

第八条的要求拟订最佳可得技术/最佳环境 实践指导意见草案的报告

监测

监测

汞排放监测

1 引言

排放监测是关键要素，使缔约方能够评价采用的措施的效果。因此，本章介绍缔约方可考虑采用的一般监测技术。此外，附件 D 所列点源类别特定排放监测技术在本指导意见相关各章里介绍。第八条没有列出排放监测的具体义务。但该条第六款规定，缔约方采取的措施得以随着时间的推移在减少排放方面取得合理的进展。第十一款还规定，每一缔约方均应（依照第二十一条）报告其实施控制并于可行时减少属于附件 D 所列来源类别的点源的汞及汞化合物排放的措施的有效性。

编写指导意见时借鉴了国家和区域两级的相关经验。其中援引了部分经验以供参考。参考此类信息不妨碍缔约方大会的自主权，也不妨碍一缔约方依照第八条规定所拥有的自主权。提及的任何费用均以编制本指导文件时所得信息为依据。请注意费用数额会随时间而变化。

2 概述

汞排放监测是总体推行最佳可得技术和最佳环境实践的关键内容，以控制汞排放入环境并维持所用减排技术运行高效率。汞排放监测应利用核定或接受的方法按照最佳惯例进行。要评价并确保某一设施使用的汞排放控制技术的有效性，就需要通过汞排放监测工作及时获得的具有代表性、可靠的数据。

所有相关来源的汞排放情况都应予以监测。虽然本导言里列出了各种技术，但可能特别适用于相关来源的监测技术和做法，本指导意见各章将予介绍。

2.1 进行汞排放监测的一般步骤

进行汞排放监测的第一步是确立性能基线，其方法是直接测量气流中的汞浓度，或利用间接衡量方式估计设施的排放情况。随后，按具体时间间隔（如每日、每周、每月）进行更多的测量，以确定在特定时间气体里的汞浓度或汞排放情况。下一步的监测是汇编和分析排放测量数据，观察排放趋势和运行性能。如果测量数据显示有值得关注的地方，例如一段时间里汞浓度增加或与厂房某些业务相关的汞排放达到峰值，那就应立即采取行动纠正设施内这一状况。

2.2 选择测量或监测方式的考量

选择测量或监测方式时，应首先考虑到预想的结果。在短时间内进行的定时短期测量，如每小时或每天测量，能为流程优化提供快速反馈。利用永久性安装的设备，以半持续性质进行长期测量，如数月或一年，对于排放清单报告可能是可取的。如果由于进料汞含量迅速变化等原因，汞排放很不稳定，一些国家目前正在进行的持续排放监测可用于控制流程。

此外，在选择适当监测方法和规划取样时，也需要考虑到与场地有关的特点。汞的状态可以是微粒汞、气态元素汞（ Hg^0 ）或电离气态 $\text{Hg}(\text{I})$ 或 $\text{Hg}(\text{II})$ 或这些形态的结合，这要取决于流程。采用类似流程的设施的分隔情况可能也彼此很不相同。对一些流程来说，可能需要分别测量汞的不同类别，以便帮助关于有效控制技术的决策，或进行风险评估。

采样点应方便采样，符合职业健康和安全要求，符合管控规定，并便于抽取具有代表性的样本。在理想的情况下，随后的采样活动应利用相同的采样点，这样便于比较结果。为了防止样本稀释，并防止出现虚假的低含量结果，不得让周边空气渗入采样点。确定采样点时，最好也考虑气体流速，以避免流速动荡的区段，因为这会影响样本的代表性。关于测量点设计安装的详细信息可查阅欧洲准则 EN 15259:2007，¹题为“固定来源排放量空气质量测量——对测量区段和场地以及对测量目标、计划和报告的要求”。该准则适用于持续和非持续的测量。

¹ 欧洲标准化委员会，“EN 15259:2007：固定来源排放量空气质量测量——对测量区段和场地以及对测量目标、计划和报告的要求”，2007年8月18日。
http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT:22623&cs=106F3444821A456A90F21590F3BFF8582。

为了提供有代表性的数据，确定采样的时间、长度和频率时，应考虑到各种参数，包括所用测量和监测方法、测量位置、设施运行条件、场地特有的流程变数以及显示遵守适用管控程序的要求。如果排放量变动很大，或排放由批量的流程产生，则应采用较长的取样时段，或收集更多的样本（例如从整批生产情况中获取样本），以提供可靠的平均测量数。此外，如果采样气流中的汞含量低，则可能需要在较长时段里进行监测，以提供方法检测限度之外的样本总量。定期复合采样，例如每半小时、12小时或24小时采样，也能提供比随机抓取采样更有代表性的结果。

