

基于统计分析评估 VOCs 监测系统质控状态的方法研究



马云云¹, 柴文轩^{2*}, 李红莉³, 邹英杰⁴, 解倩⁵, 肖泱⁴, 徐伟红⁴

1. 潍坊优特检测服务有限公司, 潍坊 261000
2. 中国环境监测总站, 北京 100012
3. 山东省生态环境监测中心, 济南 250000
4. 山东省潍坊生态环境监测中心, 潍坊 261000
5. 山东省日照生态环境监测中心, 日照 276800

【摘要】 大气中光化学前体物监测可以为研究臭氧(O₃)与细颗粒物(PM_{2.5})复合污染成因机制提供数据,监测数据的质量影响到大气污染管控精准性。科学开展监测是防控中的关键,对持续改善我国空气质量具有重要意义。挥发性有机物(VOCs)是大气中参与光化学反应产生臭氧与细颗粒物污染的重要前体物,介绍了光化学监测网中的VOCs在线监测系统的构成及功能,在初步分析质控指标及误差来源的基础上,讨论了质控结果可能存在的典型的数组分布形态,探讨了通过统计分析评估监测系统质控状态的方法,以及残留与质控结果、运行时长与组分合格率间的相关性分析。建议收集大样本量的质控数据,开展更加系统细致的质控指标间的相关性分析,探寻影响监测系统质控状态及测量数据质量的因素。

【关键词】 计量学;臭氧;细颗粒物;挥发性有机物;在线监测系统;数据统计;相关性分析

【中图分类号】 TB99

【文献标识码】 A

【文章编号】 2096-9015(2023)05-0064-08

DOI: 10.12338/j.issn.2096-9015.2023.0063

【引用本文】 马云云,柴文轩,李红莉,等.基于统计分析评估VOCs监测系统质控状态的方法研究[J].计量科学与技术,2023,67(5):64-71.

A Study on the Methodology for Evaluating the Quality Control Status of VOCs Monitoring Systems through Statistical Analysis

MA Yunyun¹, CHAI Wenxuan², LI Hongli³, ZOU Yingjie⁴, XIE Qian⁵, XIAO Yang⁴, XU Weihong⁴

1. Weifang Youte Testing Service Co., Ltd., Weifang 261000, China

2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China

3. Shandong Provincial Eco-environment Monitoring Center, Jinan 250000, China

4. Weifang Ecological Environment Monitoring Center, Weifang 261041, China

5. Rizhao Ecological Environment Monitoring Center, Rizhao 276800, China

Corresponding author: CHAI Wenxuan, Email: chaiwx@cnemc.cn

【Abstract】 Monitoring photochemical precursors in the atmosphere can provide essential data for researching the formation mechanisms of composite pollution from ozone (O₃) and fine particulate matter (PM_{2.5}). The quality of the monitoring data significantly influences the accuracy of air pollution control measures. Therefore, executing scientific monitoring is critical for preventive measures and has paramount importance in continually improving China's air quality. Volatile Organic Compounds (VOCs), key precursors to O₃ and PM_{2.5} pollution, participate in photochemical reactions in the atmosphere. This paper introduces the structure and function of VOCs' online monitoring systems in the photochemical monitoring network. After a preliminary analysis of quality control indicators and error sources, potential typical array distribution forms of quality control results were discussed. The paper further explores methods for evaluating the quality control status of the monitoring system through statistical analysis and conducts correlation analyses between residuals and quality control results, as well as between operational duration and component qualification rates. The paper recommends

收稿日期:2023-03-08; 修回日期:2023-05-19

作者简介:马云云(1980-),潍坊优特检测服务有限公司高级工程师,研究方向:环境监测,邮箱:mayunyun2010@163.com;通讯作者:柴文轩(1986-),中国环境监测总站高级工程师,研究方向:环境监测,邮箱:chaiwx@cnemc.cn.

collecting a large sample of quality control data, carrying out systematic and meticulous correlation analyses among quality control indicators, and investigating factors that affect the quality control status of the monitoring system and the quality of measured data.

【Key words】 metrology, ozone, fine particulate matter, Volatile Organic Compounds, online monitoring system, statistics, correlation analysis

0 引言

作为近地面臭氧(O₃)和二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物,大气对流层中重要的痕量组分挥发性有机物(VOCs)不仅是环境空气中污染物的重要组成部分,也是大气化学中重要的研究内容之一。VOCs 能够通过参与光化学反应生成臭氧、过氧乙酰硝酸酯类等氧化性很强的污染物而引起光化学烟雾。一些 VOCs 物种还具有毒性和刺激性,直接对人体健康和生态环境造成危害,其引起的大气环境污染问题受到广泛关注^[1-5]。因此,环境中 VOCs 的来源、分布、迁移转化及其形成 O₃ 的机理,以及对人体健康的影响,越来越受到人们的重视,并成为国内外研究的焦点。环境大气中 VOCs 排放来源和构成极为复杂,监测其污染特征和程度可为大气污染管控提供基础数据,VOCs 组分的监测结果可用于大气 VOCs 污染的追因溯源,以及臭氧和细颗粒物生成机理等方面的研究,从而对大气污染控制提供指导,所以客观评估 VOCs 监测系统和原始数据的可靠性有重要意义。

