

• 国外环境 •

连续排放监测系统的质量保证程序(续三)

第三部分 性能审查的质量保证

易江¹, 张莺², 李晓红³ 编译

(1. 中国环境监测总站, 北京 100029; 2. 湖北省环境监测中心站, 湖北 武汉 430072;

3. 甘肃省环境监测中心站, 甘肃 兰州 730030)

中图分类号: X 84

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2001)06-0041-03

5 性能审查程序

性能审查能为监测系统的准确度提供单独评价。日常的校准漂移测试和维护不一定能保证数据的准确性, 但通过采用合适的审查技术进行单独评价则能提供判断数据是否准确的信息。

作为日常质量保证程序计划的一部分, 当系统审查发现评价数据的准确度需要更多的定量信息时, 就需要进行性能审查。气体监测系统最常见的性能审查方法是用审查气体检查。钢瓶气体能提供对系统的独立评价, 光学过滤器用于光电分析器或不透明度测试仪, 标准溶液用于电化学系统(离子选择电极)。另一种方法是采用能提供其他评价的已知电信号, 这种方法常见于欧洲, 美国更偏向于用钢瓶气体审查。

(1) 性能审查方法。

性能审查技术中采用不同的方法来监测排放物, 这些方法包括:

①重复验证检测; ②用手工或自动参比方法进行简化的相对准确度检测; ③用安装在机动车上的仪器检测; ④用便携式测试仪检测。

这样的检测当然比系统审查涉及面更广, 但花费也更大。

(2) 性能审查程序。

性能审查的频次取决于管理要求和所有者的资源。美国 EPA 规定至少一季进行一次性能审查。审查程序为: ①相对准确度测试审查; ②钢瓶气体审查——用已知浓度的钢瓶气体审查监测系统; ③相对准确度审查——除用 3 组数据代替相对准确度测试审查中的 9 组数据外, 其余步骤与其相同。

在季度性能审查中至少须做一次相对准确度

测试审查, 其余 3 个季度可用钢瓶气体审查或做相对准确度审查。可增加审查的次数, 也可只按指定的频次审查。

季度审查的目的在于让 CEM 系统操作人员对系统可能发生的故障保持警惕, 可能会查出每天校准检查时难以发现的许多问题。如果审查结果表明连续两个季度发生大的误差, 则要求修订 CEM 质量控制程序。

5.1 钢瓶气体审查

钢瓶气体审查是用标准气体对 CEM 系统进行检查。审查气体应从采样探头进入, 通过采样系统所有部件。

气体通过探头的方式取决于探头和监测系统的设计。对于完全抽取式系统, 气体可从外过滤器或内过滤器注入。调节钢瓶气的流量至读数稳定, 审查气体的流速必须能够克服烟气在探头的绝对静压, 以便将烟气从探头排除, 得到浓度未被稀释的审查气体。当抽取系统按正常流速抽取的样气通过探头时, 多余的气体被抽入烟道。如果探头有外套, 则能通过外过滤器对探头进行校准, 但这种方式会造成大量的审查气体流入烟气, 解决办法是在内过滤器周围安装一个环行的套, 以减少校准气体用量。

对于稀释探头, 由于审查气体能够充满探头的内部空间, 因而校准比较容易。由于探头的内部空间比绝大多数非稀释探头抽取系统的空间小, 所以需要的审查气体量相应要少。

收稿日期: 2001-09-10

编译者简介: 易江(1946-), 男, 重庆市人, 高级工程师, 主要从事环境监测专用仪器质量监督检测、固定污染源连续排放监测系统研究和环境监测系统计量认证工作。

以上技术是从探头排气的审查技术,另一项技术是当探头系统不能被审查气体充满时采用的外部气压排气审查技术,就是用三通阀和转子流量计,不对整个探头系统进行检查。在此方法中,探头系统完全关闭,采样系统在大气压下,必须通过阀抽取足够的审查气体,再通过转子流量计排出,否则环境空气会稀释审查气体。如果三通阀不是安装系统的一部分,审查人员可要求 CEM 系统的操作人员将采样管与探头断开,连接到用于审查的采样管上,并将转子流量计与其相连。显然,这种技术虽不检查探头和探头过滤器,但有助于评价整套采样管。对于 CEM 系统,应在真空(负压)条件下使气体通过采样管。当转子流量计没有气体排出时不应检查,否则系统受压,无法进行管路泄露检查。

