

·争鸣与探索·

空气质量监测中现场空白测定方法探讨

于晶, 王蕴, 程培青, 王燕

(济南市环境保护监测站, 山东 济南 250014)

摘要:探讨了空气质量监测中现场空白的测定方法,通过对封口的现场空白与实验室空白比对及采样过程现场空白吸收管开口与封口对照试验,认为采样时应对现场空白吸收管作封口处理,才能体现现场空白的真实性。

关键词:空气质量; 现场空白; 测定方法

中图分类号: X 831 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2000)03-0040-02

Discussion on Detection of Field Blank in Air Quality Monitoring

YU Jin, WANG Yun, CHENG Peiqing, WANG Yan

(Jinan Municipal Environmental Protection Station, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract: The paper discussed the method of detecting the field blank in air quality monitoring. With the comparison of sealed field blank and lab blank, and the comparison of sealed and unsealed field blank, the results showed that for the reality of field blank detection it is better to seal the absorption tube of field blank.

Key words: Air quality; Field blank; Detection method

对空气质量现场空白测定的必要性和如何操作,各地环境监测站认识不一,现从质量保证的角度,分别将监测过程中的实验室空白与现场空白以及影响两者的有关因素进行比较分析和探讨,以寻找客观的结论。

1 实验部分

1.1 吸收管封口的现场空白与实验室空白的关系

将盛有 SO₂ 吸收液的吸收管,用约 4 寸的乳胶管,两头套在吸收管口上带至现场,其中现场空白密封静止于外界,同时进行实际样品的采集、测定,然后与实验室空白做比较,得出两组数据,结果见表 1。

表 1 吸收管封口的现场空白与实验室空白监测结果(信号值)

| 时间 | 1997 年 | | | | | 1997 年 | | | | | 1997 年 | | | | |
|-------------|--------------------|-------|-----------------|-------------------------------|-------|------------------------|-------|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 月 25 日~ 1 月 29 日 | | | | | 4 月 16 日~ 4 月 20 日 | | | | | 6 月 4 日~ 6 月 8 日 | | | | |
| 实验室空白 | 0.039 | 0.045 | 0.047 | 0.039 | 0.042 | 0.043 | 0.043 | 0.041 | 0.039 | 0.040 | 0.036 | 0.039 | 0.045 | 0.045 | 0.036 |
| 现场空白 | 0.044 | 0.049 | 0.049 | 0.042 | 0.046 | 0.046 | 0.048 | 0.047 | 0.044 | 0.042 | 0.042 | 0.043 | 0.054 | 0.049 | 0.042 |
| <i>F</i> 检验 | 双边检验 | | $\alpha = 0.05$ | $F_{\alpha/2}(14, 14) = 2.95$ | | $F_{\text{计}} = 1.109$ | | 90 | | | | | | | |
| <i>t</i> 检验 | 双边检验 | | $\alpha = 0.05$ | $t_{\alpha}(28) = 2.048$ | | $t_{\text{计}} = 3.587$ | | 48 | | | | | | | |

假设实验室空白和现场空白的信号值均符合正态分布,采用 *F*、*t* 检验法判断两组数据的精密度和准确度。经 *F* 检验得 $F_{\text{计}} < F_{\alpha/2}(14, 14)$,说明两组数据在 0.05 概率水平下,无显著性差异。而 *t* 检验中, $t_{\text{计}} > t_{0.05}$,表明两组数据之间有显著性差异。

1.2 采样过程中吸收管开、封口的误差检验

将含有 SO₂ 吸收液的吸收管,采用封口与不封口放置现场作对照,进行现场空白和实际样品的

收稿日期:2000-01-28

作者简介:于晶(1965-),女,山东荣成人,工程师,本科,已发表论文 5 篇。

表 2 现场空白封口与开口监测结果(信号值)

| 时间 | 1997 年 | | | | | 1997 年 | | | | | 1997 年 | | | | |
|------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 月 15 日~ 1 月 19 日 | | | | | 4 月 5 日~ 4 月 9 日 | | | | | 7 月 10 日~ 7 月 14 日 | | | | |
| 封口 | 0.039 | 0.042 | 0.047 | 0.050 | 0.052 | 0.036 | 0.040 | 0.046 | 0.046 | 0.048 | 0.036 | 0.037 | 0.039 | 0.044 | 0.042 |
| 开口 | 0.096 | 0.089 | 0.102 | 0.072 | 0.080 | 0.050 | 0.056 | 0.070 | 0.066 | 0.059 | 0.040 | 0.046 | 0.042 | 0.048 | 0.052 |
| F 检验 | 双边检验 $\alpha = 0.05$ | | | | | $F_{\alpha/2}(14, 14) = 2.95$ | | | | | $F_{\text{计}} = 15.0374$ | | | | |

