

ICS XX.XXX
XXXX
XXXXX

DB31

上海市地方标准

DB31/ 387—2017

代替 DB31/ 387—2014

锅炉大气污染物排放标准

Emission standard of air pollutants for boilers

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX发布

XXXX-XX-XX实施

上海市环境保护局 发布
上海市质量技术监督局

目 次

前言	I
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 大气污染物排放控制要求	2
5 大气污染物监测要求	4
6 实施与监督	5
附录 A 固定源烟气中气态总汞的采样 吸附管法	6
附录 B 固体及液体中的汞的测定 热分解齐化原子吸收光度法	20

前言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》和《上海市环境保护条例》，加强对锅炉大气污染物的排放控制，促进行业技术进步和可持续发展，改善环境质量，保障人体健康，结合上海市的实际情况，制定本标准。

本标准规定了锅炉大气污染物排放限值、监测和监控等要求。

本标准2007年首次发布，2014年第一次修订，本次为第二次修订。

本标准与DB31/387-2014相比，主要变化如下：

——提高了各项污染物排放控制要求；

本标准是锅炉大气污染物排放控制的基本要求。污染源排放应控制的污染物项目按照批复的环境影响评价文件或排污许可证执行。环境影响评价文件或排污许可证要求严于本标准时，按照批复的环境影响评价文件或颁发的排污许可证执行。

本标准由上海市环境保护局组织修订。

本标准主要起草单位：上海市环境监测中心，上海市环境科学研究院，上海市能效中心，江苏双良锅炉有限公司，上海工业锅炉研究所。

本标准主要起草人：裴冰，胡馨遥，孙毅，黄成，魏玉剑，陆建旻，林欣，刘娟。

本标准由上海市人民政府 20xx 年 xx 月 xx 日批准。

本标准自 20xx 年 xx 月 xx 日实施。

本标准由上海市环境保护局负责解释。

锅炉大气污染物排放标准

1 适用范围

本标准规定了锅炉大气污染物排放控制要求，监测以及标准的实施与监督等内容。

本标准适用于上海市范围内锅炉大气污染物的排放管理，以及新建、改建、扩建项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的大气污染物排放管理。

本标准适用于以燃煤、燃油、燃气、生物质成型燃料等为燃料的单台出力 65t/h 以下的蒸汽锅炉、各种容量的热水锅炉及有机热载体锅炉；各种容量的层燃炉、抛煤机炉。

使用型煤、石油焦、油页岩、煤矸石、水煤浆、重油、渣油等燃料的锅炉，参照本标准中燃煤锅炉的污染物排放控制要求执行；使用轻柴油等其他液体燃料的锅炉，参照本标准中燃油锅炉的污染物排放控制要求执行；使用高炉煤气、焦炉煤气、醇醚燃料（如甲醇、乙醇、二甲醚等）及其他气体燃料的锅炉，参照本标准中燃气锅炉的污染物排放控制要求执行。

有机热载体锅炉应按照相应燃料类型确定适用标准。

本标准不适用于以生活垃圾、危险废物及其他非危险废物为燃料的锅炉。

本标准适用于法律允许的污染物排放行为。新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国环境影响评价法》、《上海市环境保护条例》、《上海市大气污染防治条例》等法律、法规、规章的相关规定执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB5468	锅炉烟尘测试方法
GB13271	锅炉大气污染物排放标准
GB/T 16157	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
HJ/T 42	固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法
HJ/T 43	固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法
HJ/T 44	固定污染源排气中一氧化碳的测定 非色散红外吸收法
HJ/T 56	固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法
HJ/T 57	固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法
HJ/T 75	固定污染源烟气排放连续监测技术规范（试行）
HJ/T 76	固定污染源排放烟气连续监测系统技术要求及检测方法（试行）
HJ/T 373	固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范
HJ/T 398	固定污染源排放 烟气黑度的测定 林格曼烟气黑度图法
HJ 543	固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法（暂行）
HJ 629	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
HJ 692	固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法
HJ 693	固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法
	《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令 第 28 号）

《环境监测管理办法》（国家环境保护总局令 第 39 号）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 锅炉 boiler

指利用燃料燃烧释放的热能或其他来源的热能，将水或其他工质（如有机热载体等）加热到一定温度和压力的换热设备，用于工业生产和/或民用。锅炉的额定出力（产热量）一般以两种单位来表示，即热功率和蒸发量。热功率的单位为 MW（兆瓦），蒸发量的单位为 t/h（吨/时）。其换算关系为 0.7MW 相当于 1t/h。