VOCs 监测技术体系中手工监测和自动监测各具优势,未来发展趋势以自动监测为主,手工监测为辅,监测技术体系向高精度化、标准化、模块化、智能化等方向发展,同时持续进行质量体系标准研究。2018 年起,我国开始在全国地级及以上城市系统开展 VOCs 监测,为深入打好污染防治攻坚战,强化多污染物协同控制和区域协同治理,“十四五”期间还将进一步加强 O₃ 和 PM_{2.5} 协同控制监测能力。目前已初步建成了覆盖重点区域的光化学监测网络,但在监测网的监测项目、监测能力和数据质

量等方面存在不足,无法全面、有效、精准的服务于我国大气污染防治策略制定和污染成因机制的研究。为进一步提升 VOCs 监测对 O₃ 和 PM_{2.5} 协同控制的科技支撑作用,亟需在已有的 VOCs 监测基础上,多角度优化提升我国 VOCs 的监测^[6-10]。

当前对 VOCs 的研究多集中于污染特征分析和来源解析,对 VOCs 监测系统质控指标及相关性的研究鲜有报道。本文参照相关检测标准、技术规范、实验室检测质控方法^[11-18]、统计方法应用的相关文献^[19-30]等,分析了大气 VOCs 自动监测系统性能指标体系,将质控核查指标初步归类为过程指标和结果指标,对质控标气监测数据精密性、准确度进行统计,分析其离散性、四分位距等数组分布特征,采用稳健变异系数评估监测系统的测量准确度的稳健性。探讨了使用相对于皮尔森(Pearson)更稳健的斯皮尔曼(Spearman),和可适用于小样本的有序分类变量肯德尔(kendall)等统计方法,进行质控结果分析及指标间的相关性分析,推测造成质控结果偏差的误差来源,进一步完善测量不确定度源项,以期为大气 VOC 在线监测系统的质控管理评价监测系统状态,及测量结果使用者评估在线监测系统的测量结果可靠性提供参考。

1 大气 VOCs 监测系统

1.1 大气 VOCs 监测系统基本构成及功能

挥发性有机化合物种类多样、构成复杂且具有不同的物理化学性质。目前大气中 VOCs 在线监测系统最多监测 116 种组分,涉及烃类、卤代烃、含氧有机物及硫化物,其化学结构特征如表 1 所示。

表 1 大气中 VOCs 监测组分类型一览表 (116 种)

Tab.1 Classification of VOC compounds monitored in the atmosphere (116 types)

序号	VOC组分类型	组分构成	特征官能团	组分数
1	饱和烃	链烷烃、环烷烃	—	29
2	不饱和烃	烯、炔、芳香烃	双键、三键、大π键	29
3	卤代饱和烃	卤代烷烃	卤基	20
4	卤代不饱和烃	卤代烯、芳香烃	卤基、双键、大π键	16
5	含氧饱和有机物	醇、醚、环氧烃	氧基	3
6	含氧不饱和有机物	醛、酮、酯	羰基、酯基、双键、大π键	18
7	硫化物	二硫化碳	硫基	1