对点式在线分析仪进行钢瓶气体审查与对抽取系统进行探头排气审查类似。将审查气体充满样品室直至压力大于烟气静压,增大带有陶瓷过滤器的分析仪内腔压力以防止颗粒物污染。在高压下,审查气体的测试浓度会高于实际值,导致错误读数,可使审查气体的流量超过工厂推荐流量 0.5 L/min,以确定是否存在这种影响。

将通气管连接到监测系统上,也能对在线路径分析器进行钢瓶气审查。在双通道系统中,零点反射镜反射的监测光束通过气管返回到检测器。通气管作为一种“假设烟道”,为了获得与监测路径长度一致的光学长度,需要高浓度的钢瓶气体。例如:如果分析器监测 SO_2 浓度为 600 mL/m^3 ,烟道总距离为 10 m,则光学长度为 $6000 \text{ mL/m}^3 \cdot \text{m}$;如果通气有 1 cm(0.01 m)的监测路径,要达到同样的光学长度,钢瓶气的浓度应为 $6000/0.01 = 600 \text{ L/m}^3$,相当于 $\varphi_{\text{SO}_2} = 60\%$ 。

对于在线分析仪,可用特殊的附加审查装置得到额外的审查信息。例如将多个通气管组合在一起,每个通气管按次序充满低浓度审查气体,就能获得多个审查值。

对单通道在线路径监测器进行有意义的钢瓶气审查很困难。因为光路中有烟气并被检测,通气管将在烟气值基础上得到一个附加值,当烟气浓度快速变化时,难以解释得到的测量结果。解决的方法是在发射器和检测器之间放置一根跨越烟道的管道,关闭管道并充满环境空气,就可获得零点基线值,此后仪器对审查气体的响应值会更加准确。然而其他的变化因素,如受污染的零气和由密封管

引起的光路不准直,也会影响仪器的响应。

在单通道装置上采用的另一项技术是挡住测量光束,用一个辅助光源发射一束光通过内部审查管。虽然这不能检查系统所有正常运行的零部件,但能检查检测器和主要的电气设备。

CEM 系统销售人员常认为在线路径分析仪不能满足有关要求,这种观点是错误的,因为配置有通气管的路径分析仪能用审查气体检查,得到对结果有意义的信息。

典型的钢瓶气体审查是用两种审查气体检测 CEM 系统:一种为量程值的 20% ~ 30%,另一种为量程值的 50% ~ 60%。用每种审查气体交替检测 CEM 系统 3 次,每次注入气体时都要有足够的时间至浓度读数稳定。对于综合仪器,至读数稳定可能需要几个测定周期。审查读数中不应包括工厂排放均值,审查时 CEM 系统操作人员应更换一个备用的数据采集系统。

钢瓶气体审查准确度的计算公式:

$$A = (c_m - c_a) / c_a \times 100 \%$$

式中: A ——CEM 分析器的钢瓶气体审查准确度, %;

c_m ——审查期间分析器响应值的平均值;

c_a ——审查气体的保证值。

如果 A 超过 $\pm 15\%$,则表示 CEM 系统失控。失控周期从审查结束时开始计。

为进一步获取系统有关数据,审查人员可能希望调整审查方法,州或地方质量保证指南中也可能要求用其他的审查方法。典型的变化有以下几点:

①除使用两种审查气体外还使用零气;②使用浓度与排放标准相一致的审查气体;③用稀释系统产生不同浓度的气体;④每种气体只用来检测系统两次;⑤在分析器的校准口,用审查气体检测分析器。

以上几点对查明 CEM 系统的故障特别有用。值得注意的是可能不需要钢瓶装零气,因为 NO_x 审查气体的读数可作为 SO_2 的零点读数。如果审查结果令人满意,则使用与污染物平均浓度相一致的审查气体更能增加对排放监测的信心。

在分析器的校准口(而不是在探头)检测分析器,是用于对照校准分析器的量程气体和审查气体的简易方法。如果分析器显示审查气体的读数与保证值相差较大,则表明量程气体已变质或标注值

不正确。如果从探头检查的结果不理想,那么在分析器上检测审查气体可能有助于发现并修理系统的故障。

在过去的 20 多年内,用于校准和审查连续排放监测器的钢瓶气体质量有了很大提高。20 世纪 70 年代初期,尽管生产者规定准确度为 2%~5%,但还是经常发现污染气体的浓度超过标注值的 10%,由此造成 CEM 系统监测结果不准确并常常导致系统性能检测的失败。由于在任何测量方法中都需要准确的标准物质,因此美国 EPA 逐步改进了钢瓶气体的质量。

