

定电位电解法测定烟气中氮氧化物的 不确定度评定

张佩琴¹, 孙建富², 张蓓李³

(1. 金华市环境监测中心站, 浙江 金华 321000; 2. 兰溪市环境保护监测站, 浙江 兰溪 321100; 3. 金华尚清环境技术有限公司, 浙江 金华 321000)

摘要: 本文根据测量不确定度评定的要求, 提出适用于依据《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》(HJ 693-2014) 进行锅炉烟气中氮氧化物测定的不确定度评定方法, 并得出影响测定结果的几种重要因素。

关键词: 氮氧化物测定; 不确定度; 评估

中图分类号: TQ317.41 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2015)06-0048-02

UNCERTAINTY IN DETERMINATION OF NITROGEN OXIDES FROM FLUE GAS BY FIXED POTENTIAL ELECTROLYSIS METHOD

ZHANG Pei-qin¹, SUN Jian-fu², ZHANG Bei-li³

(1. Jinhua Environmental Monitoring Center, zhejiang 321000 China; 2. Lanxi Environmental Protection Monitoring Station, zhejiang 321000 China; 3. Shang Qing Jinhua Environmental Technology Co., Ltd., zhejiang 321000 China)

Abstract: According to the requirement of "Uncertainty in Measurement", a method of evaluation of uncertainty in determination of Nitrogen Oxides (based on the "Determination of Nitrogen Dioxides from Exhausted Gas of Stationary Sources - Fixed Potential Electrolysis Method" (HJ 693 -2014)) in the flue gas was proposed and several important factors influencing the determination results were obtained.

Key words: determination of nitrogen oxides; the uncertainty; evaluation

一切测量结果都不可避免地具有不确定度, 测量不确定度, 是表征合理地赋予被测量值的分散性与测量结果相联系的参数^[1]。根据实验室资质认定评审准则的要求, 检测实验室出具的检测报告适用时需要包括测量不确定度的信息, 以能充分反映检测实验室测量结果的准确性、可靠性以及监测人员的技术水平^[2]。本文以定电位电解法测定锅炉烟气中氮氧化物为例, 探讨不确定度评定方法。

1 测定依据及设备

1.1 测定方法

按照《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》(HJ 693-2014)进行锅炉烟气中氮氧化物的测定^[3]。

1.2 设备信息

3012H 自动烟尘测试仪 1 台

2 数学模型

根据分析方法, 烟气中氮氧化物的浓度由 3012 H 自动烟尘测试仪直接读出测量值, 再根据烟气中的含氧量换算成排放浓度。

$$C = \frac{C_0 \times A_0}{A}$$

式中, C : 氮氧化物排放浓度 (mg/m^3), C_0 : 氮氧化物实测浓度 (mg/m^3), A : 标准空气过剩系数, 锅炉为 1.8, A_0 : 实测空气过剩系数。

3 不确定度来源分析

烟气中氮氧化物浓度测量不确定度包括: (1) 样品重复性测定产生的不确定度; (2) 实测氮氧化物仪器量化误差产生的不确定度; (3) 实测空气过剩系数仪器量化误差产生的不确定度。

4 相对不确定度的分析

4.1 方差合成

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel(1)}^2 + u_{rel(2)}^2 + u_{rel(3)}^2}$$

式中, $u_{rel(1)}$: 样品重复性测定相对标准不确定度; $u_{rel(2)}$: 实测氮氧化物仪器量化误差产生的不确定度; $u_{rel(3)}$: 实测空气过剩系数仪器量化误差产生的不确定度。

4.2 待测样品重复性测定相对标准不确定度分量评定

对金华市某企业锅炉在同一工况下排放烟气中的氮氧化物进行重复测量 10 次, 测得结果如表 1 所示。

表 1 氮氧化物测量结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
浓度 (mg/m^3)	520	514	525	506	514	522	513	525	522	517