汞排放在同一设施内不同时间或在流程类似的不同设施内可能差异很大，原因是进入流程的材料的汞含量不同。汞浓度在燃料、原材料或废物等其他进料中可能迅速变化。在排放量测量程序中，流程进料的汞含量也应予以记录，以便协助质量保证。采样时，必须尽可能注意确保流程运作的条件具有代表性，输入的气流里的汞浓度为正常输入的浓度，散逸性排放尽可能减少。如果运行条件不是典型的，那么用采样数据来推断的结果就可能有一定的误差。

在整个采样过程中，运行条件应予记录。特定参数，如烟道气容积流速、气体温度、气体中水蒸气含量、气体导管内的静压强和空气压力，²应予准确记录，这样才能将测量出来的汞浓度转换为标准参考条件（0 °C, 1 atm, 测量数据或参考氧含量，气体为干燥性质）。要确定一段时间来排放的汞的数量，可用烟道气流速乘以排出气体内的汞浓度，公式如下：

例如：

$$E_{\text{Hg}} = C_{\text{Hg}} \times F \times T$$

其中：

E_{Hg} = 每年汞排放量 (毫克/年)

C_{Hg} = 气流中汞浓度 (毫克/立方米)

F = 气流容积流速 (立方米/小时)

T = 每年运行时间 (小时/年)

多数直接排放监测方法都依赖在诸如烟囱等某一点源的采样。对于扩散排放，包括逸散性的排放，通常不予测量，测量散逸性排放的现有方法的测量结果往往很不确定。因此，应该注意到，在点源监测排放量的结果不一定都能提供关于一设施内汞排放总量的完整数据。

监测方法的选择应以各种标准为依据，例如场地特点、流程特点、测量的确定性、费用考量、管控要求和维护要求。为了能比较设施在一段时间内的汞排放情况，应在今后几年里采用一致的采样方法。

2.3 直接测量方法

直接测量方法通常被认为是监测汞排放的最可靠的方法。利用妥当，用这种方法能提供具有代表性、可靠的数据，有助于对设施的实际汞排放情况进行更为精确的测量。

² EU IPPCB, NFM BREF 草案，2013年2月，第67页。

2.3.1 短期测量

2.3.1.1 吸收瓶采样

从固定来源对汞排放进行吸收瓶采样是用等速采样系统从烟囱或管道等排出口手工收集废气样本，由此方式取得的气流样本的流速与主流的速度是一样的。等速采样反映气体流速的变化以及气体中一些微粒含量。但在这种方法不适合于微粒含量很高的气体。

这种方法需要使用复杂的取样器，将气流中的汞回收到一种溶液中，然后送化验室分析。这一方法虽然能准确测量汞浓度，但在采样期间需要持续有人操作。这个方法的一个优点是能回收气态汞和转变为微粒的汞。由于程序的复杂性，对来源的测量往往仅定期进行（如一年一二次）。各设施一般都聘有专门的来源测试顾问，负责进行取样和分析。

用探针和采样喷嘴插入排出的气流，抽取设定时间内具有代表性的样本。由于吸收瓶采样通常一年至多仅几次，采样应该在流程运行稳定时进行，以便能抽取运行年度内的数据。在采样之前、期间及之后均应记录运行条件。在美国，一般做法是进行三次吸收瓶采样，每次为时数小时，在正常运行条件下进行，用来为最终浓度计算平均值。仔细的吸收瓶采样准备及溶液的后期处理对于吸收瓶方法的成功十分关键。测量误差经常与溶液里汞的流失有关。因此，避免样本流失十分重要，因为这将导致测试结果数值过低，造成误解。

由于这不是连续排放监测方法，所获结果无法提供关于非常规情况下汞排放的数据，如生产重大波动、流程起始、关闭或遇到扰乱的情况。应该注意到，在这些情况下汞排放量可能大大高于或低于正常运行情况下的水平。

但即使在正常稳定状态的条件下，如果燃料或进料中汞含量在短期内波动，汞排放量也可能变动很大。特别是对废物焚烧和利用燃料渣的水泥设施来说，进入系统或设施的汞含量可能无法预测。同样，在有色金属业，熔炉进料里的汞可能随冶炼的精矿的情况而迅速变化。在这种情况下，靠非连续性的吸收瓶采样，可能无法获取推算较长时段数值（如年平均值）的具有代表性的数据。因此，提高采样频率（例如多年里每年三次）可帮助更好地了解实际来源的长期排放量。