大气 VOCs 自动监测设备是指可以实现自动采样、自动预浓缩、自动定量分析、自动数据上传及接受远程控制等功能的集成系统,一般由采样单

元、预浓缩单元、定量分析单元、控制单元和数据采集传输单元构成,如图 1 所示。

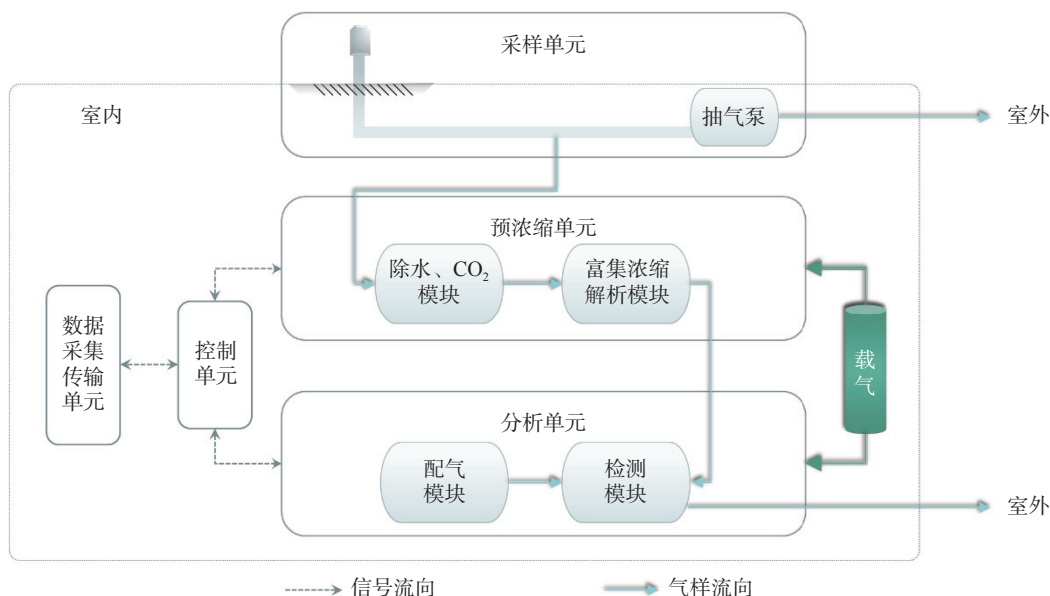


图 1 大气 VOCs 自动监测系统基本构成

Fig.1 Basic structure of the VOCs online monitoring system in the atmosphere

1.2 采样单元和预浓缩单元

采样单元包括室外采样管路、室内总管和多支路管、抽气泵及排空管路。有部分厂商采用两套采样设备流路交替运行。

预浓缩单元主要通过低温、选择性吸附剂或低温结合吸附剂等富集浓缩技术,实现对 N₂、CO₂、CO 与水分的去除,和对挥发性有机物的富集和聚焦进样的功能。其中,空管(电制冷)和吸附管(装填了吸附剂)是常见的两种捕集方式。

1.3 定量分析单元

定量分析通常采用气相色谱双氢火焰离子化检测仪(GC-FID/FID)或气相色谱氢火焰离子化检测器/质谱联用仪(GC-FID/MS),由于质谱(MS)具有更优良的定性定量能力,逐步占据了大气 VOCs 自动监测设备的主流地位。质谱检测器采用四极杆质量分析器或离子阱质量分析器两种技术。

分析仪器采用有证标准气(包括符合要求的溯源性证明文件^[9])和零气按比例混合,配制特定浓度的标气进行校准,通常配制一定范围的多个浓度点(比如 0.5 ~ 10 ppb),将浓度与响应值进行拟合得到多点校准曲线。

1.4 控制单元和数据采集传输单元

控制单元是指控制大气 VOCs 自动监测系统的

各个组成单元,实现整个系统各个单元协调工作,是系统内的指挥中心。数据采集与传输单元一般与控制单元集成在一起,能够满足数据采集与传输的相关要求,并可执行提取参数与日志、远程启动及校准等多项远程控制指令。

2 质控检查指标

检测系统性能测试项目通常包括空白、校准曲线、方法检出限、准确度、精密度等指标,气相色谱还包括分离度、漂移、残留、噪声等指标^[12-16]。用于评价采样、定量标准及硬件性能的指标属于过程指标,用于评价检测结果的指标属于结果指标,具有不同的质控意义,如表 2 所示。

3 质控结果统计评价方法

VOCs 组分测量结果的质量影响到溯源结果的精准度,为方便从使用角度评估测量结果,采用同样的准确度和精密度指标限值评估检测系统质控状态及测量结果可靠性,参考样本统计分析结果设定控制限值。通过分析过程指标与结果指标的相关性,可以推测造成质控结果偏差的误差来源,进一步完善测量不确定度源项。实际测量系统有多台设备由不同运维团队管理,还可通过对不同 VOCs 组分类

型、仪器检测原理(比如质谱类型)、运维团队及运行时长等维度的相关性分析,评估可能对自动监测系统的测量性能的不同影响。

表 2 大气中 VOCs 在线监测系统质控指标一览表

Tab.2 Overview of quality control indicators for the VOCs online monitoring system in the atmosphere

