

• 国外环境 •

连续排放监测系统性能检测

第三部分 ISO 检测方法

易江¹, 韩保光² 编译

(1. 中国环境监测总站, 北京 100029; 2. 海南省环境监测中心, 海南省 海口 570206)

中图分类号: X 84

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2000)06-0044-03

ISO 制定和发布了二氧化硫和氮氧化物连续排放监测系统的技术标准, 二氧化硫连续排放监测系统标准的标准号为 ISO 7935, 氮氧化物标准草案的标准号为 ISODIS 10849。与美国对连续排放监测系统的技术要求一样, ISO 对连续排放监测系统的基本性能, 比如安装等, 要求必须符合一整套起码的技术指标。

1 ISO 标准与美国 EPA 标准对连续排放监测系统技术指标要求的差异

差别主要包括: (1) 要求达到的技术标准和试验方法; (2) 建议达到的技术标准和试验方法。ISO 标准提供监测技术的讨论和监测仪器测量技术的物理化学原理。由于 ISO 标准是考虑用于全世界, 所以有些标准在环境监测中没有现存的技术基础。

表1 ISO 对 SO₂ 和 NO_x 及 CEM 系统内在特性的要求

特 性	要 求
检出限	≤2% 量程
干扰衰减	SO ₂ : ≤±2% 量程, NO _x : ≤±4% 量程
响应时间	200 s
整体特性 (参比方法试验数据标准差)	SO ₂ : ≤2.5% 量程, NO _x : ≤±5% 量程

表2 试验方法中的内在特性要求

特 性	要 求
综合干扰影响	≤±20%
分析仪的线性 偏差	≤±2%, 校准曲线 (dl - CC) ≤2% 量程

2 特性

ISO 标准对 CEM 系统特性的主要技术和试验

方法内在特性要求见表1、表2(与美国的技术要求类似)。ISO 推荐的技术指标, 并不要求达到。但能满足表1技术要求的系统, 是性能较好的系统。与美国 EPA 附录 B 和第 75 部分技术要求中所规定的测量校准误差和漂移相比较, 在 ISO 标准中仅推荐了零点漂移和量程漂移的技术要求, 见表3。

表3 ISO 推荐的特性要求

特 性	要 求
零点漂移	SO ₂ 、NO _x : ≤±2% 量程
量程漂移	SO ₂ 、NO _x : ≤±4% 量程
温度敏感零点漂移	SO ₂ 、NO _x : ≤±2% 量程
温度敏感量程漂移	SO ₂ : ≤±3% 量程 NO _x : ≤±4% 量程

3 ISO 试验方法

ISO 技术要求的试验方法与美国的试验方法主要有两点差别:

- (1) 许多试验可在实验室进行测试;
- (2) 在“自动操作”期间内, 参比方法试验的典型时间为 7 d。

参比方法可用手工方法, 也可用与安装的分析仪不同测量原理的分析仪的自动方法。

4 ISO 试验

试验地点可在实验室内, 也可在安装 CEM 系统的地方。

收稿日期: 2000-07-25

第一编者简介: 易江(1946-), 男, 重庆市人, 高级工程师, 中国环境科学学会环境监测委员会委员, 国家实验室认可注册评审员, 已发表研究论文 40 余篇, 获两项国家专利, 承担 3 项国家环保总局科研课题和 1 项国家“九五”攻关课题, 编写了 3 项环境监测专用仪器技术标准, 目前主要从事环境监测专用仪器质量监督检验、固定源连续排放监测研究和环境监测系统计量认证工作。

4.1 最低检出限(要求的技术指标)

在实验室或现场完成 CEM 系统的安装调试后,进行最低检出限的测试。检测方法为从探头注入零气(探头应尽可能密封),至少得到 30 次读数。为避免零点漂移和温度变化的影响,试验要尽可能快。按下式计算最低检出限:

$$X = X_0 + 2S_{x0} \quad (1)$$

式中: X_0 ——读数的平均值;

S_{x0} ——读数的标准偏差。

4.2 干扰试验(要求的技术指标)

干扰试验是指检测其他燃气组分对测量 SO_2 、 NO_x 影响的试验。其方法是把可能产生的干扰的气体,按它们在燃气中的典型浓度,将其从安装在实验室或现场的 CEM 系统的探头注入。先检测每种气体的干扰,然后检测由多种干扰气体组成的混合气体的干扰。按以下方法确定干扰参数 S :