为了投资效益最大化，汞排放来源测试应在更广泛地对诸如氧化氮、二氧化硫、挥发性有机化合物等微粒物质空气污染物采样时进行。在进行这些广泛的采样活动时补充进行汞测试，会增加设施的运行成本。实际费用将取决于各种因素，如采样方法、采样频率、支持服务、分析方法和场地准备。

现有参考方法：

- 方法 EN 13211:2001/AC: 2005——空气质量——固定来源排放——确定总汞浓度的手工方法³

这是欧洲测量总汞的参考方法。该方法适用于废气内总汞浓度范围为 0.001 至 0.5 mg/m³ 之间的情况。该程序靠手工确定总汞浓度，利用高锰酸钾或重铬酸钾水溶液对蒸气阶段的汞进行采样，结合使用滤纸收集粘附于微粒的汞。采样时间应在 30 分钟至两小时之间。

- 美国环保署方法 29——固定来源金属排放⁴

用这个方法时，排放的微粒被等速收集到探针和加热的滤器上，排放的气体随后收集到过氧化氢酸水溶液里（用来分析包括汞在内所有金属的含量），并收集到高锰酸钾酸水溶液里（仅用来分析汞含量）。采集到的样本经过拆分，适当的片段以冷蒸气原子吸收光谱法（也称为 CVAAS 法）进行汞含量分析，并以电感耦合等离子体质谱法（也称为 ICP-MS 法）分析其他金属含量。这个方法适合于测量大约为 0.2 至 100 µg/m³ 之间的汞浓度。该方法因可用来收集过氧化氢溶液里氧化汞，因此适合于确定汞形态。

- 美国环保署 SW-846 方法 0060——烟囱排放金属的确定⁵

这个方法用来确定危险废物焚烧炉和类似燃烧过程中烟囱排放的金属浓度。使用这个方法时，通过探针和过滤系统，从烟道气里等速抽取样本。排放的微粒收集于探针和加热的滤器，排放的气体收集于一批经冷却的吸收瓶里。两个吸收瓶是空的，两个装有与稀释过氧化氢混合的稀释硝酸水溶液，另两个装有酸性高锰酸钾溶液，最后一个吸收瓶装干燥剂。

获得的样本经过拆分，适当的片段以 CVAAS 法分析汞含量。剩余片段用电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES 法）、火焰原子吸收光谱法（FLAA 法）或 ICP-MS 法分析其他金属含量。

- 方法 ASTM D6784- 02（2008 年重新核定）——固定燃煤来源产生的烟道气里元素汞、氧化汞、微粒汞和总汞标准测试方法（安大略水利法）⁶

使用该方法时，通过探针和过滤系统，从烟道气里等速抽取样本，温度保持在 120 摄氏度或烟道气的温度（取二者较高的），然后放入冰镇的一批吸收瓶。附在微粒上的汞收集于采样器前端。氧化汞收集于装有冷却的氯化钾水溶液的吸收瓶里。元素汞在随后的吸收瓶里收集（一个吸收瓶装冷却的过氧化氢酸性水溶液，三个吸收瓶装冷却的高锰酸钾水溶液）。

³ 欧洲标准化委员会，“方法 EN 13211:2001/AC: 2005——空气质量——固定来源排放——确定总汞浓度的手工方法”，2005 年 2 月 15 日。

http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:25042,6245&cs=19B884B499893080A731C45504F6F2FB2。

⁴ 美国环保署，“方法 29——固定来源金属排放”。

<http://www.epa.gov/ttn/emc/methods/method29.html>。

⁵ 美国环保署，“方法 0060——烟囱排放金属的确定”。

<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/0060.pdf>。

⁶ 美国测试与材料学会（ASTM），“方法 ASTM D6784- 02（2008 年重新核定）——固定燃煤来源产生的烟道气里元素汞、氧化汞、微粒汞和总汞标准测试方法（安大略水利法）”，2008 年。

<http://www.astm.org/Standards/D6784.htm>。

获得的样本经过拆分，以 CVAAS 法或冷蒸气原子荧光光谱法（CVAFS 法）分析汞含量。该方法适用于确定固定燃煤来源排放的浓度在约 0.2 至 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间的元素汞、氧化汞、转变为微粒的汞和总汞含量。

- JIS K0222（第四条第一款）——确定烟囱气体汞含量的方法（湿吸收和冷蒸气原子吸收法）⁷

此参考方法来自日本，用以测量样本气体里气态总汞含量。使用此方法时，气态汞被收集在高锰酸钾酸性水溶液里（非限制性等速采样法）。按照参考方法 JIS Z8808:2013⁸（烟道气烟尘浓度测量法），用滤器等速收集烟囱气体里包含粘附于微粒的汞的粉尘。获得的样本经过拆分，适当的片段以冷蒸气原子吸收光谱法分析汞含量。