3.2 标准状态 standard condition

指温度在 273K，压力在 101325Pa 时的气体状态，简称“标态”。本标准规定的排放浓度均指标准状态下的干烟气中的数值。

3.3 氧含量 O₂ content

燃料燃烧后，烟气中含有的多余的自由氧，通常以干基容积百分数来表示。

3.4 锅炉大气污染物排放浓度 emission concentration of air pollutants from boilers

指在标准状态下，排气筒中干排气所含污染物在任何 1h 浓度平均值，单位为： mg/m^3 （标态）或 mg/Nm^3 。

3.5 烟囱高度 stack height

从烟囱（或锅炉房）所在地平面至烟囱出口的高度。

3.6 新建锅炉和在用锅炉 new and in-use boiler

新建锅炉：本标准实施之日起，环境影响评价文件通过审批的新建、改建、扩建的锅炉建设项目。

在用锅炉：本标准实施之日前，已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的锅炉。

4 大气污染物排放控制要求

4.1 大气污染物排放限值

4.1.1 自本标准实施之日起至2019年12月31日，在用燃煤、燃油及燃气锅炉执行表1规定的排放限值。

表 1 在用锅炉大气污染物排放限值（单位： mg/Nm^3 ）

锅炉类别	烟尘	二氧化硫	氮氧化物（以 NO ₂ 计）	汞及其化合物（以 Hg 计）	烟气黑度（林格曼黑度，级）	监控位置
燃煤锅炉	20	100	150	0.03	1	烟道或烟囱
燃油锅炉		100				
燃气锅炉		20				

4.1.2 自2020年1月1日起，在用燃煤、燃油及燃气锅炉执行表2中规定的排放限值。自本标准实施之日起，新建燃煤、燃油及燃气锅炉执行表2规定的排放限值。

表2 新建锅炉大气污染物排放限值（单位：mg/Nm³）

锅炉类别	烟尘	二氧化硫	氮氧化物（以NO ₂ 计）	汞及其化合物（以Hg计）	烟气黑度（林格曼黑度，级）	监控位置
燃煤锅炉	禁排				1	烟道或烟囱
燃油锅炉	10	20	50 ⁽¹⁾			
燃气锅炉			80 ⁽²⁾			
		10	50			

注：（1）位于本市外环线区域内的燃油锅炉执行该限值。
（2）位于本市外环线区域外的燃油锅炉执行该限值。

4.1.3 自本标准实施之日起，在用及新建燃生物质锅炉执行表3规定的排放限值。

表3 燃生物质锅炉大气污染物排放限值（单位：mg/Nm³）

锅炉类别	烟尘	二氧化硫	氮氧化物（以NO ₂ 计）	汞及其化合物（以Hg计）	一氧化碳	烟气黑度（林格曼黑度，级）	监控位置
燃生物质锅炉	20 10 ⁽¹⁾	20	150	0.03	100	1	烟道或烟囱

注：（1）新建燃生物质锅炉自实施之日起执行该限值，在用燃生物质锅炉自2020年1月1日起执行该限值。

4.2 排气筒高度规定

4.2.1 每个新建燃煤及燃油（燃轻柴油、煤油除外）锅炉房只能设一根烟囱，烟囱高度按批复的环境影响评价文件或者排污许可证要求确定，但不得低于45m。现有燃煤及燃油（燃轻柴油、煤油除外）锅炉房烟囱高度应根据锅炉房装机总容量，按表4规定执行。燃煤及燃油（燃轻柴油、煤油除外）锅炉房烟囱周围半径200m距离内有建筑物时，其烟囱还应高出最高建筑物3m以上。

表4 现有燃煤及燃油（燃轻柴油、煤油除外）锅炉房烟囱高度要求

锅炉房装机总容量	MW	<0.7	0.7~<1.4	1.4~<2.8	2.8~<7	7~<14	≥14
	t/h	<1	1~<2	2~<4	4~<10	10~<20	≥20
烟囱最低允许高度		20	25	30	35	40	45

4.2.2 燃气、燃轻柴油、燃煤油锅炉房烟囱高度按批复的环境影响评价文件或排污许可证要求确定，但不得低于8m。燃生物质锅炉烟囱高度按国家和本市有关规定执行。

4.2.3 各种锅炉烟囱高度如果达不到条款4.2.1、4.2.2的任何一项规定时，其烟尘、二氧化硫、氮氧化物、汞及其化合物及一氧化碳最高允许排放浓度，应按相应时段排放浓度限值的50%执行。

4.3 其他规定

4.3.1 燃煤锅炉配套煤堆场应根据储煤量采取相应规模的密闭措施，除尘器排灰、锅炉排渣等易产生扬尘的物料应采取密闭防尘措施。煤、灰、渣等易产生扬尘的装卸过程应采取洒水等抑尘措施。

