

# 测定烟气颗粒物排放浓度的不确定度评定

□周志红<sup>1</sup> 王靓<sup>2</sup> 苗壮<sup>1</sup> 周金星<sup>1</sup> 吴运为<sup>1</sup> 曹承阳<sup>3</sup> 董璐<sup>3</sup>

- (1. 海口中电环保发电有限公司, 海口, 575100;
2. 中电华创(苏州)电力技术研究有限公司, 苏州, 215000;
3. 武汉工程大学, 武汉, 430000)

**【摘要】**本文对质量法测定固定污染源颗粒物浓度测量过程的不确定度开展了评定分析, 考察了测量重复性、实测含氧量、天平称量过程和烟气体积测量引起的标准不确定度分量的影响。分析结果表明: 其中烟气体积测量引入的相对标准不确定度分量最大, 测量重复性引起的相对标准不确定度分量大于天平称量引入的分量。测试应校准和维护采样仪, 并严格按照标准开展采样操作, 以减少对测量结果的影响, 降低测量误差。

**【关键词】**重量法; 颗粒物; 不确定度

文献标识码: B 文章编号: 1003-1870 (2023) 11-0022-03

## 引言

颗粒物是烟气排放监测中的重要指标, 超低排放改造后各相关排放单位由于除尘设施的条件限制和监测技术水平存在差异, 排放浓度在标准值附近, 对环境监测管理提出较高要求。对质量法测定颗粒物排放测定过程不确定度情况进行评定, 有助了解对测定结果产生影响的主要因素, 为了解颗粒物排放情况提供技术理论依据<sup>[1-2]</sup>, 按照国家标准相关规定和依据, 结合试验检测现场实际情况以及含氧量折算对颗粒物的排放情况进行测量不确定度评定。

## 1 测量方法

采用GB/T 16157-1996《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》开展测量工作。试验过程中监测点位的布设、样品的采集及频次、实验室内分析均按照相关标准进行<sup>[4-5]</sup>。测量设备使用崂应颗粒物自动采样仪3012-H和烟气分析仪nova plus, 均具有有效溯源证书。通过抽取烟气并用滤筒过滤得到颗粒物质量, 用烟气流量和颗粒物质量来

计算颗粒物实测浓度, 再用氧量折算得报告值。

## 2 测量模型

### 2.1 颗粒物实测浓度测量模型

仪器经预热稳定后, 按照标准所示要求处理和装好滤筒后, 将采样枪放入烟道抽取烟气, 操作完成后取下滤筒称重得到颗粒物重量。之后通过仪器所得作业过程所抽烟气量算得烟气中的颗粒物浓度, 再折算到6%氧气状态下的数值。

测定颗粒物浓度的计算方式, 所得测量模型如下:

$$C_s = \frac{m_2 - m_1}{V} + f$$

式中:  $C_s$ ——烟气中颗粒物浓度实测值 ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )

$m_1$ ——测试前滤筒的质量 ( $\text{mg}$ )

$m_2$ ——捕获颗粒物后滤筒的称重 ( $\text{mg}$ )

$V$ ——颗粒物采样仪抽取的烟气量 ( $\text{m}^3$ )

$f$ ——多次重复测量引发的误差 ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )

因 $m_1$ 和 $m_2$ 是相关参数, 其不确定度传播率为:

$$U_c = \sqrt{\left[\frac{\partial d}{\partial m_1} u(m_1)\right]^2 + \left[\frac{\partial d}{\partial m_2} u(m_2)\right]^2 + 2c_1 c_2 u(m_1) u(m_2) r(m_1, m_2) + \left[\frac{\partial d}{\partial v} c_3 u(v)\right]^2 + [c_4 u(f_r)]^2}$$
$$= \sqrt{[c_1 u(m_1) + c_2 u(m_2)]^2 + [c_3 u(v)]^2 + [c_4 u(f_r)]^2}$$