序号	质控指标	质控检查内容	质控意义	指标性质	误差性质	误差来源分析
1	采样流量	检查采样流量偏差	影响采样体积	过程指标	系统误差	采样流量偏差导致采样体积不准确,偏大引入负误差,偏小引入正误差。
2	配气流量	检查配气模块标准气和稀释气流量偏差	影响定量标准	过程指标	系统误差	标准气配制不准确导致计量工作标准溯源性差。
3	校准曲线	检查曲线线性、范围、校准点数量	影响定量标准	过程指标	系统误差/随机误差	信号异常高或异常低;标气浓度与响应信号值拟合不当。
4	分离度	检查相邻峰的分离度	影响组分响应信号计量	过程指标	系统误差/随机误差	采用相同定量离子的组分的谱峰未达到基线分离导致谱峰积分不准确。
5	检出限	检测低浓度标气,计算测量结果的RSD($f \geq 6$)与 $t_{f,0.99}$ 的乘积	评价测量系统灵敏度	过程指标	系统误差/随机误差	检出限偏高导致组分未计量,引入负误差。
6	噪声	检查基线噪声,计算信噪比	评价测量系统灵敏度	过程指标	系统误差	噪声太高淹没信号,导致组分难以识别,引入负误差。
7	漂移	检查基线、组分浓度、保留时间漂移	评价测量系统稳定性	过程指标	系统误差	漂移导致气样或标曲浓度点组分谱峰积分不准确。
8	残留	检查检测高浓度标气后的空白气浓度测量结果	评价环境气样的残留影响	过程指标	系统误差	监测高浓度组分后的残留对后续气样造成正误差。
9	准确度	检查标气平均测量浓度与标气已知浓度的相对误差	评价测量系统准确性	结果指标	—	—
10	精密度	检查至少7次标气测量浓度的相对标准偏差RSD	评价测量系统精密性	结果指标	—	—

注: 检出限标气浓度应有信号响应且小于校准曲线中最低浓度点。

3.1 精密度统计分析

向在线监测系统通入标准曲线范围内已知浓度的标准气体,检测 7 次 VOC 组分浓度值,计算 7 次测量值的相对标准偏差,作为精密度数据。精密度均为正值,其数据分布理论上属于偏态分布,只存在单一容许上限。

以部分 VOCs 组分一定样本量($n > 50$)的精密度

数据为例(示例用于说明典型分布情况仅作参考),统计结果如图 2 所示,箱线叠加琴图展示了中位值、分位数、离群值、分布密度等统计信息。各组分的中位线均在 0~10% 范围内,各组分均有离群值。1#组分的精密度数据箱体最大,尾长过长,上限值显著高于其他组分,表明数据波动性大,每次监测该组分精密度的表现不稳定。

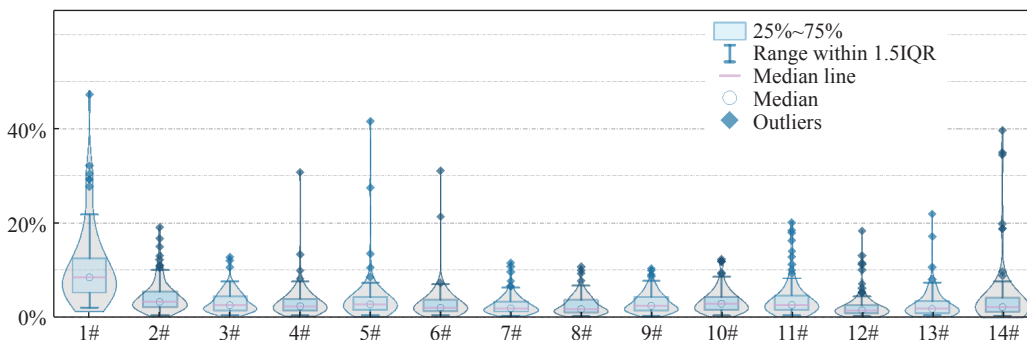


图 2 14 种 VOCs 组分精密度的琴叠加箱线图

Fig.2 Box plot overlaid with violin plot of precision for 14 VOC components

计算每种组分的标准误差均值 (SE of mean)、四分位距及上限值等统计量,结果如表 3 所示。

1#组分的标准误差明显高于其他组分,其次是 14#组分,表明该组分的精密度数组较为分散。除

1#组分外,其余组分的上限值均不高于10%,可考虑收严组分的精密度控制限度,将10%作为组分的精密度受控限,即可以接受10%以下的精密度水平,将某一组分某次质控监测精密度数据低于10%的结果认为监测系统的测量精密度可靠,对应的监测系统对该组分的该次质控状态为受控,高于10%的

数据则认为不可靠,对应的该组分该次质控状态为不受控。如出现类似1#组分的精密度数据分布的上限值和标准误差均值都显著偏高的情况,则显示整个监测网络对该组分难以做到使1#组分测量的精密度受控,不受控的原因有待进一步分析。