大多数贮存在铝瓶或不锈钢瓶中的气体的最大使用期限为 18 个月,若 18 个月后还剩有大量的气体,则需对其重新检测,测定值与原保证值的误差必须在原保证值的 5% 之内。而用其他材料贮存的气体和一氧化氮-空气混合气体,其使用期限仅为 6 个月。

5.2 审查不透明度仪(浊度仪)的装置

用于检测双通道不透明度仪系统的审查装置(通称“审查夹具”)已得到发展,其基本组成为支撑校准滤光器和短程反射镜的槽,安装在支撑件上,夹具能与发射接收器相连。该装置和发射接收器基本构成了能够容纳审查校准滤光器的“微型不透明度仪”。

反射镜位于装置的尾部,在模拟零点反射器和烟道向后反射器之间。经检定合格的滤光器被放置在向后反射器和发射接收器最前端之间,用来检查一定不透明度范围内仪器的校准情况。装置还包括一个可变光栅,通过调节反射镜的反射率,使反射光与真实烟道零点一致。当然,“审查零点”不必与清洁烟道的零点完全相同,而是与仪器内部的“模拟零点”对比,以提供良好的质量控制检查。

在装置中,圆柱形夹具被安装在固定发射接收器窗的浇铸金属边缘上,向后反射器被安装在装置的尾部,这样的设计使审查人员能够放入不同的滤光器,以检查仪器的校准情况。

5.3 审查不透明度仪

安装夹具前,检查烟道出口相关值、故障指示器、内部零点和量程值,并保证不透明度仪的窗口清洁干净。审查实际性能比较简单,首先将审查夹具安装在发射接收器上,通过调节夹具上的光栅获得模拟零点值,该值应与由发射接收器零点反射镜确定的假设零点值相同;然后每 2 min 将一个滤光

器放入夹具中,共放入 3 个滤光器,记录不透明度仪对每个滤光器瞬时(没有平均)响应的稳定值,重复操作 5 次。校准误差的计算与用于确定不透明度仪性能技术条件中的校准误差的计算完全相同,如果每个滤光器的校准误差都小于 3%,则表明不透明度仪通过性能审查。

通过检查校准误差来审查的是不透明度仪的性能而不是绝对准确度。在不透明度监测中,涉及许多其他因素,如系统的准直和烟道截面零点的变化,性能审查程序能够指出可能影响不透明度监测的问题,其中大多数问题是可以纠正的,审查报告中应推荐纠正措施。

在不透明度仪系统的质量控制计划中,使用审查夹具检查校准误差是最好的质量控制程序之一,应每季度执行一次。

5.4 重复确认检测

正如以前在气体监测系统中所述,钢瓶气体审查不完全取决于监测系统。事实上,大多数 CEM 装置很容易达到 EPA 建立的用钢瓶气体审查的指标。大多数情况下,只是对审查气体和系统量程气体进行比较,对采样探头进行日常检查更是如此。

重复确认检测是最根本的审查技术,因为 CEM 系统的管理验收是建立在该种检测基础上的。在美国,通常要求对受控的排放源每年进行一次检测,特殊情况下,如对参与酸雨余量交易计划的排放源则要求每年进行两次确认检测。

对受控排放源的确认检测被称为相对准确度检测审查,其方法与 SO₂、NO_x 连续排放监测系统性能技术条件中的相对准确度检测方法完全相同。当相对准确度超过参比方法平均值的 20%,或大于排放标准值的 10%~20% (取决于排放标准值)时,则称 CEM 系统失控。如果 CEM 系统失控,则必须采取纠正措施并重新检测相对准确度,以确定系统已重新正常运行。

5.5 用简化的相对准确度方法检测

可通过减少相对准确度检测中的正常测试次数进行审查,如用 3 次测试取代参比方法中规定的 9 次。减少测试次数对数据统计结果可靠性的影响已有文献进行了详细探讨。减少测试次数可节省时间,但不一定能节省费用,因为涉及烟道检测或审查程序的大部分费用花销在出差、质量保证和汇报上,在现场节省几小时并不能节省大量的资金。

(下转第 46 页)