2.3.1.2 吸附收集采样

吸附收集法类似于吸收瓶法，用于在采样期内测量平均汞浓度。而且，吸附收集法获取样本里的汞可予更加稳定地保留，采样方法也更加简单，在较长期间取样时无需专人操作。

吸附收集法用以测量微粒物质浓度低的点源排放汞含量。样本一般在启用微粒控制装置后在某一位置获取。

通常使用插入气流的探头同时抽取双重样本。探头内有吸附收集器，用来收集气体里的汞。所用吸附材料主要是卤代碳。标准吸附收集器用以测量气态汞，但由于采样方法操作的关系，包含汞的微粒也会被吸入吸附收集器。这些微粒经过分析，测量出的含量加到碳床上的含量，得出汞的总值。但凭吸附收集法不能等速收集微粒，因此用此法测量附在微粒上的汞是不准确的。尽管如此，由于相关设施应该运行微粒物质高效控制装置，气流里附在微粒上的汞的数量应该极低。

在采样期结束时，吸附收集器用手工更替，对用过的收集器的汞含量进行分析。如果吸附管分析的结果在特定范围内是一致的，那么取两次结果的平均数为最后数值。汞含量分析方法包括传统的湿化学法或小型热脱附系统，用这些方法能立即得出结果。这个方法的一个明显的优点是培训采样操作人员很简便。另一个优点是，当测试人员还在现场时，热脱附分析结果就可得知。这对于不同条件下的工程测试很有用，对于汞监测相对精度测试检验也很有用。

吸附收集法用以测量各种不同浓度的汞时敏感度强，准确率高。然而，有必要知道预计烟道气里的最低和最高浓度，以便选择恰当的吸附收集器和采样时间。例如，如果浓度过高或采样时间过长，吸附收集器吸收汞的容量会被超过。这会造成低报实际汞浓度的情况。另一方面，如果烟道气汞浓度很低，采样时间又短，那么收集器里获取的汞数量过少，会对收集器分析准确度带来不利影响。

现有参考方法：

⁷ 日本标准协会，“JIS K0222：1997：确定烟囱气体汞含量的方法”，1997年8月20日。

⁸ 日本标准协会，“JIS Z8808:2013：烟道气烟尘浓度测量法”，2013年8月20日。

- 美国环保署方法 30B——利用碳吸附收集器确定燃煤燃烧源气态汞排放量⁹

此程序利用吸附收集法取样以及抽取或热分析技术测量燃煤燃烧源气态汞排放量。此法仅在微粒含量相对较低的条件下使用（如启用所有污染控制装置之后）。方法 30B 是一种参考方法，用于对燃煤锅炉安装的气态汞排放连续监测系统和吸附收集监测系统进行相对精度测试检验（RATA）。这个方法对这类锅炉汞排放测试也是合适的。如果粘附于微粒的汞的数量很多，汞的采样应使用等速采样法。

- JIS K0222（第四条第二款）——烟囱气体汞含量确定法（金汞齐和冷蒸气原子吸收法）¹⁰

此参考方法来自日本，利用含金的吸附剂，测量烟囱气体里气态元素汞（ Hg^0 ）含量。样本经水洗后，样本里的气态氧化汞（ Hg^{2+} ）被去除，样本气体里气态汞以金汞齐形式被吸附剂捕捉。吸附剂加热后，用冷蒸气原子吸收法对变成蒸气的汞进行测量。

2.3.1.3 仪器测试

仪器测试可用于短期测量气体里的气态汞浓度。用这个方法，连续抽取气体样本，输入机动的分析仪，用分析仪测量元素汞和氧化汞（ Hg^0 和 Hg^{2+} ）含量，两者测量可分别或同时进行。

机动分析仪使用的测量法类似于连续排放监测所用的方法（见下文第 2.4 节）。

- 美国环保署方法 30A——确定固定来源排放气态汞总量（仪器分析程序）¹¹

方法 30A 是利用仪器分析法测量固定来源排放气态汞总量的一个程序。此法对排放测试以及在燃煤来源对汞连续排放监测系统和吸附收集监测系统进行相对精度测试检验（RATA）是合适的。质量保证与质量控制要求也包括在内。

2.3.2 长期测量

2.3.2.1 吸附收集监测系统

吸附收集监测系统用以监测微粒物质浓度低的点源汞排放情况。这些系统长期安装于合适的采样点，利用吸附收集器提供具有一致性、代表性的样本。与用于短时间内短期测量的吸附收集器不同，吸附收集监测系统在设定时段内连续运作，设定时段可在 20 小时至 168 小时之间，¹²或对于汞浓度低的样本，连续运作时间甚至长达 14 天。与其他抽取方法一样，采样点应仔细选择，才能获取具有代表性的有用数据。