表3 14种VOCs组分精密度统计结果一览表

Tab.3 Statistics on the precision of 14 VOC components in the atmosphere

VOCs组分	均值	中位值	均值标准误差	上分位数(Q3)	四分位距(Q3~Q1)	上限值
1#	10.9%	8.4%	1.1%	12.5%	7.3%	23%
2#	4.3%	3.2%	0.3%	5.4%	3.3%	10%
3#	3.2%	2.5%	0.2%	4.5%	3.1%	9%
4#	3.1%	2.3%	0.3%	3.9%	2.5%	8%
5#	3.6%	2.7%	0.4%	4.3%	2.8%	8%
6#	2.9%	2.0%	0.3%	3.6%	2.4%	7%
7#	2.5%	1.9%	0.2%	3.3%	2.1%	6%
8#	2.5%	1.7%	0.2%	3.7%	2.7%	8%
9#	3.1%	2.4%	0.2%	4.3%	2.9%	9%
10#	3.3%	2.9%	0.2%	4.3%	2.8%	9%
11#	3.8%	2.6%	0.3%	4.6%	3.1%	9%
12#	2.2%	1.4%	0.2%	2.5%	1.7%	5%
13#	2.6%	1.7%	0.3%	3.4%	2.6%	7%
14#	3.9%	2.1%	0.6%	4.1%	3.0%	9%

3.2 准确度统计分析

向在线监测系统通入标准曲线范围内已知浓度的标准气体,检测VOC组分浓度值,计算测量均值与标称值的相对偏差,作为准确度数据。测量值可能高于或低于标准气体标称值,其数据分布理论上属于正态分布。

以一定样本量($n>50$)的VOCs组分准确度数据为例,对几种典型的分布情况进行准确度评估分析,组分统计结果示例如图3所示,其中上图为琴图,下图为箱线图,琴图叠加直方图展示了数据分布细节,箱线图叠加正态分布曲线展示了分位数(25%和75%)、上下限、离群值、中位数等统计信息。由图3可见各组分的中位线均接近0值的位置,分布形态以接近正态分布为主,多数组分呈现单峰,少数组分趋向呈双峰态,表明这些组分的准确度可能存在群体性的系统偏差。1#组分的准确度数据虽无离群值,但其四分位距最大,明显较其他组分分散,6#、10#、12#、13#组分有较多离群值。

计算每种组分的均值标准误差(SE of mean)、标准四分位距NIQR、稳健变异系数等统计量,采用稳健统计方法的中位值、NIQR与常规的平均值、

标准差相似,但稳健统计方法受离群值影响较小,结果如图4所示。

采用适用于小样本量的A-D测试法(Anderson-Darling test)计算数据的累积分布曲线与理想正态分布的累积分布曲线间的差异,A-D值越大表明差异越大,依据P值检验数据分布的正态性,P值<0.05的组分数据呈近似正态分布,其余组分的数据呈正态分布。组分的稳健变异系数用于表征该组分准确度数据的相对离散程度,评估监测系统的测量准确度的稳健性,1#组分的稳健CV值达到22.3,表明测量1#组分的测量准确度的稳健性很差,其标准误差平均值0.07也明显高于其他组分。组分的NIQR可用于计算该组分每个测量值的Z比分数,依据CNAS-GL002:2018^[17]中的公式进行计算。 $|Z| \leq 2$ 时,数据处于95%置信区间内,该组分的此次测量准确度数据可评为“满意”; $2 < |Z| < 3$ 表明准确度数据“有问题”,产生警戒信号,应引起重视; $|Z| \geq 3$ 时,该次测量准确度数据为离群值,产生提示对监测系统采取改进措施的信号^[18]。本示例中各组分的上下限超出目前对准确度的控制限值,仍采用 $\pm 30\%$ 作为控制限^[19]对检测系统质控的组分准确度结果评价。