4.3.2 燃煤（重油）锅炉排气未经收集或未按规定配备环保治理设施（如除尘、脱硫或脱硝设施等）的，废气排放视同超标。

4.3.3锅炉大气污染物排放除应符合本标准外,还必须符合污染物排放总量控制及排污许可证等要求。

4.3.4排污单位应建立环境管理台账备查,台账包括燃料消耗量等能源使用情况、污染物治理设施的运行状况、投运率以及在脱除污染物过程中主要试剂使用量等内容。

5 大气污染物监测要求

5.1 锅炉烟气监测孔和采样平台

各种锅炉应按GB/T 16157的规定设置永久的检测孔、采样平台及相关设施。

5.2 监测分析方法

5.2.1 锅炉大气污染物的采样方法

锅炉大气污染物的采样方法执行GB/T 16157及HJ/T 397的规定。本标准规定以小时均值作为考核污染物是否达标的基本单位,是指以连续1h的采样获取的平均值,或在1h内,以等时间隔至少采取3个样品计算的平均值。

固定污染源监测质量保证和质量控制要求应按照HJ/T 373的规定执行。

5.2.2 锅炉大气污染物的分析方法

锅炉大气污染物的分析方法见表5。

表5 锅炉大气污染物监测分析方法

序号	污染物项目	手工监测方法标准名称及编号	连续监测方法标准名称及编号
1	烟尘	锅炉烟尘测试方法 GB 5468 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法 GB/T 16157	固定污染源烟气排放连续监测技术规范(试行) HJ/T 75
2	二氧化硫	固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法 HJ/T 56 固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法 HJ/T 57 固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法 HJ 629	
3	氮氧化物	固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法 HJ/T 42 固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法 HJ/T 43 固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法 HJ692 固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法 HJ693	
4	烟气黑度	固定污染源排放 烟气黑度的测定 林格曼烟气黑度图法 HJ/T 398	-
5	汞及其化合物	固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法(暂行) HJ 543 固定源烟气中气态总汞的采样 活性炭吸附法 附录 A 固体及液体中的汞的测定 热分解氧化原子吸收光度法 附录 B	-
6	一氧化碳	固定污染源排气中一氧化碳的测定 非分散红外吸收法 HJ/T 44	

5.3 烟气排放连续监测

5.3.1额定蒸发量大于等于14MW的锅炉应按《污染源自动监控管理办法》的规定安装烟气排放连续监测系统,与环保部门联网,并保证设备正常运行。其他锅炉自动监控设备安装按环境保护行政主管部门有关规定执行。

5.3.2 烟气排放连续监测系统安装、调试、验收、运行及管理按 HJ/T75、HJ/T76 要求以及国家和本市的有关规定执行。

5.4 大气污染物基准含氧量排放浓度折算方法

实测锅炉大气污染物排放浓度，应按GB/T 16157或GB5468规定，采用表6规定的过量空气系数按照公式（1）折算为基准氧含量排放浓度。

折算公式如下：

$$\rho = \rho' \times \frac{21 - \varphi(O_2)}{21 - \varphi'O'_2} \quad (1)$$

式中：

- ρ ——大气污染物基准氧含量排放浓度， mg/Nm^3 ；
 ρ' ——实测的大气污染物排放浓度， mg/Nm^3 ；
 O_2 ——基准氧含量；
 O'_2 ——实测的氧含量。

表 6 基准氧含量

燃料类型	基准氧含量 (O_2) /%
固态燃料	9
液态、气态燃料	3.5
注：按照锅炉中实际燃烧燃料类型的物理状态确定适用的基准氧含量	

5.5 监测工况要求

5.5.1 新建锅炉竣工环境保护验收监测应在设计出力下进行。

5.5.2 在用锅炉监督性监测期间的工况应与正常运行工况相同，被监测方不得随意更改工况。烟尘排放浓度的测试，应按表 7 规定的出力影响系数 K 再次进行折算，即将实测的烟尘排放浓度乘以表 7 中所列出力影响系数 K 。

表 7 锅炉出力影响系数

锅炉实测出力占锅炉设计出力的百分数 (%)	<70	70~<75	75~<80	80~<85	85~<90	90~<95	≥95
出力影响系数 K	2.0	1.6	1.4	1.2	1.1	1.05	1

5.6 气态污染物浓度单位换算

如果二氧化硫、氮氧化物及一氧化碳分析仪的示值以体积浓度 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$) 表示时，应按照以下方式换算为质量浓度： $1\mu\text{mol}/\text{mol}$ 体积浓度的二氧化硫相当于 $2.86\text{mg}/\text{m}^3$ 质量浓度， $1\mu\text{mol}/\text{mol}$ 体积浓度的氮氧化物相当于 $2.05\text{mg}/\text{m}^3$ 质量浓度， $1\mu\text{mol}/\text{mol}$ 体积浓度的一氧化碳相当于 $1.25\text{mg}/\text{m}^3$ 质量浓度。