⁹ 美国环保署方法 30B，<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/Meth30B.pdf>。

¹⁰ 日本标准协会，“JIS K0222；1997；烟囱气体汞含量确定法”，1997 年 8 月 20 日。

¹¹ 美国环保署方法 30A，<http://www.epa.gov/ttnemc01/promgate/Meth30A.pdf>。

¹² 美国环保署性能规格 12B，第 13 页。<http://www.epa.gov/ttn/emc/perfspec.html>。

安装吸附收集监测系统的费用估计约为 150 000 美元。根据美国 2010 年的数据，燃煤电厂吸附收集监测系统年运行费为 26 000 美元至 36 000 美元，年劳力成本为 21 000 美元至 36 000 美元。¹³

现有参考方法：

- 美国环保署 PS-12b（性能规格 12b）——利用吸附收集监测系统监测固定来源排放气态汞总量的规格和测试程序¹⁴

此性能规格用于确立监测固定来源烟道气流排放气态汞总量的吸附收集监测系统的性能基准，并用于评估监测系统是否可予接受。这一方法适用于长期测量汞含量，采样期可长达 14 天，以便监测汞排放量低的情况。

2.4 连续测量

2.4.1 连续排放监测系统（CEMS）

连续排放监测系统（CEMS）用于长期监测点源排放气体的情况。此监测方法不测量微粒汞含量。此法为自动方法，利用插入气流的探头，连续或固定间隔抽取具有代表性的样本。因此，CEMS 对于不间断监测汞排放是有用的。汞排在短间隔时间内可能会变动，因为原材料、燃料或反应物里的汞浓度不断变化。例如，CEMS 在废料作为燃料共同燃烧期间是有用的，因为废物里的汞含量迅速变化。由于监管当局对监测和报告作了规定，美国和欧洲联盟在过去 10 年里在某些来源使用这一方法的情况不断增加。安装和运行费用与其他方法相比可能偏高，但 CEMS 提供的数据量最大，能在各种类型的操作和流程波动中产生实时信息。

采样点的位置应仔细选择，以便获取具有代表性的有用数据。在拥有多处可能排放汞的排泄口的复杂设施里，在每一排泄口都安装 CEMS 的费用可能很高。根据美国 2010 年的数据，在一个燃煤发电厂安装监测汞排放情况的新的 CEMS 的一般费用约为 500 000 美元，其中 200 000 美元为系统的费用，包括启动费、培训费、系统校准费，200 000 美元至 300 000 美元为新系统场地准备费用，¹⁵新系统不需每日校准，费用可低得多。最近从欧洲联盟一个汞测量设备提供商获得的信息显示，费用约为 150 000 欧元（170 000 美元），包括系统本身费用、必要的基础设施和安装费用、服务、校准及核证费用。¹⁶

如果某设施拥有多个烟囱，而且利用 CEMS 在技术上和经济上可行，并能提供有用信息，那么 CEMS 应设在设施内排放大量或最大部分汞的排泄口。虽然在这种情况下 CEMS 不能提供所有排气口的信息，但所得数据十分有用，可实时显示流程性能趋势及汞控制效率。

¹³ Amar, P., C. Senior, R. Afonso and J. Staudt (2010). NESCAUM Report “Technologies for Control and Measurement of Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants in the United States: A 2010 Status Report”, July 2010, pp. 2–22. <http://www.nescaum.org/activities/major-reports>.

¹⁴ 美国环保署性能规格 12B. <http://www.epa.gov/ttn/emc/perfspec.html>.

¹⁵ Amar, P., C. Senior, R. Afonso and J. Staudt (2010). NESCAUM Report “Technologies for Control and Measurement of Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants in the United States: A 2010 Status Report.”, July 2010, pp. 2–7. <http://www.nescaum.org/activities/major-reports>.

¹⁶ Gerter, F., and A.G. Sick, Germany, personal communication. September 2015.