建议采用同一台天平进行质量称量，则相关系数 $r(m_1, m_2)=1$ ，算得各灵敏系数如下：

$$c_1 = \frac{\partial d}{\partial m_1} = \frac{-1}{v}$$

$$c_2 = \frac{\partial d}{\partial m_2} = \frac{1}{v}$$

$$c_3 = \frac{\partial d}{\partial v} = \frac{-(m_2 - m_1)}{v}$$

$$c_4=1$$

可求得

$$u_c = \sqrt{[c_1 u(m_1) + c_2 u(m_2)]^2 + [c_3 u(v)]^2 + [c_4 u(f_r)]^2}$$

## 2.2 氧量测量浓度测量模型

颗粒物实测浓度应折算到6%氧量折算值（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）：

$$\rho_{(6\%, O_2)} = \rho_{\text{实测}} \times \frac{15}{21 - O_{2\text{实测}}}$$

烟气分析仪经预热稳定后，以仪器规定的流量通入进气口，进行零点校正和量程校正。零点用干燥空气进行校正，量程用已知浓度的氧气标准气体进行校正。

测定氧气浓度由烟气分析仪直接读数，测量模型如下：

$$C_0 = S$$

式中  $C_0$ ——氧气气体浓度测定值（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）

$S$ ——氧气气体浓度测量仪示值（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）

## 2.3 颗粒物折算浓度测量模型

氧量和颗粒物浓度测试使用了不同仪器测量，测量过程相互独立，整个试验过程的不确定度为两者平方和。

## 3 不确定度来源分析

### 3.1 颗粒物实测浓度测定的不确定度来源分析

本方法中颗粒物实测浓度测定的不确定度分析包括分析测量 $m$ 的标准不确定度分量和体积 $V$ 的标准测量不确定度分量。测定过程中不确定度源于以下

分量：

(1) 由反复多次测量引起的标准不确定度分量，记为 $u_f$ ，采用A类方法评定；

(2) 由天平称量过程所产生的测量 $m_1$ 的不确定度，记为 $u_1(m)$ ，采用B类方法评定；

(3) 天平称量过程所产生的测量 $m_2$ 的不确定度，记为 $u_2(m)$ ，采用B类方法评定；

(4) 烟气体积测量时烟气分析仪引起不确定度分量，记为 $u(v)$ ，采用B类方法评定。

### 3.2 氧量测定的不确定度来源分析

用标准气体对仪器进行校准，氧量测定时烟气分析仪读数直接显示测定值，测定过程不确定度源于以下分量：

(1) 样品重复性测量引入的不确定度 $u_r(f_r)$ ，采用A类方法评定；

(2) 烟气分析仪引起的标准不确定度 $u_r(C_b)$ 由示值误差表示，采用B类方法评定；

(3) 分析仪读数分辨率引起的不确定度，本例忽略不计；

(4) 标准气体纯度引入的不确定度 $u_r(C_x)$ ，采用B类方法评定。

## 4 标准不确定度评定

### 4.1 颗粒物测定的不确定度分量

#### 4.1.1 样品重复性测定引入的不确定度 $u_f$

进行多次测量，得表1测量数据。由于每次单个烟道截面测试的采样次数有限，采用极差法分析。

表1 颗粒物浓度测定结果一览表

序号	1	2	3	4
测量结果 $C_s$	5.0	5.1	5.2	5.5

测量结果的标准不确定度： $u_f = s(\bar{x}_k) = \frac{R}{C\sqrt{n}} = 0.12$

式中： $C$ ——极差系数

$R$ ——极差

$n$ ——测量次数

表2 极差系数和自由度

$N$	2	3	4	5	6	7	8	9
$C$	1.13	1.69	2.06	2.33	2.53	2.70	2.85	2.97
$V$ (自由度)	0.9	1.8	2.7	3.6	4.5	5.3	4.5	5.3

相对不确定度=2.3%。

#### 4.1.2 天平称量 $m_1$ 过程引发的不确定度 $u_1(m)$

由天平的技术说明书或检定证书中给出的允差来计算不确定度 $U_1$ 值, 可据此计算质量测量引入的相对标准不确定度。不确定度来源包括: ①天平的最大允许误差, ②天平的分辨率。天平称量的最大允许误差为0.0002 g, 按均匀分布其标准不确定度为:

$$u_1(E, m_b) = \frac{0.0002}{\sqrt{3}} = 1.15 \times 10^{-4} (\text{g})$$

天平的分辨率为0.0001 g, 区间半宽0.0001/2 g, 按均匀分布, 标准不确定度为:

$$u_2(E, m_b) = \frac{0.0001}{2\sqrt{3}} = 2.89 \times 10^{-5} (\text{g})$$

称量不确定度为:

$$u(E, m_b) = \sqrt{u_1^2(E, m_b) + u_2^2(E, m_b)} = 1.19 \times 10^{-4} (\text{g})$$