6 实施与监督

6.1 本标准由市和区环境保护行政主管部门负责监督实施。

6.2 在任何情况下，排污单位均应遵守本标准的大气污染物排放控制要求，采取必要措施保证污染防治设施正常运行。各级环保部门在对设施进行监督性检查时，可以以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为是否符合排放标准以及实施相关环境保护管理措施的依据。

附录 A

(规范性附录)

固定源烟气中气态总汞的采样 吸附管法

A.1 概述

本标准等效采用 EPA Method 30B。

利用吸附管采样以及热解析或萃取技术，测定燃煤发电锅炉烟气中气态总汞的方法。气态总汞包括元素汞 (Hg^0) 和氧化汞 (Hg^{2+})，浓度单位以 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (干) 计，测定范围为： $0.1\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 至 $50\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。该方法适用于颗粒物含量相对较低的采样点位（即，在净化装置后采样）。

利用装有吸附介质的吸附管，以适当的流量从烟道或管道抽取一定体积的烟气。为了保证测量精度和数据有效性，每次检测时必须使用两根吸附管进行平行双样的采集，并完成现场回收测试。采样后将吸附管取出进行分析，分析方法应满足相关性能标准（见表 7-1）。

A.2 术语和定义

A.2.1 吸附管

指装有吸附介质（一般是用碘或其它卤素处理的活性炭）的采样管，并且用惰性材料（例如玻璃棉）将吸附介质分成若干段。该吸附管应能够定量吸附元素汞和氧化汞，并且可以通过现有分析技术进行分析。

A.2.2 热解法分析

将吸附管中捕集到的汞，利用热解析或燃烧方式将其直接释放出来，进行定量分析的技术。

A.2.3 湿法分析

将吸附管中捕集到的汞，利用浸提或消解的方法将其转移到溶液中，进行定量分析的技术。

A.3 仪器设备

吸附管采样系统测量气态汞时所需的主要仪器设备如下。

A.3.1 吸附管采样系统

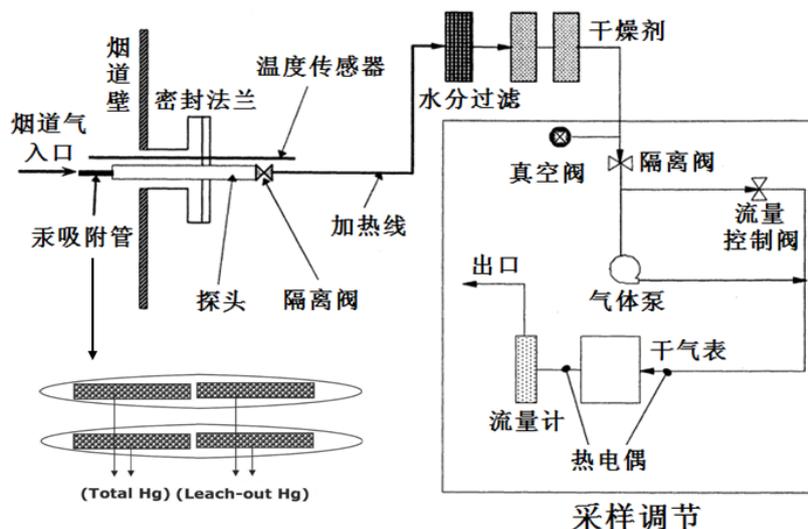


图1 典型吸附管采样系统

图1为吸附管采样系统示意图，该系统应主要包括以下组件：

a. 吸附管（两根）

吸附介质在吸附管中至少分成两段串联，且每段能进行独立分析。第一段作为分析段，用于吸附烟气中的气态汞。第二段作为备用段，用于吸附穿透的气态汞。每根吸附管应具备唯一的识别号，以便监管。吸附介质可以选择经过处理的活性炭或化学处理的过滤器等，但所选择的材料必须满足以下几点：①能够定量吸附所有气态形式的汞；②可以回收用于后续分析；③材质满足相关性能指标（见表7-1）；④应满足质量保证和质量控制的要求（见表7-1）。采样时，将两根吸附管固定在探头上，直接插入烟气流中。

b. 采样探头

应保证探头与吸附管之间无泄漏。每根吸附管必须安装在探头入口处或探头内，以便烟气直接进入吸附管内。探头/吸附管组件必须加热到足以防止烟气冷凝的温度以上。当烟气温度很低时，还需采用辅助加热来防止冷凝，烟气温度应使用经校准的热电偶监测。