是传感器灵敏度不够或自然界下雪的不规则积聚造成的后果, 这种现象在大风的天气条件下或接近干扰气流的物体时更加明显。另一个影响因素可能是漏斗加热器在溶化所采集的雪的过程中产生的蒸汽, 而在冬季这种事情更加频繁。对于那些总量少于 20 mL 的样品, 用总汞来计算每周的汞沉淀率。

因为采集效率会发生变化, 所以在采样过程中选择了适度增加汞含量的办法。为了计算总汞的湿沉淀, 还可通过雨水来测量沉淀物厚度。在监测期间, 当不可能获得有关测量厚度的数据时, 就根据 MIC 采样器采集的样品数量和测量效率来估算。那些由于停电而中断采集的样品与占采样点总样品数 2% 的样品, 其测量厚度和平均含汞量, 就同种传感器而言, 可用来估算损失的沉淀值。

(上接第 43 页)

相对准确度审查与相对准确度检测审查不同, 前者没有置信系数。可通过将失控标准由相对准确度检测审查中的 20% 降低到 15%, 来承担置信系数所起的作用。

审查确认失控期间所获得的数据不能用于评估排放是否达标, 也不能计算在系统有效使用时间内。这些限制与超过校准漂移时的限制相同。对失控条件的规定见表 1。

表 1 失控条件的规定

| 名称 | 指标 | 说明 |
|-----------|--------------------------|---------------------------|
| 校准漂移 | > 2 × 技术条件规定的指标 | 连续 5 d |
| | > 4 × 技术条件规定的指标 | 任何一次检查 |
| 相对准确度检测审查 | > 20% 或 > 10% 的排放标准(取大者) | |
| | > 15% 的排放标准 | 排放标准在 86 ng/J-130 ng/J 之间 |
| | > 20% 的排放标准 | 排放标准低于 86 ng/J |
| 钢瓶气体审查 | > ±15% | |
| 相对准确度审查 | > ±15% 或 ±7.5% 的排放标准 | |

5.6 用便携式监测器检测

市面上有许多种便携式监测器, 其重量轻、便于携带, 应用电化学原理进行测试。其中氧分析仪能够用于在短时间内准确监测; 污染物气体分析仪虽然监测时间比较长(5 min~15 min), 并可能在

2.2 样品测定方法

按标准分析方法, 在 1 ng/L ~ 35 ng/L 范围内, 对沉淀和地表水中的汞含量进行了测定和比较, 得到了合理的结果。美国 EPA 官方的新(原子荧光)旧(原子吸收)两种分析方法都可用于测定周围地表水和雨(降)水中的总汞, 如果检测限接近(CVAA)或低于(CVAF)1 ng/L, 那么就可以取得令人满意的结果。

在 3 个不同的监测点, 使用两个并置但独立运行的采样器采集沉淀样, 并根据分析结果估算湿汞沉淀。表 1 中的数据表明通过比较是可以得出上述结论的。

编译自 Environ Sci Technol, 1999, 33, 3303-3312

本栏目责任编辑: 聂明浩 姚朝英

长的监测时间内发生数据漂移, 但它有助于发现分层, 解决 CEM 系统和手工检测方法测定结果间存在显著差别的问题。

5.7 用安装在机动车上的仪器检测

如今大多数商业烟道检测公司和有些公司的环境机构用安装在货车或拖车上的仪器对 CEM 系统的相对准确度进行检测和审查。机动车上的仪器通常与安装的 CEM 系统质量等同, 如果符合 EPA 6C 和 EPA 7E 自动参比方法的要求, 那么用这种仪器就能获得高质量的监测数据。

5.8 性能检测报告

数据评估报告中应有季度审查结果, 每季度将报告交给代理机构。数据评估报告至少应包括以下信息:

- (1) 污染源单位的名称和地址。
- (2) 监测器的认证和安装位置。
- (3) 制造商和每台监测器的型号。
- (4) 准确度的审查结果和确认系统恢复控制后准确度的审查结果。
- (5) 用参比方法审查样品的结果(如果进行了参比方法检测)

- (6) 确认系统失控时, 采取纠正措施的情况。

在 1988 年至 1989 年间对安装在蒸汽发电站的 SO₂ CEM 系统的相对准确度的检测审查表明, 96% 的审查数据在 20% 的控制限内, 这足以证明质量保证程序在维护 CEM 系统可靠性中的有效作用。

(续完)