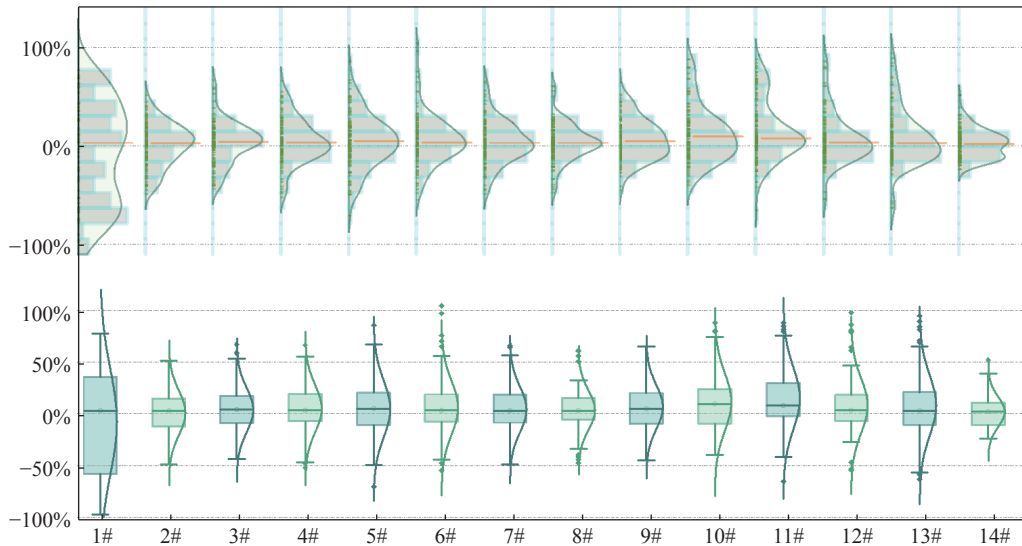


图 3 14 种 VOCs 组分准确度的琴图与箱线图

Fig.3 Box and violin plots of the accuracy for 14 VOC components

表 4 14 种 VOCs 组分准确度统计结果一览表

Tab.4 Statistics on the accuracy of 14 VOC components in the atmosphere

组分	均值	中位值	均值标准误差	下分位数 (Q1)	上分位数 (Q3)	四分位距 (Q3 ~ Q1)	NIQR	稳健变异系数	正态分布性检测		
									A-D	P-value	Decision at level(5%)
1#	-0.08	0.03	0.07	-0.58	0.35	0.94	0.69	23.0	0.90	<0.05	近似正态分布
2#	0.01	0.03	0.02	-0.12	0.15	0.27	0.20	6.7	0.51	0.20	正态分布
3#	0.04	0.04	0.02	-0.09	0.17	0.26	0.20	5.0	1.08	<0.05	近似正态分布
4#	0.05	0.04	0.02	-0.07	0.19	0.27	0.20	5.0	0.76	0.05	正态分布
5#	0.05	0.05	0.03	-0.11	0.20	0.31	0.23	4.6	0.34	0.50	正态分布
6#	0.06	0.03	0.02	-0.08	0.19	0.26	0.20	6.7	1.63	<0.05	近似正态分布
7#	0.04	0.03	0.02	-0.09	0.19	0.27	0.20	6.7	0.55	0.16	正态分布
8#	0.04	0.03	0.02	-0.06	0.15	0.21	0.16	5.3	1.25	<0.05	近似正态分布
9#	0.07	0.05	0.02	-0.10	0.20	0.30	0.22	4.4	0.46	0.26	正态分布
10#	0.11	0.10	0.03	-0.09	0.24	0.33	0.25	2.5	1.71	<0.05	近似正态分布
11#	0.15	0.08	0.03	-0.02	0.30	0.32	0.24	3.0	2.94	<0.05	近似正态分布
12#	0.08	0.04	0.02	-0.07	0.18	0.25	0.19	4.8	3.53	<0.05	近似正态分布
13#	0.08	0.03	0.03	-0.11	0.21	0.32	0.23	7.7	2.88	<0.05	近似正态分布
14#	0.02	0.02	0.01	-0.11	0.11	0.22	0.16	8.0	0.76	<0.05	近似正态分布

3.3 相关性分析

统计日常质控中各过程指标的质控结果数据,采用合适的相关性方法^[20-22]分析探讨过程指标与结果指标的关系,推测质控指标对质控状态的影响程度。检测系统残留是在仪器分析完一次高浓度标气(比如 10ppb)后随即连续通入两次零气,采用第 2 次零气检测结果评估系统残留水平。以一组残留与准确度、精密度数据为例进行说明,首先可用散点图大致观察两变量的相关性,如图 4 所示,残留与

准确度、精密度的数据分布较为散乱,难以看出两组数据各自的两个变量间有规律的变化。可以计算相关系数,衡量两个变量间的线性相关强弱程度。由于残留、精密度数据非正态分布,所以选用非参数性质(与分布无关)的秩统计 Spearman 参数进行相关性分析,计算出残留-准确度的相关性系数 Spearman Corr. =0.0687(P=0.3662),残留-精密度的相关性系数 Spearman Corr. =0.2302(P=0.0018)。残留与精密度的相关性较准确度更高,呈正向弱相关

趋势, 双尾检测的 $P < 0.05$, 说明在 0.05 显著性水平存在显著相关性。残留与准确度的相关系数太小, 可认为两组变量的关系为不相关。所以残留与准确度没有显著相关性, 残留与精密度可能有正相关性。需要注意的是, 存在因果关系的变量必然有相关性, 但是有相关性未必存在因果关系。进一步分析残留与精密度间尚无潜在变量, 可初步推测组分残留会正向影响监测系统的精密度。