采集和测定,结果见表 2。

由表 2 可以得到两组空白样品的组内标准偏差,封口为(5.12×10^{-3}),开口为(0.021),同时对两组数据间的差异性采用 $F_{\text{双边}}$ 检验法加以分析。 F 检验结果是两组数据精度不等,即 $F_{\text{计}} > F_{\alpha/2}$ (14, 14),表明两种采样方法有显著性差异,且开口情况下空白样品分布较封口情况波动大,这说明现场空白样中,以现场空白封口的情况稳定性较好,标准偏差较小。

1.3 不同实验室不同浓度测点开口现场空白测得分析数据的评定

为进一步确定 1.2 实验中开口放置测定现场空白数据分散度大的原因,是由于不同浓度测点引起的,还是由于实验室不同引起,作如下两因素标准偏差检验,结果见表 3。

表 3 不同实验室不同测点吸收管开口空白均值(信号值)

| 实验室 | A 1 | A 2 | A 3 | 空白样品均值 |
|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 号测点 | 0.069 | 0.073 | 0.071 | 0.072 |
| 2 号测点 | 0.054 | 0.058 | 0.061 | 0.058 |
| 3 号测点 | 0.088 | 0.092 | 0.100 | 0.093 |
| 实验室均值 | 0.070 | 0.074 | 0.077 | |

由表 3 的各实验室均值平均值计算得实验室间标准偏差 $S_A = 3.53 \times 10^{-3}$,各测点空白样品均值平均值计算得开口空白样品间标准偏差 $S_B = 0.018$,将 S_A 同 S_B 作比较,后者比前者大得多。另外,3 号测点的实际样品吸光度明显高于 1 号、2 号测点,说明现场空白开口放置于测点,对于不同测点现场空白分析结果标准偏差很不一致,也就是

说,样品含量不同对该分析方法测定结果影响显著。

2 结果与讨论

2.1 尽管封口吸收管的现场空白与实验室空白通过了 F 检验(精度相等),但 t 检验的结果是两组测定结果之间存在系统误差。一方面,表中所给定的数值系“日均值”,它掩盖了吸收管暴露在外界,温度变化对吸收液的影响;另一方面,实验室与外界环境温度不同,导致现场空白与实验室空白之间有一定差异。所以,应该进行现场空白的测定。

2.2 封口处理比开口受干扰的因素少,它可以避免 SO_2 吸附性强、现场震荡吸收液对吸收 SO_2 的影响。从实际监测中发现,尤其在采暖期,不同浓度测点对开口现场空白的的影响异常显著,所得数据削弱了实际样品测定结果的代表性。故可认为现场空白值应是时间、温度的变化体现,否则就失去了现场空白的真正意义。《空气和废气监测质量保证技术规定(试行)》中有关吸收液现场空白采样的规定不妥,建议修订。

2.3 NO_x 的测定同以上实验情况类似,文中不再赘述。

3 结论

进行现场空白测定是解决空气现场监测采样和运输过程质量控制问题的重要手段。实验证明,现场空白样品需做密封处理置于现场,并且每批样品取一个采样点为代表做现场空白即可。当现场空白大于实验室空白时,实际样品减去现场空白后代入回归方程进行计算。

• 动态 •

砷化物高灵敏度检出法

日本横河 $\text{A} \hat{\text{E}} \text{I}$ 和大阪市立大学等开发出砷化物高灵敏度检出法,能检出 ng/L 级。该法是由高效液相色谱仪(HPLC)和等离子诱导质量分析仪组成。HPLC 分离砷化物,质量分析计则对各种砷化物进行定量测定。

洪蔚编译自《资源环境对策》1999, Vol 35 No 12