由试验钢瓶中第 i 种干扰气体的已知值 ρ_{si} 与 CEM 系统得到的响应值 X_{si} 计算比值 S_i :

$$S_i = X_{si} / \rho_{si} \quad (2)$$

式中: ρ_i ——干扰气体的已知质量浓度, mg/m^3

X_{si} ——系统对干扰气体的响应值, mg/m^3 ;

S_i ——干扰气体对 SO_2 、 NO_x 读数的贡献。

如果比值 S_i 相对于 ρ_{si} 的变化是非线性的,则要求测量 CEM 系统对干扰气体的非线性关系曲线。

总干扰 S 由干扰气体的 S_i 值之和计算:

$$S = \sum S_i \rho_{Mi} / \text{量程} \quad (3)$$

式中: S ——混合气体总干扰影响;

量程 ——分析仪检出上限值;

ρ_{Mi} ——混合气体中第 i 种干扰气体的质量浓度, mg/m^3 。

所有干扰气体的最大浓度干扰影响的总和,对 SO_2 分析仪的干扰 $\geq 2\%$,对 NO_x 分析仪的干扰 $\geq 4\%$ 。

4.3 综合干扰影响

要求测定可能引起干扰的气体的综合影响。燃烧源产生的混合气体通常由 CO_2 、 CO 、 SO_2 、 NO_x 和 H_2O 组成,每种气体的质量浓度用 ρ_{Mi} 表示,CEM 系统对混合气体的响应值用 R 表示。将混合气体注入 CEM 系统以确定综合干扰影响。

计算 S 与 R 的比值,当比值在 20% 以内,综合影响可忽略不计。如果气体的综合影响在规定的范围内,则只需要测试和计算单个气体的干扰影

响 S_i 。

在对 CEM 系统的相对准确度测试中,通常要注明气体的干扰影响,了解气体的干扰有助于采购 CEM 系统,当干扰造成 CEM 系统的准确度达不到要求时,则有助于查找原因。

4.4 响应时间(要求的技术指标)

通过从安装在实验室或现场的 CEM 系统的探头注入校准气体,测量系统的响应时间。校准气体浓度为量程值 50% ~ 90%。

响应时间为 CEM 系统显示浓度达到注入气体浓度值 90% 时的时间的平均值。要求系统的响应时间不高于 200 s。

4.5 分析仪线性(要求的技术指标)

可在实验室和现场对安装好的 CEM 系统进行线性检测。由于 ISO 进行的线性检测仅对分析仪而言,因此可直接把校准气体注入分析仪,而不是使校准气体通过整个系统。试验中将分布均匀的 5 个浓度的气体(例如: 20%、40%、60%、80% 和 90% 量程值)注入分析仪,检测中也可将高浓度气体稀释后注入分析仪。

如果线性关系曲线确定值的偏差 $\geq \pm 2\%$,分析仪的线性符合要求。

如果检测结果为非线性,建议用 10 个点建立曲线关系,然后将该曲线应用于实际测量中。此方法不是对分析仪的无故障/故障的检验,而是对分析仪的线性和非线性的检验。无论线性与否,通过试验确定的关系可编入系统中。

4.6 温度对零点和量程稳定性的影响(推荐的技术条件)

只在实验室的温控室中进行该试验。将整套 CEM 系统放置在温控室内,温度变化从 5 °C 至 35 °C,温度间隔为 10 °C;温度变化范围也可采用生产厂家给出的仪器所允许的环境温度范围。仅在开始时调节分析仪零点并进行校准,然后在 5 °C、15 °C、25 °C 和 35 °C 的温度条件下注入零点气和量程气,记录系统的读数。

温度对零点漂移的影响,取相邻温度条件下 CEM 系统对零点气读数差的最大值计算与量程值的比值。

温度对量程漂移的影响,取相邻温度条件下 CEM 系统交通规则校准气读数差的最大值计算与校准气值的比值。

当温度变化,零点漂移 $\text{SO}_2 \leq \pm 2\%$,量程漂移

$\leq \pm 3\%$ 、 $\text{NO}_x \leq \pm 4\%$ 时,检测器的性能符合要求。对整个CEM系统做检测试验是比较难的。在美国,比较典型的是仅对分析仪做温度漂移检测。

4.7 零点和量程漂移(推荐的技术条件)

ISO规定对CEM系统的零点和量程漂移测试可在实验室或安装现场进行,美国EPA要求在安装现场进行CEM系统的零点和量程漂移测试,两者是存在差别的,后者的要求比前者更严格。