相对不确定度=0.0023%。

4.1.3 天平称量 $m_2$ 过程引发的不确定度 $u_2(m)$ 同 $u_1(m)$ 。

4.1.4 体积测量不确定性引发的不确定度 $u(v)$

短时间的测量过程中抽样获得的烟气体积测量不确定度可由仪器的不确定度来表示。由检定证书获得仪器本身的不确定度 $U_2$ :

$$u(v) = U_2 / 2 = 0.9\%$$

#### 4.1.5 灵敏系数计算。

选取采样体积为仪器设定的 $1\text{m}^3$ 可算得:  $C_1 = -1$ ,  $C_2 = 1$ ,  $C_3 = -5.2$ ,  $C_4 = 1$ 。

烟气体积测量不确定度灵敏系数较大, 比较各分量数值可得对颗粒物实测浓度影响最大的不确定度分量来自 $C_3u(v)$ 。

#### 4.1.6 合成标准不确定度评定

$$u_c = \sqrt{[c_1u(m_1) + c_2u(m_2)]^2 + [c_3u(v)]^2 + [c_4u(f_r)]^2} = 5.21\%$$

### 4.2 氧量测定的不确定度分量

#### 4.2.1 样品重复性测定引入的不确定度 $u_r(f_r)$

重复性导致的标准不确定度, 进行多次预测量, 可得表3 测量数据。

表3 氧气浓度测定结果一览表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测量结果 $C_o$	5.3	5.2	5.3	5.5	5.4	5.4	5.6	5.6	5.3
$C_o - \bar{C}_o$	-0.1	-0.2	-0.1	0.1	0	0	0.2	0.2	-0.1

测量结果的平均值:  $\bar{C}_o = \frac{\sum C_o}{n} = 5.4$

测量重复性引入的标准不确定度由下式计算。

$$\text{标准不确定度: } u_o(f_r) = \frac{u C_o}{\sqrt{9}} = \sqrt{\frac{\sum (C_o - \bar{C}_o)^2}{9(n-1)}} = 0.044$$

相对不确定度:  $u_r(f_r) = u(f_r) / \bar{C}_o = 0.81\%$

#### 4.2.2 仪器示值误差引入的不确定度 $u_r(C_b)$

仪器检定证书中给出的氧气测量示值误差的扩展不确定度 $U$ 值, 据此计算氧气测量引入的相对标准不确定度为:

$$u_r(C_b) = U / 2 = 0.75\%$$

#### 4.2.3 标准气体纯度引入的不确定度 $u_r(C_x)$

标准氧气体纯度引入的不确定度 $C_o$ 可由标准气体购入的证书上获得, 浓度值的相对扩展不确定度包含因子 $k=2$ , 相对标准不确定度为:

$$u_r(C_x) = C_o / k = C_o / 2 = 0.75\%$$

#### 4.2.4 合成标准不确定度评定

$$u_{cr}(o) = \sqrt{[u_r(f_r)]^2 + [u_r(C_b)]^2 + [u_r(C_x)]^2} = 1.33\%$$

#### 4.3 合成标准不确定度评定

$$u_{cr}(C) = \sqrt{[u_{cr}]^2 + [u_{cr}(o)]^2} = 5.38\%$$

#### 4.4 扩展不确定度评定

取包含因子 $k=2$ , 则扩展不确定度为:

$$U = k u_{cr}(C) = 2 u_{cr}(C) = 10.76\%$$

### 5 结语

计算结果显示:

(1) 选用单个天平称量, 累积抽取烟气流量 $1\text{m}^3$ 时, 颗粒物浓度的测量相对扩展不确定度值为10.76% ( $k=2$ )。

(2) 测量过程不确定度评价有代表性, 可为此类计量器具测量不确定度评定提供参考。

(3) 因为灵敏系数数值较高, 颗粒物采样仪对烟气体积抽样过程引入的不确定度高于其他因素。现场试验仪器数据采集方面的准确性、灵敏度和稳定

性还应进一步提高，以减小误差，提高颗粒物浓度分析的准确性。

#### 参考文献

[1] 国家环境保护总局.《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)[M].北京:中国环境科学出版社,2003.

[2] 国家质量技术监督局.JJF1059-1999.测量不确定度评定与表示指南[S].北京:中国计量出版社,2001.

[3] 何双.锅炉排放颗粒物的测量不确定度评定[J].绿色科技,2015(2):221-223.

[4] 张萍.重量法测定颗粒物的测量不确定度评定[J].仪器仪表与分析监测,2016:1002-3720.

#### 作者简介

周志红(1978—),男,本科学历,中级工程师,主要从事火力发电安全生产运营管理工作。