c. 除湿装置

在气流进入干式气体流量计之前，应使用除湿装置将气流中的水蒸气去除。

d. 真空泵

其动力应能够满足系统流量范围。

e. 气体流量计

为测定干烟气总体积，可使用干式气体流量计、热式质量流量计或其它适当的测量装置。流量计应满足以下要求：①样品总体积的测定精度在2%之内；②能够在采样流量范围内按所选择的流量完成校准；③配备将样品体积校准到标准条件所需要的辅助测量设备，例如温度传感器、压力测量装置。

f. 质量流量计

使用流量指示器和控制器以保持恒定的采样流量。

g. 温度传感器

测量精度在 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以内。

h. 气压计

水银或其他压力计，测量精度在 2.5mmHg (0.1inHg) 以内。

i. 数据记录器（可选择）。记录相关测试数据（如温度、压力、流量、时间等）。

A.3.2 气态 Hg^0 加标系统

为了判断 Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差以及现场回收率，吸附管的第一段必须含有已知质量的气态 Hg^0 ，或向第一段添加已知质量的气态 Hg^0 。

加标方式：(1) 汞的加标量较低时，可使用能够溯源的气体发生器或气瓶。

(2) 对于任意汞的加标量，可使用汞盐溶液（例如， HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ）；在装有还原剂（例如，氯化亚锡）的反应容器中加入已知体积和浓度的汞盐溶液，将 Hg^{2+} 还原成 Hg^0 ，利用载气将 Hg^0 带入吸附管。

A.3.3 样品分析系统

样品分析系统应具备从所用的吸附介质中定量回收汞，并进行定量分析的功能。

样品回收技术包括酸浸、消解和热解析/直接燃烧。

样品分析技术包括紫外原子吸收（UV AA）、紫外原子荧光（UV AF）以及 X-射线荧光（XRF）分析等技术。

A.3.4 含湿量测量系统

如果要求对实测的汞排放量进行湿度修正时，按美国 EPA《方法 4 测定烟气中含湿量》（EPA Method 4 Determination of Moisture Content in Stack Gas）操作，也可以参照《固定污染源排气颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）中测试含湿量方法。

A.4 试剂和材料

标准样品、参考物质和试剂可溯源。

吸附管性能稳定，具有高效吸附能力，处理均匀且空白值低，应考虑吸附管供应商质量保证/质量控制措施。

A.5 系统性能测定试验

为确保所选吸附介质和分析技术能够定量吸附和定量分析气态汞，同时确保在现场测试期间每根吸附管采集足够量的汞，且每个测试程序符合相应的性能标准，则系统应进行下列测试。

(a) 分析基质干扰测试；

- (b) 最低样品质量的确定;
- (c) Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差测试;
- (d) 采样体积的确定;
- (e) 采样时间的确定;
- (f) 现场回收测试。

A.5.1 分析基质干扰测试和样品最低稀释倍数

(a) 分析基质干扰测试是一种实验室分析程序。

只有使用液体消解样品并分析时,才进行分析基质干扰测试,并且使用的每种吸附介质只进行一次实验。

测试目的是为验证是否存在分析基质干扰,包括吸附介质与碘相关所导致的负偏差。

分析基质干扰测试用来确定减少基质对样品消解液的影响所必需的最低稀释倍数。

(b) 根据样品最低稀释倍数,确定采样所需要的最低样品质量,以及采样体积。分析基质干扰测试针对具体的吸附介质,因此应针对现场采样和分析时使用的每种吸附介质进行测试。

测试时,吸附介质的质量与采样管中第一段吸附介质的质量相同。

来自不同货源的吸附介质被认为是不同的材料,必须分别进行测试。

在分析现场样品前,必须对每种吸附介质进行分析基质干扰测试。

i) 分析基质干扰测试程序

准备并消解一定量的未采样的吸附介质,测定未稀释消解液中的 Hg 浓度。准备一系列最终体积相同、消解液分量递增的溶液,不足部分用无汞试剂或水补充,以获得不同消解液稀释比的溶液(例如,1:2、1:5、1:10、1:100等),其中一份溶液只使用无 Hg 试剂或水配制。由此产生一系列溶液,每份溶液中汞含量保持相对恒定而只有被稀释的消解液的体积不断变化。测定每份溶液中的汞浓度。

ii) 分析基质干扰测试可接受的标准

将含消解液的每份溶液的实测浓度与不含消解液溶液的实测浓度相比较。所测的汞浓度在不含消解液溶液的实测浓度 $\pm 5\%$ 以内的任一溶液的最低稀释比便是分析所有样品所需要的最小稀释比。如果希望测定未稀释的消解液,则至少9:10的稀释比(即大于等于90%消解液)满足 $\pm 5\%$ 的标准。