测试时的“自动操作”周期的典型时间为7d,在此期间将零气和量程气注入CEM系统的探头,不得调整或校准CEM系统。

零点漂移:由第一天的读数和最后一天的读数之差与量程的比值作为零点漂移。

量程漂移:由第一天的读数和最后一天的读数之差与校准气值的比值作为量程漂移。

5 ISO现场试验方法

ISO仅要求在安装现场进行CEM系统综合特性的测试。“综合特性” S_A 是指数据对(CEM-参比方法)之差的标准偏差。测试周期为7d,建议每天获得30个数据对,但至少获得10个数据对,测试应在7d完成,而不是1d完成。

测试方法可为手工法,也可为自动方法。自动方法的测试原理应与安装的CEM系统不同。每次测定前需做零点和校准检测。比较在同一时间CEM系统与参比方法的测定值。按下式计算“综合特性” S_A :

$$S_A = (S_D^2 - S_M^2)^{1/2} \quad (4)$$

式中: S_M ——用标准偏差表示的参比方法精密度的单独测定;

S_D ——数据对差的标准偏差。

对 SO_2 : $S_A \leq 2.5\%$ 量程时;对 NO_x : $S_A \leq 5.0\%$ 量程时,CEM系统的性能满足技术要求。

注意,综合特性 S_A 是相对于分析仪的量程值而不是相对于参比方法的测定值,与美国EPA要求的性能技术条件是一致的。由于允许误差与仪器的测量范围和精度有关,因此测量范围应尽可能与实际情况相一致。设计用于测定高浓度的分析仪,当用于低浓度测定时,要实现准确的测量就比较困难。例如:测定范围为 $0 \mu\text{L/L} \sim 1000 \mu\text{L/L}$ 的分析仪,精度为 $\pm 5.0\%$,其允许误差为 $\pm 50 \mu\text{L/L}$;当用这台仪器对 $0 \mu\text{L/L} \sim 100 \mu\text{L/L}$

的浓度实现精确地测量,很显然是难以实现的。所以,应设计测量范围为 $0 \mu\text{L/L} \sim 100 \mu\text{L/L}$,精度为 $\pm 5.0\%$,其允许误差为 $\pm 5 \mu\text{L/L}$ 的分析仪。也就是能在 $0 \mu\text{L/L} \sim 100 \mu\text{L/L}$ 范围内进行精确测量的技术要求分析仪。

与ISO规定的综合特性相比,美国EPA规定的综合特性是与参比方法测定值的百分比。由于排放源排放污染物的平均浓度介于仪器量程的 $40\% \sim 70\%$ 之间,所以美国EPA的技术要求隐约涉及到量程值。由于在确定量程前,必须知道排放源排放污染物的浓度均值,故用与参比方法测量值的比作为仪器的综合特性就显得比较乱。尽管美国规定的“相对准确度”仅仅是相对于参比方法的“平均值”,但在进行管理检查时,并不存在问题,因为检测时污染源在运行中。通常不习惯用“相对准确度”表示仪器的技术性能,由于参比方法的测量精度是变化的,所以仪器的“相对准确度”也是变化的。对于仪器的技术指标更适合事先设定一个范围。

6 ISO对误差的检测(要求的技术条件)

为确定在7d运行试验期间存在的系统误差,用数据对差的平均值进行估计。误差或系统误差按下式计算:

$$|d| \geq 2S_D / \sqrt{n} \quad (5)$$

或

$$\frac{[|d| + \frac{2S_D}{\sqrt{n}}]}{\text{量程}} \times 100\% \geq 2\% \quad (6)$$

当误差超差时,应查找超差的原因,并排除系统误差。

表达式中的 $2S_D / \sqrt{n}$ 实际上等于美国EPA附录中的置信系数 CC , $CC = t(S_D / \sqrt{n})$, t 为学生 t 检验中的 t 值,当数据对为9时, $t = 2.262$;当数据对为30时, $t = 2.093$ 。

ISO允许CEM系统存在一定的误差,因为要排除引起系统误差的所有因素通常是困难的,但不允许误差大于 2% 量程值。当超差时,必须查找引起误差的原因,并予以消除。引起误差的可能原因是,钢瓶气浓度值的误差,温度和压力变化的影响,干扰等因素。在美国EPA第75部分的CEM规则中,也含有对误差的检测。