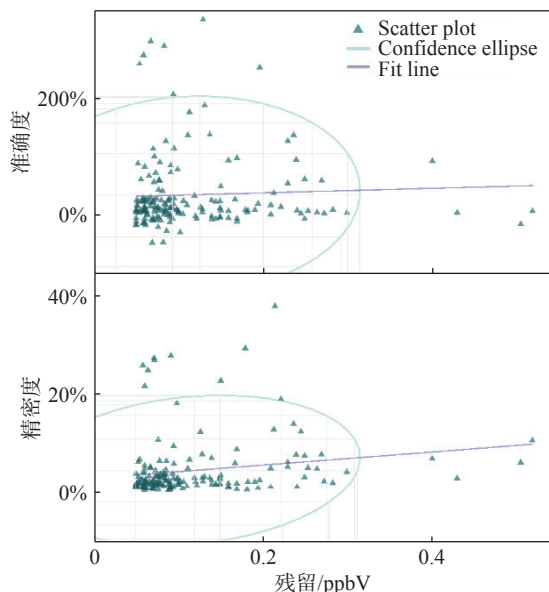


图 4 残留与准确度、精密度的散点图
Fig.4 Scatter plot of residuals against accuracy and precision

按照这个思路可以尝试分析某一指标的相关因素, 比如残留、进行采样管路的长度、转角、材质、有无异物、保温状况及仪器内部切换阀和管路的材质状态等因素与残留的相关性分析, 推测出造成残留的排查方向, 甚至是某些因素可能更易造成某些组分的残留, 测试残留值和残留频次高的 VOCs 组分在采样管路中的生成、降解或吸附缓释等情况, 评估管路情况对环境气样浓度的影响。依照这样的统计评价方法, 在一定样本量基础上半定量评估各指标的影响程度及各指标相关因素的影响程度。

除了日常质控的各项过程指标外, 不同的仪器原理(浓缩方式、检测器)、生产厂商、运行时长、运维环境、运维团队等因素也可能会影响监测系统的测量结果的质量。可以将组分合格率作为评估指标, 与上述因素进行相关性分析。组分精密度良好时可能存在准确度偏差大, 准确度良好时可能存在精密度差的情况, 所以测量结果应以精密度和准确度均合格为受控。以精密度的 10% 和准确度的

$\pm 30\%$ 为质控状态合格的控制限, 以每次质控监测结果中满足合格限值的组分数与总检测组分数之比作为当次质控监测的组分合格率。以运行时长为例, 三个品牌的在线设备的散点图如图 5 所示。

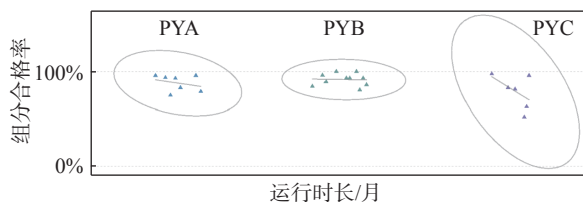


图 5 三个品牌设备运行时长与组分合格率的散点图
Fig.5 Scatter plot of operating duration against component qualification rates for equipment from three brands

运行时长为有序数据, 对小样本量 ($n < 20$) 也可使用 kendall 法进行评估, 计算 kendall 相关性系数如表 5 所示, 有两个品牌的运行时长与组分合格率的 Kendall Corr. 的绝对值大于 0.3, 具有负的弱相关性, 即运行越久可能组分合格率越低。采用双尾检验的 P 值均大于 0.05, 所以在 0.95 的置信区间, 运行时长与组分合格率的负相关性并不显著, 即二者具有细微的负相关性, 品牌 PYB 则是显著不相关。可统计检测设备长期的质控数据, 进行大样本分析, 以获得更精准的分析结果。

表 5 运行时长与组分合格率相关性检验结果表
Tab.5 Correlation test results between operating duration and component qualification rate

品牌	Kendall Corr.	运行时长与组分合格率相关性	P-value
PYA	-0.326	负弱相关性	0.15
PYB	-0.061	不相关	0.78
PYC	-0.333	负弱相关性	0.35

4 结论

本文介绍了大气 VOCs 在线监测系统的检测组分类型、系统构成、功能及质控指标, 并且进行初步的不确定度源项分析。以小样本量的质控结果指标数据示例, 模拟可能存在的典型的数组分布形态, 探讨了通过统计分析评估监测系统质控状态的方法, 以及残留与质控结果、运行时长与组分合格率间的相关性分析。增大样本量可以降低统计分析结果的不确定性, 统计结果更接近实际情况。建议收集大范围长时间的监测网络运行质控数据, 进行系统细致的数据统计分析, 以提高统计代表性, 在此基础上探寻影响监测系统质控状态及测量数据质量的因