就监测汞排放的 CEMS 而言，抽取的样本经过滤，去除微粒物质后，将气态样本输入汞分析仪。CEMS 的分析一般在稳定温度控制下进行，以避免仪器误差，使结果出现偏差。应该注意到，这种分析仪只能检测气态汞（ Hg^0 和 Hg^{2+} ），样本里粘附于微粒的汞将由滤器捕捉。但由于有关设施应装配微粒物质高效控制装置，最后烟囱排放的微粒物质浓度应该很低，因此最后气流里粘附于微粒的汞应该极少。CEMS 可用于干烟道气或浸水烟道气（例如使用湿式净化器后）的采样。不过，用于监测浸水烟道气的 CEMS 需要特别安装的过滤探针，以避免水凝结造成阻塞。应该注意到，一些 CEMS 也会受气流里的其他物质的干涉。

监测汞排放的 CEMS 利用冷蒸气原子吸附（CVAA）或冷蒸气原子荧光（CVAF）直接测量元素汞（ Hg^0 ）气体。因此，在测量前，样本气体里的气态氧化汞（ Hg^{2+} ）必须还原为 Hg^0 。这一过程通称为样本气体转换。样本气体通过高温热还原池或通过装有氯化锡等还原化学品的吸收瓶，即发生还原反应。

CEMS 可用于连续提供汞排放数据，或在设定时段里，如每半小时或每小时，提供汞排放数据。通过 CEMS 获取的数据尤其还可通过反馈回路连续转送给流程控制系统，以显示流程控制的实时运行趋势，并协助维持最高运行效率。

CEMS 必须正确校准，以确保数据准确。校准的方法是从同一采样点同时获取多个样本，对读数加以比较，随后再用排放来源相关人工测试方法进行分析。一些测气校准标准可能是存在的，那样就可直接用来校准仪器。此外应根据相关权威规格或生产商的规格，定期进行维护和质量控制，以尽量减少数据漂移。

现有参考方法：

- 美国环保署 PS-12a（性能规格 12a）——固定来源气态汞总量连续排放监测系统规格和测试程序¹⁷

此性能规格用于评价在固定来源安装的测量气态汞总量的 CEMS 是否过关，评价在系统安装时或安装后以及在按照监管部门规定的任何时候进行。CEMS 测量气态汞的总浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，无论形态为何，并记录标准条件下的结果，可用于干式或湿式两种情况。用此方法不能测量粘附于微粒物质的汞。

- EN 14884:2005——空气质量——固定来源排放——总汞的确定：自动测量系统¹⁸

此欧洲标准描述与确定烟道气里的总汞的 CEMS 有关的质量保证程序，以满足各项规章、国家法律或其他规定具体说明的对测量数值不确定性的

¹⁷ 美国环保署性能规格 12A。 <http://www.epa.gov/ttn/emc/perfspec.html>。

¹⁸ 欧洲标准化委员会，“EN 14884:2005：空气质量——固定来源排放——总汞的确定：自动测量系统”，2005年11月28日。
http://standards.cen.eu/dyn/www/?p=204:110:0:::FSP_PROJECT:22225&cs=1D527AD08718E6354287EA554A53ADF26。

要求。这一标准与 CEMS 质量保证的一般标准（EN 14181:2014——固定来源排放——自动测量系统的质量保证¹⁹）是一致的。

标准 EN 14181:2014 在 CEMS 通过合适性测试（EN15267 中界定的 QAL1²⁰）后使用，显示系统在实地安装前适合用于预期使用目的。EN14181:2014 描述确保 CEMS 能满足欧洲联盟或国家法律具体说明的对测量数值的不确定性要求所需的质量保证程序。

- 方法 EN 13211:2001/AC: 2005——空气质量——固定来源排放——手工确定总汞浓度的方法²¹

这一欧洲标准具体说明确定导管或烟囱排出的废气里汞质量浓度的手工参考方法。这是比较测量的参考方法，用于校准测量汞含量的 CEMS。此方法先前列于关于吸收瓶采样的第 1.1.2.1.1 节。

- JIS K0222（第四条第三款）——烟囱气体的汞确定法（连续监测法）²²

这个产生于日本的参考方法利用冷蒸气原子吸收光谱法来直接连续测量固定来源的气态总汞。使用此方法时，样本气体中的气态氧化汞（ Hg^{2+} ）用氯化锡还原为元素汞（ Hg^0 ）。

2.5 间接测量方法

下文所述的间接测量方法有助于估计某一流程或设施的汞排放情况。一般而言，对于监测汞排放来说，通常据认为，多数间接测量方法没有直接测量方法那样可靠，那样精确。与直接测量方法不同，用间接测量方法不能提供关于烟囱气体里汞浓度或总排放率。与多数间接测量方法相比，上文所述的直接测量方法如果按照适当测试程序运用，将能提供更具有代表性的汞排放数据。尽管如此，这些非测量性的工程方法还是很有用，可作为监测总体流程性能和估计减汞效率的调查和筛检工具。为报告的需要，如果没有直接测量方法，或这类方法不适用，那么间接测量方法可用于一般估计设施层面的排放量。

2.5.1 质量平衡

求质量平衡，是对一系统（例如设施、流程或设备组件）运用质量守恒定律。在这样的系统里，含在进料、添加剂或燃料中的汞进入流程后都必须通过产品、副产品、废物或排放和释放而出来。因此，汞排放和释放从

¹⁹ 欧洲标准委员会，“EN 14181:2014——固定来源排放——自动测量系统的质量保证”，2014年10月11日。
http://standards.cen.eu/dyn/www/?p=204:110:0:::FSP_PROJECT:33416&cs=1D563C09742AECEB59945D4E1D645A5DCB.