iii) 分析基质干扰测试举例

确定所用分析仪最灵敏的工作范围(一个较窄的浓度范围)。按照现场样品分析程序,准备并消解一定量的未采样吸附介质以备分析。绘制一条最灵敏的分析范围的校准曲线,例如:0.0、0.5、1.0、3.0、5.0、10ppb。使用最高浓度的标准样品,例如,10.0ppb,通过向固定体积的标准样品中连续加入不同量的消解液,用无汞去离子水将每份溶液稀释到最终的固定体积,配制一系列溶液。例如,向2.0ml校准标准样品中加入18.0、10.0、4.0、2.0、1.0、0.2和0.0ml消解液,再加入0.0、8.0、14.0、16.0、17.0、17.8和18.0ml去离子水,将每份溶液的最终体积稀释到总体积为20ml。由此得到稀释比分别为9:10、1:2、1:5、1:10、1:20、

1:100 和不消解的溶液。测定每份溶液中的汞浓度，与不含消解液汞比较，任一在其 $\pm 5\%$ 以内的溶液的稀释比均是符合分析现场样品可接受的稀释比。如果多份溶液的汞浓度满足该标准，则最低稀释比便是分析现场样品所要求的最低稀释倍数。如果 9:10 的稀释比满足此标准，则不要求稀释样品。

A.5.2 最低样品质量的确定

必须确定每个样品中汞采集的最低质量，才能有效进行 Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差测试和估算测试的目标采样体积/采样时间，并保证测量的有效性。确定汞的最低样品质量直接与分析技术、测定灵敏度、稀释倍数等相关。

最低样品质量应当在所用分析方法最灵敏的校准范围内。为了保证所有样品分析结果处于校准曲线内，必须在该范围内的一校准点基础上考虑所有样品的处理（例如，稀释），以确定需要采集的样品质量。

a) 最低校准浓度或质量的确定

根据仪器的灵敏度和线性，确定一个能够代表低浓度校准范围的校准浓度或质量。检验是否能够满足多点校准性能标准。选择高于两倍的校准曲线最低点的校准浓度或质量。校准曲线中的最低点必须至少是方法检测限（MDL）的 5 倍，最好是 10 倍 MDL。

为了保证所有现场样品的分析结果处于校准曲线范围内，必须选择较高的浓度或质量。因此，建议选择显著高于校准曲线最低点的一点作为最低校准浓度或质量。

b) 最低样品质量的确定

根据最低校准浓度或质量及其它样品处理方法（如，最终消解液体积和最低样品稀释量），确定最低的样品质量。同时还应考虑吸附管第二段中汞的预期值，以及穿透标准。

例：采用五个质量水平的汞标物校准热解析分析系统：10ng、20ng、50ng、100ng、200ng，并且显示满足校准性能标准。根据校准曲线中最低点的两倍，选择 20ng 作为最低校准质量。因为全部样品均可以分析而且没有稀释，所以最低样品质量也是 20ng。在此例中，如果在吸附管第二段中的汞背景（空白）值比较高（例如，3 - 5ng），则 20ng 样品质量可能不能保证满足穿透标准，因此需要选择使用校准曲线上较高点（例如，50ng）作为最低的校准和样品质量。

c) 确定浸提/消解分析最低样品质量的举例

采用四个水平的 Hg 浓度标液校准冷蒸气分析系统：2ng/L、5ng/L、10ng/L、20ng/L，并且结果符合校准性能标准。根据校准曲线中最低点的两倍要求，选择 4ng/L 作为最低校准浓度。消解液的最终样品体积为 50ml（0.05L），而且通过分析基质干扰测试确定最小稀释比为 1:100。利用以下公式计算确定最低样品质量。

$$\text{最低样品质量} = (4 \text{ ng/L}) \times (0.05 \text{ L}) \times (100) = 20 \text{ ng}$$

在此例中，如果在吸附管第二段中的背景（空白）Hg 浓度比较高（例如，3 - 5ng），则 20ng 样品质量可能不足以保证满足穿透标准，因此必须使用校准曲线上较高点（例如，10ng/L）作为最小校准和样品质量。

A.5.3 Hg⁰ 和 HgCl₂ 分析偏差测试

实验室必须对添加 Hg⁰ 和 HgCl₂ 的吸附管进行分析偏差测试,以证明能够从所选吸附介质回收并定量测定 Hg⁰ 和 HgCl₂。

分析偏差测试采用至少两个不同含汞量的吸附管进行:代表现场采样分析时样品含汞量的下限和上限,以及用于验证数据的合理性。

一、Hg⁰ 和 HgCl₂ 分析偏差测试步骤

Hg 含量的下限为最低样品质量, Hg 含量的上限为通过采集的烟气浓度和体积估算的最大的负载量。为了保证数据有效,实际现场样品的测试必须在本测试确定的上下限范围之内。