由表 1 可得, $n=10$, $\bar{X}_x=518 \text{ mg}/\text{m}^3$, $S_0=6.1$ 。

根据 HJ/T 57-2000 规定, 于 2014 年 9 月份对金华市某企业锅炉在同一工况下排放烟气中的氮氧化物进行 3 次测定, 测定结果见表 2。

表 2 氮氧化物测量结果

序号	1	2	3
实测浓度/ mg/m^3	468	475	458
空气过剩系数	2.65	2.48	2.55
排放浓度/ mg/m^3	689	654	649

由表 2 可得, 氮氧化物实测浓度平均值为 $467 \text{ mg}/\text{m}^3$, 氮氧化物排放浓度平均值为 $664 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

因此, 待测样品重复性测定相对标准不确定度为:

$$u_{rel(1)} = \frac{S_0}{\sqrt{n} \times X_x} = \frac{6.1}{\sqrt{3} \times 467} = 7.5 \times 10^{-3}$$

4.3 实测氮氧化物仪器量化误差相对标准不确定度

3012 H 自动烟尘测试仪校准证书提供的示值误差为 2.8%, 采样均匀分布, 其不确定度

$$u_{rel(2)} = \frac{2.8\%}{\sqrt{3}} = 1.6 \times 10^{-2}$$

4.4 实测空气过剩系数仪器量化误差相对标准不确定度

3012 H 自动烟尘测试仪校准证书提供的示值误差为 2.5%, 采样均匀分布, 其不确定度

$$u_{rel(3)} = \frac{2.5\%}{\sqrt{3}} = 1.4 \times 10^{-2}$$

5 相对不确定度分量一览表

相对不确定度分量见表 3 所示。

表 3 相对不确定度分量一览表

序号	不确定度来源	符号	数值
1	样品重复性测定	$u_{rel(1)}$	7.5×10^{-3}
2	实测氮氧化物仪器量化误差	$u_{rel(2)}$	1.6×10^{-2}
3	实测空气过剩系数仪器量化误差	$u_{rel(3)}$	1.4×10^{-2}

6 合成标准不确定度的评定

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel(1)}^2 + u_{rel(2)}^2 + u_{rel(3)}^2} = \sqrt{(7.5 \times 10^{-3})^2 + (1.6 \times 10^{-2})^2 + (1.4 \times 10^{-2})^2} = 2.3 \times 10^{-2}$$

7 扩展不确定度的评定

设 $k=2$, $p=95\%$, 相对扩展不确定度 $u_{rel}=2.3 \times 10^{-2} \times 2=4.6 \times 10^{-2}$, 则扩展不确定度 $u=4.6 \times 10^{-2} \times 664=31 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

8 测量不确定度报告

2014 年 9 月份金华市某企业锅炉烟气中氮氧化物的排放浓度为 $664 \pm 31 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($k=2$, $p=95\%$)。

9 讨论

(下转第 3 页)

强度为 420 A 时, 原水 COD 浓度去除率可达 57.7%, BOD/COD 的比值显著提高。王光凯等^[16]将阳极氧化与电-Fenton 氧化技术结合起来, 应用于深度处理垃圾渗滤液。实验结果表明, 在一定时间下, 这种技术对 TOC、COD、色度以及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有很好的去除效果。欧阳超^[17]等人通过对采用电化学氧化法处理养猪废水中的氨氮的研究中发现, 在阳极表面, 氯离子转化为氯气, 氯气可与水反应进而生成有效余氯, 废液中的氨氮可以被有效余氯氧化, 从而达到去除的目的, 采用此种方法, 氨氮的去除率可达 98%。

电化学处理工艺仍然存在一些问题, 比如废水处理时间的问题、电极使用寿命的问题。在处理过程中, 往往会伴随一些新物质的产生, 影响电催化的效率。作为阳极的是金属电极, 在电催化过程中易被氧化, 导致电极寿命的降低。