²⁰ EN15267-1 空气质量——自动测量系统核证——第1部分：总则，EN15267-2：空气质量——自动测量系统核证——第2部分：AMS 制造商质量管理体系和制造过程核证后监督，EN15267-3：空气质量——自动测量系统核证——第3部分：固定来源排放监测自动测量系统性能标准和测试程序。

²¹ 欧洲标准委员会，“EN 13211:2001/AC: 2005：空气质量——固定来源排放——手工确定总汞浓度的方法”，2005年2月15日。
http://standards.cen.eu/dyn/www/?p=204:110:0:::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:25042,6245&cs=19B884B499893080A731C45504F6F2FB2.

²² 日本标准协会，“JIS K0222；1997；烟囱气体的汞确定法”，1997年8月20日。

投入、产出、积累和消耗的差异中可予确定。质量平衡的一般方程式是：

23

$$M_{in} = M_{out} + M_{accumulated/depleted}$$

其中：

M_{in} = 含在进料、燃料、添加剂等中进入设施的汞的质量

M_{out} = 经产品、副产品、废物或排放和释放离开设施的汞的质量

$$(M_{out} = M_{product} + M_{by-product} + M_{waste} + M_{emissions} + M_{releases})$$

$M_{accumulated/depleted}$ = 设施内积累或消耗的汞的质量

如要利用质量平衡计算一系统内的汞排放量，就应在特定期间跟踪记录所有其他分流（如产品、副产品、废水、淤泥）的汞浓度和质量流率。汞质量数据的计算，用分流质量流率和时间（如一年）乘以汞浓度。如果缔约方也希望估计非点源的排放情况，利用质量平衡法的一个优点是，可用来估计点源和扩散源的汞排放（包括逸散性排放）。

如果一系统有多个排放来源，且从出口烟囱或导管获取的数据有限，则用质量平衡法可提供关于长时间内（如一年内）汞流动的具有代表性的有用信息。如果流程内在一段时间里排放量波动很大，整整一年的质量平衡结果可提供比定时（如年度烟囱测试）直接测量更具有代表性的排放数据。例如，欧洲联盟的水泥设施原来用直接测量方法，但烟囱排放量测量的不确定性很高，于是针对不确定的读数采取了对策。对这些设施来说，与直接测量法比较，采用质量平衡法，已减少了估计汞排放量的相对不确定性。

然而，如果燃料或进料变动大，则要对汞含量作出精确、有代表性的测量是很难的。此外，如果内部的汞负荷在流程中回收再用（如含在库存物、中间产品、淤泥中），应考虑到这些分流里的汞。如果流程复杂，有多个投入产出流，或数据是估计的，则可能很难对质量平衡给出确定的数值。

2.5.2 预测性排放监测系统（PEMS）

预测性排放监测系统（PEMS），又称参数监测，通过连续监测代理参数、排放因素和来源测试，在流程运行参数与汞排放率之间确立关联性。这个方法对于实时显示汞控制效率是有用的。采用此法时，不需不断实际进行汞采样。在现代设施里，诸如燃料使用、熔炉温度、气压、流率等参数一般利用流程控制系统可予以连续监测，以确保运行效率。虽然这些指标可作为有用的起点，但相关参数及其与汞排放率的关联点的选择很可能对流程或设施来说是独特的。

在某些类型的流程中，进料、燃料和其他投入流中的汞含量变动极小，这样 PEMS 可作为有用的手段，显示汞排放的趋势。例如，美国工业用金行业一些设施监测其氯化汞净化器的运行效率，跟踪了解净化器的入口溶液压力、入口气体温度和净化器排出的溶液里的氯化汞浓度。

²³ Environment Canada, "Guide for Reporting to the National Pollutant Release Inventory (NPRI) 2012 and 2013, Canadian Environmental Protection Act, 1999 (CEPA 1999)", 2013, p. 18.
<https://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp?lang=En&n=28C24172-1>.