二、元素 Hg⁰ 分析偏差测试

分别测定三根含下限 Hg⁰ 添加量的吸附管的前段,以及三根含上限 Hg⁰ 添加量的吸附管的前段。即,对每个添加量进行三次分析。按照现场样品分析的程序,制备和分析每个经过加标的吸附管。每个添加 Hg⁰ 的吸附管的平均回收率必须在 90% 和 110% 之间。如果分析多种类型的吸附介质,则每种吸附介质需分别进行分析偏差测试。

三、HgCl₂ 分析偏差测试

分析三根含下限 HgCl₂ 添加量的吸附管的前段,以及三根含上限 HgCl₂ 添加量的吸附管的前段。HgCl₂ 按气体或按 HgCl₂ 溶液添加。溶液添加时,体积必须小于 100μL。按照现场样品分析的程序,制备和分析每个经添加的吸附管。每个添加 HgCl₂ 的吸附管的平均回收率必须在 90% 和 110% 之间。如果分析多种类型的吸附介质,则每种吸附介质需分别进行分析偏差测试。

A.5.4 确定目标采样体积

目标采样体积是确保获得有效数据所需采集的样品体积(即,汞的采样质量应在分析校准曲线范围内,并且在分析偏差测试设定的上下限内)。

例:如果最低样品质量是 50ng,烟气中汞浓度估计值为 2μg/m³ (ng/L),则使用以下计算公式确定目标样品体积:

$$\text{目标样品体积} = (50 \text{ ng}) / (2 \text{ ng/L}) = 25 \text{ L}$$

在汞监测系统的相对准确度时,当烟气中汞浓度预计非常低时 (<0.5μg/ Nm³),预估汞浓度定为 0.5μg/ Nm³。

A.5.5 确定目标采样时间

采样时间是最低样品质量的一个函数,与目标采样体积和采样流量相关。汞监测系统进入 CEMS 相对准确度测试时的最少采样时间为 30min,污染源排放监测的最少采样时间为 1 小时。目标采样时间可以利用以下公式进行计算。

例:如果目标采样体积已确定为 25L,当采样流量为 0.4L/min 时,则为了获得 25L 气体所需的采样时间为:

$$\text{采样时间(分钟)} = 25 \text{ L} / 0.4 \text{ L/min} = 63 \text{ 分钟}$$

A.5.6 现场回收测试

现场回收测试验证在现场条件下测量系统的性能。

采集和分析三组成对（平行双样）的吸附管样品，将每组样品中的一根吸附管添加已知质量的 Hg，测定样品中 Hg 的平均加标回收率。进行回收测试时，应估算或确定烟气中 Hg 的浓度。

a) 采样前 Hg 添加量的计算

利用烟气中 Hg 浓度估计值、目标采样流量、以及目标采样时间，确定现场回收测试中的吸附管添加 Hg 的质量。首先，确定吸附管中第一段中预计采集 Hg 的质量。采样前添加量必须在该预计采集质量的 50% 至 150% 内。

例：对于预计烟气中汞浓度 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ng/L)，目标采样流量为 0.40L/min，采样时间 1h：
 $(0.40\text{ L/min}) \times (60\text{ min}) \times (5\text{ ng/L}) = 120\text{ ng}$

则加入 60 至 180ng（120ng 的 50-150%）的汞是较适宜的。

b) 现场回收测试步骤

采用两个相同的采样管路，进行现场回收测试。采样前，向其中一个采样管路的吸附管前段添加 Hg^0 ，汞的添加量应为预计汞采样量的 50% 至 150%。两个管路进行烟气采样时使用与实际现场采样相同的采样步骤。采样总体积必须在现场采样测试运行目标采样体积的 $\pm 20\%$ 内。利用与现场样品相同的分析程序和仪器分析两个采样管路的吸附管，确定汞的加标回收率（R）。重复进行三次实验。在测试报告中报告各 R 值；三个 R 值的平均值必须在 85% 和 115% 之间。

注解：实际测试运行的同时可以进行现场回收测试（例如，通过使用一个可同时安装 4 个吸附管的探头进行采样）。现场回收测试可作为排放源的测试，也可作为汞监测系统的相对准确度（RATA）测试。为了确定具体的现场回收测试是否可以作为 RATA 测试运行，从添加的吸附管的第 1 和 2 段中采集的总汞质量减去添加 Hg^0 质量。两者的差值表示烟气样品中 Hg 的质量，用这个烟气样品中 Hg 的质量除以采样体积得到排放烟气中汞浓度。将此浓度与用未加标的吸附管测量的汞浓度进行比较。如果成对采样管路中的结果符合相对偏差及其他适用的数据有效性标准，则两个汞浓度的平均值可以用作排放源的测试值或作为 RATA 测试的参考方法数据。