素, 尽量减控监测网络中的系统误差以提高监测数据质量。

参考文献

- [1] 柴发合. 我国大气污染治理历程回顾与展望 [J]. 环境与可持续发展, 2020, 45(3): 5-15.
- [2] GUO H, WANG Y, ZHANG H. Characterization of Criteria Air Pollutants in Beijing During 2014-2015[J]. Environmental Research, 2017, 154(4): 334-344.
- [3] 闫慧, 张维, 侯墨, 等. 我国地级及以上城市 O₃ 污染来源及控制区划分 [J]. 环境科学, 2020, 41(12): 5 215-5 224.
- [4] 吴季友, 陈传忠, 蒋睿晓, 等. 我国生态环境监测网络建设成效与展望 [J]. 中国环境监测, 2021, 37(2): 1-7.
- [5] BARI M A, KINDZIERSKI W B. Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs)in Calgary, Alberta: Sources and Screening Health Risk Assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631/632: 627-640.
- [6] STYLER S A, TROPOSPHERIC L I F. Apportioning Aldehydes: Quantifying Industrial Sources of Carbonyls [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015(4): 132-134.
- [7] 张文阁, 刘巍, 刘俊杰, 等. 环境空气颗粒物质量浓度计量溯源体系的建立 [J]. 计量科学与技术, 2022, 66(10): 10-15.
- [8] 李跃武, 柴文轩, 赵月, 等. 我国重点区域环境大气 VOCs 监测体系现状及发展方向 [J]. *环境科学研究*, 2023, 36(5): 857-865.
- [9] MA P K, ZHAO Y L, ROBINSON A L, *et al.* Evaluating the impact of new observational constraints on P-S/IVOC emissions, multi-generation oxidation, and chamber wall losses on SOA modeling for Los Angeles, CA[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(15): 9237-9259.
- [10] 姜华, 常宏咪. 我国臭氧污染形势分析及成因初探 [J]. 环境科学研究, 2021, 34(7): 1576-1582.
- [11] United States Environment Protection Agency. Community Scale Air Toxics Ambient Monitoring [EB/OL]. [2022].<https://www.epa.gov/amtic/community-scale-air-toxics-ambient-monitoring-csatam-final-reports>.
- [12] 国家质量监督检验检疫总局. 计量标准考核规范: JJF 1033-2016[S]. 北京: 中国质检出版社, 2016.
- [13] 环境保护部. 环境监测质量管理技术导则: HJ 630-2011[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2011.
- [14] 生态环境部. 环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法: HJ1010-2018[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2018.
- [15] 国家市场监督管理总局. 气相色谱-质谱联用仪校准规范: JJF1164-2018[S]. 北京: 中国质检出版社, 2018.
- [16] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 实验室气相色谱仪: GB/T 30431-2020[S]. 北京: 中国质检出版社, 2020.
- [17] 国家认证认可监督管理委员会. 能力验证结果的统计处理和评价指南: CNAS-GL002: 2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [18] 国家认证认可监督管理委员会. 实验室测量审核结果评价指南: RB/T 171-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [19] 岳亚军, 王泽璋, 叶菁, 等. 空气质量检测远程在线智能校准系统研究 [J]. 计量科学与技术, 2022, 66(12): 27-35.
- [20] 宋飞. 不同统计方法在磁粉检测能力验证结果分析中的应用 [J]. 无损检测, 2022, 44(11): 32-35.
- [21] 王彬, 任露, 王晓帆, 等. 基于协方差分析的合作协同进化差分进化算法 [J]. 通信学报, 2023, 44(1): 189-199.
- [22] 李荣华, 姜英, 吕炜, 等. 变量间的相关系数及其 SPSS 中计算 [J]. 教育现代化, 2020, 7(21): 120-125.
- [23] 郭瑞民. 气体光谱计量技术研究进展 [J]. 计量科学与技术, 2022, 66(10): 52-56.
- [24] 王德发, 李琪, 叶菁, 等. 气体测量中的线性拟合 [J]. *计量科学与技术*, 2022, 66(10): 3-9.
- [25] 毕哲, 宋小平, 巢静波, 等. 国际计量委员会环境与气候变化战略分析 [J]. *计量科学与技术*, 2023, 67(2): 3-12.
- [26] 王修远. 大气污染问题的环境检测及对策分析 [J]. *清洗世界*, 2023, 39(3): 134-136.
- [27] 张文帅, 朱海渤, 杜天君. 固定污染源废气挥发性有机物排放连续监测系统校准方法研究 [J]. 计量科学与技术, 2021, 65(9): 56-60, 30.
- [28] 刘宇锋. 大数据分析在生态环境领域的应用 [J]. *数字技术与应用*, 2023, 41(3): 71-73.
- [29] 吴丹, 高晓晶, 廖小卿, 等. 大气重金属在线监测系统的评价 [J]. 计量科学与技术, 2021, 65(3): 32-35.
- [30] 林家秋. “双碳”背景下 VOCs 和 CO₂ 协同减排路径研究 [J]. *海峡科学*, 2023(3): 64-66.

本文编辑: 霍祎炜