然而，如果在短时间内燃料或进料里汞含量变化很大，则 PEMS 可能不是监测应用流程里汞排放量的可靠方法。例如，在用燃料渣的废物焚烧和水泥设施里，进入系统或设施的汞含量一般无法预测。在燃煤电厂，汞排放量因煤里的汞含量变化而变化。同样，在有色金属业，熔炉进料里的汞随冶炼的精矿的情况而迅速变化。此外，许多流程里的汞排放量会因温度波动和汞形态变化而变化。因此，在代理参数与汞排放量之间确立关联不一定能得出具有代表性的结果。如果考虑采用 PEMS，则首先应进行透彻的分析，确定具体情况下此方法的不确定性，同时应定期与某一参考测试方法做比较。如果能收集有充分、全面的综合参考数据，为订立 PEMS 算式打下扎实的基础，那么 PEMS 的数据质量可望得到改善。

2.5.3 排放因素

虽然排放因素的使用本身不是一种监测方法，但这一工程方法可用于对某一系统或设施的汞排放量作出有用的一般估计。

排放因素用于估计某一来源的排放量，其依据是相关活动的一般排放量。就汞而言，排放因素可表示为排放的汞的质量除以：消耗的投入材料的质量或体积，或产生的产出材料的质量或体积。

各场地特定的排放因素由各设施根据实际排放测试数据和来源活动信息编制，应该能提供比公布的通用排放因素更准确的估计数。各场地特定的排放因素的订立，将需要在正常运行期间进行测试，以便能以更具有代表性的方式反映特定流程或设施的平均汞排放量。如果有场地特定的测量数据可用，以这些测出的数值为基础计算比利用公布的通用因素更为可取。

如果没有场地特定的排放因素，公布的通用因素可用来提供粗略排放估计。整体流程或特定汞控制装置可能有已公布的排放因素。但应该注意到，利用这种通用排放因素作出的排放估计的不确定性很高。

尽管如此，如果流程内燃料或进料的汞含量有变动，则排放因素可能无法提供可靠的汞排放量估计数。例如，在废物焚烧或利用燃料渣的水泥生产流程内，燃料里汞含量可能在短期内有很大变动。

利用排放因素估计汞排放量的一般公式如下：

$$E_{\text{Hg}} = BQ \times CEF_{\text{Hg}} \quad \text{或}$$

$$E_{\text{Hg}} = BQ \times EF_{\text{Hg}} \times (100 - CE_{\text{Hg}})/100$$

其中：

E_{Hg} = 汞排放量（千克或其他质量单位）

BQ = 活动率或基本量（基本量单位）

CEF_{Hg} = 受控汞排放因素（kg/BQ）[取决于安装的排放控制装置]

EF_{Hg} = 无控制的汞排放因素（kg/BQ）

CE_{Hg} = 汞排放控制总体效率（百分数）

2.5.4 工程估计

对汞排放量作一般估计，也可利用工程原则、相关化学和物理程序的知识、相关化学和物理定律的应用以及对特定场地特征的了解。

例如，燃料使用的年汞排放量可估计如下：

$$E_{\text{Hg}} = Q_{\text{F}} \times \% \text{Hg} \times T$$

其中：

E_{Hg} = 年汞排放量 (kg/y)

Q_{F} = 燃料使用率 (kg/h)

$\% \text{Hg}$ = 燃料里汞的百分比，汞以重量计

T = 运行时间 (h/y)

工程估计只能被视为是一种具有高度不确定性的快速一般近似推算。为了提高精确度，工程估计的结果应与直接测量得到的结果作定期比较。如果有场地特定的信息，这些信息应更加有用，更有助于了解实际来源排放率。工程估计是在没有排放数据或没有排放因素的情况下才考虑使用的。

2.5.5 排放量报告

排放量报告是在设施层面排放监测周期工作的一项关键内容。

在必须显示遵守法律或监管措施的情况的地方，运营者一般有责任向主管当局报告监测结果。此外，设施一级的数据是国家排放清单的基本组成部分，国家排放清单用自下而上的方式汇编。即使在没有明示要求报告排放情况的地方，自愿与相关当局和公众分享数据也是一种最佳做法。

排放量报告工作涉及按照目标受众的需要，以有效的方式总结和列示监测结果和相关信息，如质量保证和质量控制方法。报告应该明确、具有透明度、精确。结果应以有用、信息清楚的格式列示。

汞排放量应以下列方式中的一种或多种表示：排出气体里的汞浓度、生产每一产品排放的汞的质量（排放因素）、特定时段（如每天或每年）内排放的汞的质量。

关于采样、分析和结果的质量考量应在报告中讨论。此外，提供测量结果时应注意便于使汞排放量与流程运行参数相联系。

所用方法应予清楚说明（例如采样和分析所用的标准），数据收集的条件也应予清楚说明，例如流程条件、采样过程中的生产率、生产流程或减排系统中进行采样时发生的情况或故障、投入材料的变动等。