2 结论及展望

高级催化氧化技术基于运用光辐照、电、声、催化剂, 有时还与氧化剂结合, 在反应中产生活性极强的·OH 自由基, 再通过自由基与有机化合物之间的加合、取代、电子转移、断键等, 使水体中的大分子, 难降解有机物氧化降解成低毒或无毒的小分子物质, 甚至直接降解成 CO_2 和 H_2O , 接近完全矿化。近年来, 更多的研究者越来越关注高级氧化技术与生物处理技术相结合的组合工艺, 希望通过降低处理成本, 提高处理效率来加强高级氧化技术的竞争力。这些技术的优化组合, 已成为高级氧化技术发展的新方向。

参考文献

- [1]冯波, 黄艳红, 梁静, 等. Fenton 试剂氧化降解腐殖酸动力学[J]. 环境科学, 2010, 31(9): 2085~2091.
- [2]朱亦仁, 鲁玲, 李爱梅, 等. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 法草浆纸厂废水的影响因素研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(5): 91~95.

- [3]Luo Mingliang, Bowden D, Brimblecombe P. Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H_2O_2 [J]. Applied Catalytic B: Environmental, 2009, 85(3-4): 201~206.
- [4]潘汉平, 林亲铁, 邱川展, 等. 微波-Fenton 法处理 EDTA-Cu-Ni 废水的工况与效能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7):2906~2912.
- [5]A mey A Pradhan, Parag R Gogate. De gradation of pnitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1- 3):517~522.
- [6]S ÖRENSEN M, WECKENMANN J. CyanoMat-Moderne Cyanidentgiftung mittels UV-Oxidation: Anwendungsbeispiele aus der Praxis [J]. Galvanotechnik, 2001, 92 (10): 2803~2812.
- [7]Aber S, Mehrazade H, Khataee A R. Preparation of ZnS nanocrystal and investigation of its photocatalytic activity in removal of C.I.lacid blue 9 from contaminated water [J]. Desalination and Water Treatment, 2011, 28 (1-3): 92~96.
- [8]王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 在 TiO_2 催化剂上苯酚光催化氧化反应研究 1. 降解产物分布及反应途径 [J]. 环境科学学报, 1995, 15 (4): 472~479.
- [9]王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 在 TiO_2 催化剂上苯酚光催化氧化反应研究 2. 多相光催化氧化与直接光解反应的比较 [J]. 环境科学学报, 1998, 03:38~42.
- [10]贾陈忠, 刘松, 张彩香, 等. 光催化氧化降解垃圾渗滤液中溶解性有机物[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 451~456.
- [11]Pan Chao, Dong Li. Fabrication of gold-doped titanium dioxide (TiO_2/Au) nanofibers photocatalyst by vacuum ion sputter coating[J]. Journal of Macromolecular Science: B, 2009, 48(5): 919~926.
- [12]王淑琴, 姚尽丰, 杨炜明. 氮钒共掺 TiO_2 的表征及其对甲醛的可见光催化性能[J]. 功能材料, 2015, 17:87~91.
- [13] JANSSEN L J J, KOENE L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 85: 137~146.
- [14]MARTINEZ-HUITLE C A, FERRO S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes [J]. Chem Soc Rev, 2006, 35(12): 1324~1340.
- [15]王庆国, 乐晨, 卓瑞锋, 等. 电化学氧化法处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液[J]. 环境工程学报, 2015, 3:1308~1312.
- [16]王光凯, 史强, 孟祥顺, 等. 阳极氧化联合电-Fenton 氧化深度处理垃圾渗滤液[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12):5377~5382.
- [17]欧阳超, 尚晓, 王欣泽, 等. 电化学氧化法去除养猪废水中氨氮的研究[J]. 水处理技术, 2010, 06:111~115.

(上接第 49 页)

评估不确定度反映测量结果不能肯定的程度, 不确定度愈小测量结果的精密度愈高。从本文评估过程来看, 被测样品的不确定度主要由样品重复性测量、测量氮氧化物仪器量化、测量空气过剩系数仪器量化三个分量引入, 要想获得较小不确定度的测量, 必须选择精度高的仪器。

参考文献

- [1]魏昊. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 中国计量出版社, 2002.
- [2]国认实函[2006]141 号. 实验室资质认定评审准则.
- [3]《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》[S]. HJ 693-2014.