再鉴定频次及报告。现结合应用实例, 将渗透率为  $2401 \text{ ng}/\text{min}$  的  $\text{SO}_2$  渗透管溯源到国家标准钢瓶气上, 以介绍标准气体传递的方法。

(1) 传递仪器校准: 用国家标准  $\text{SO}_2$  钢瓶气对传递仪器进行多点校准, 其校准结果见表1。

表1 传递仪器校准结果  $\text{mg}/\text{m}^3$

X 实测值	0.006	0.569	1.113	1.710	2.285
Y 理论值	0.000	0.572	1.144	1.716	2.288

结果表明, 流量标准传递后的相关系数为  $0.9999$ , 斜率为  $1.003$ , 截距为  $0.004$ , 说明仪器满足线性指标要求, 可作为标准传递仪器。

(2) 工作标准物质溯源后的标称值: 设置  $\text{SO}_2$  渗透管渗透率为  $2401 \text{ ng}/\text{min}$ , 在传递仪器被校的量程范围内, 通过稀释使  $\text{SO}_2$  渗透管产生  $2.288 \text{ mg}/\text{m}^3$  的浓度值, 此时仪器实际响应浓度均值为  $2.285 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。根据渗透管渗透率的定值公式:

$$P_r = \frac{CMF_z}{G}$$

式中:  $P_r$  ——工作标准渗透管真实渗透率,  $\mu\text{g}/\text{min}$ ;

$C$  ——来自传递仪器校准曲线上相应仪器实际响应值的一级标准浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$M$  ——渗透管中气体的量,  $\text{g}/\text{mol}$ ;

$F_z$  ——稀释零气的流量,  $\text{L}/\text{min}$ ;

$G$  ——参比状况下气体的体积,  $\text{L}/\text{mol}$ 。

求得传递后渗透管的真实渗透率为:

$$P_2 = \frac{C_2}{C_1} \times P_1 = \frac{2.285}{2.288} \times 2401 = 2398 \text{ ng}/\text{min}$$

(3) 检验工作标准气体的真实浓度值: 将渗透管渗透率设置为 2 398 ng/m in, 并将产生满量程 90% 浓度的标准气通入传递仪器中, 其响应值与理论值之间的相对偏差若 <  $\pm 1.5\%$  (超出范围应重新检查传递仪器的线性及稀释零气的流量), 表明检验合格, 传递后渗透管的真实渗透率可视为 2 398 ng/m in。

为保证测量过程处于连续的质量控制状态, 在经过传递标准测量后的一定时间间隔内, 必须核查随机变化是否在规定的限值内。该站建立的校准标准气体和分析仪器质量的方法见表 2。

表 2 质量保证实验室校准周期

项 目	允许限值	稳定性 <sup>②</sup>	再鉴定 频次
钢瓶气 <sup>①</sup>	溯源到国家一级标准	差值 $\leq \pm 2.0\%$	1 次/a
渗透管 <sup>①</sup>	溯源到国家一级标准	差值 $\leq \pm 1.5\%$	1 次/a
稀释气	零气, 不含污染物		
多点校准	相关系数 $\geq 0.995$ , 斜率 $1 \pm 0.01$ , 截距小于满量程的 $\pm 1\%$ 。		1 次/a, 校准偏差大或维修时

① 标准气; ② 一定时间间隔。

### 3 标准量值传递影响因素

#### 3.1 室内温度对传递结果的影响

气路系统的稳定性取决于环境温度, 仪器最佳工作温度范围通常是 20  $^{\circ}\text{C}$  ~ 30  $^{\circ}\text{C}$ , 仪器机壳温度变化应控制在  $\pm 2$   $^{\circ}\text{C}$ , 超出温度范围的传递结果会出现漂移, 特别是当气路的流量由恒流控制器控制时, 环境温度变化超出  $\pm 5$   $^{\circ}\text{C}$ , 仪器流量变化也会超出  $\pm 2\%$ 。因此, 为减少由于气压、温度和湿度的波动造成的实验误差, 量值传递工作应在温度为 25  $^{\circ}\text{C}$  左右, 湿度为 80% 以下的实验室状态中进行。

#### 3.2 气路对传递结果的影响

气路泄漏和污染是引起气体传递误差最常见的原因, 在传递过程中应首先检查进气系统及仪器气路是否漏气, 要对气路进行清洗保养, 清除管路吸附的杂质以防止信号降低。另外, 在进行标准传递时, 无论是使用压缩的标准气源还是内置渗透管, 都要有排放泄压管线。排放泄压是为了模拟正常大气压力, 在分析器后面板上设置一个三通管, 可以完成合适的排放泄压要求。分析仪后面板上的校准气体压力不能超过 2.49 kPa, 并且排放时一定要使来自大气的反扩散最小。排放管尺寸、排

放流量以及到分析器的流量应满足下列近似关系:

$$(Q_V / Q_a)(L/D) = 250$$

式中:  $L$  —— 排放管长度, m;

$D$  —— 排放管直径, m;

$Q_a$  —— 到分析器的流量, mL/min;

$Q_V$  —— 排放的气流量, mL/min。

3.3 传递后的内标源流量变化对校准结果的影响  
装在监测仪器内部的零气和标气发生源统称内标源, 带有内标源的仪器经标准传递后被用于子站的单点校准上。渗透管法校准产生的浓度值计算公式如下:

$$C = \frac{R \times K}{F_P + F_D}$$

式中:  $C$  —— 稀释的标准气浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$R$  —— 渗透率,  $\text{ng}/\text{min}$  (50  $^{\circ}\text{C}$ );

$K$  —— 24.45 / 相对分子质量, 24.45 是 25  $^{\circ}\text{C}$ , 压力为 101 kPa 时的气体摩尔体积, L;

$F_P$  —— 流过渗透管的空气流量, L/min (25  $^{\circ}\text{C}$ , 101 kPa);

$F_D$  —— 稀释空气的流量, L/min (25  $^{\circ}\text{C}$ , 101 kPa)。

上式表明, 内标源产生的标准气浓度与仪器流量有关, 该站目前使用的仪器气路流量是由带烧结片保护的限流孔控制, 只要泵的进气口保持一定压力, 限流孔控制流量基本不变。但是, 仪器在长期运行时, 气路污染会堵塞限流孔或由于泵的真空度降低使仪器流量下降, 也会造成内标源的标称值出现不同程度的升高。用内标源进行自动校准检查时, 应注意仪器流量的变化, 避免由于仪器流量变化引起校准误差和对仪器运行质量的失控判断。

### 4 结论

(1) 环境空气连续自动监测系统运行时有其自身的内在规律, 运行管理的目的是挖掘它内在潜力, 以保证运行质量。

(2) 不同型号仪器的分析测量需要不同的标准物质, 标准物质在系统的质量保证中起着量值传递的作用, 但量值传递的准确程度受动态校准系统、零气纯度、气路和稀释流量等因素影响。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《空气与废气监测分析方法》编委会. 环境监测技术规范[M]. 第 4 版, 北京: 环境科学出版社, 2003.