A.6 采样

A.6.1 取样点选择

可参考《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）的规定选取采样点。

A.6.2 采样前检漏

在已安装吸附管的条件下对采样系统进行检漏。对每一个采样管路抽真空，调节真空度至约 $15''\text{Hg}$ ；利用气体流量计，测定漏泄率。单个管路的漏泄率不能超过采样流量的 4%。

检漏通过后，小心释放采样管路中的真空。密封好吸附管入口，准备采样。

A.6.3 烟气参数的测定

确定或测定烟气参数（烟气温度、静压、流速、烟气湿度等），以便于确定其它辅助条件，例如探头加热条件、初始采样流量、湿度控制等。

A.6.4 样品采集

a) 移除每根吸附管末端的堵头，将堵头存入洁净吸附管储存容器中。打开法兰孔盖，插入探头，紧固探头，与法兰的连接保证烟道与外界无泄漏。

b) 记录原始数据，包括吸附管识别号、日期、和运行起始时间。

c) 在开始采样之前，记录气体流量计初始读数、烟气温度、计温以及其它需要的信息。开始采样，以现场回收测试的采样流量为目标采样流量。采样期间每隔一定时间（小于 5 分钟），记录日期和时间、样品流量、干式流量计读数、烟气温度、流量计温度（如干式流量计）、加热设备的温度，例如真空管线和探头以及采样系统真空读数。为了保持初始样品流量，必要时调节采样流量。保证每次运行取样总体积在现场回收测试取样总体积的 20% 之内。

d) 数据记录

记录基本的运行数据，例如，大气压（当使用干式流量计时，将采样体积校准到标准条件）。采样结束时，记录流量计最终读数和所有其它基本参数的最终值。

e) 采样后检漏

采样完成后，关闭采样泵，从采样孔取出带有吸附管的探头，小心密封每根吸附管的前端。调节真空度至采样周期内的最大真空度，对每个采样管路再进行一次检漏。记录泄漏率和真空值。每个管路的泄漏率不能超过采样期间平均采样流量的 4%。每次检漏之后，小心释放采样管路的真空。

f) 样品回收

从探头取出已采样的吸附管并且密封两端，回收每个已采样的吸附管。擦净吸附管外壁的一些堆积物。将吸附管放入适当的样品储存容器中，并且以适当的方式进行保存。

g) 烟气含湿量的测定

如果用此方法（干法）进行测定的干基结果不适用于以下情况：

(1) 适用的排放限值；

(2) 为相对准确度进行评估的 Hg CEMS（湿基结果），则必须测定烟气的含湿量并进行修正。如果要求对测量的汞浓度进行湿度修正，必须在采样时测量含湿量。

A.6.5 样品处理、保存和运输

为避免样品被污染，在运输、现场操作、采样、回收、实验室分析以及吸收管中吸附介质准备期间应特别注意保持清洁。采集和分析空白试样（例如，试剂、吸收剂、现场等）有助于验证是否存在汞污染。

A.6.6 样品保管

正确的样品交接程序和文件记录对保证数据完整性是至关重要的。所有样品应（包括现场样品和空白样品）建立样品保管档案（ID 编号、采样日期、时间、采样点、采样人员、以及建立实验室样品运输、保存等）。

A.7 质量保证和质量控制

表 7-1 总结了用于验证吸附管测量系统的质量保证（QA）/质量控制（QC）要求。

表 7-1 质量保证/质量控制要求

QA/QC 测试或技术要求	合格标准	频率	如果不满足
气体流量计校准（三个设定值或校准点）	在每个流量下的校准因子(Yi)必须在平均值(Y)的±2%之内	初次使用之前并且当测试后检查不在 Y 的±5%之内	重新进行三点校准直到满足可接受的标准
采样后气体流量计校准检查（单点）	校准因子 (Yi) 必须在最新三点校准的 Y 值的±5%之内	每次现场测试后。必须利用烟气对质量流量计进行现场校准检查，	重新进行三点校准气体流量计以确定新的 Y 值。必须在现场利用烟气完成对质量流量计的校准。现场测试数据应用新 Y 值
校准温度传感器	传感器测量的绝对温度在参比传感器测量温度的±1.5%内	在初次使用之前和在以后每次测试之前	重新校准直到满足技术要求
校准气压计	仪器测量的绝对压力在水银气压计读数的±1.3kPa（±10 毫米汞柱）内	在初次使用之前和在以后每次测试之前	重新校准直到满足技术要求
采样前泄漏检查	≤目标采样流量的 4%	在采样之前	泄漏检查合格前不应开始采样
采样后泄漏检查	≤平均采样流量的 4%	在采样之后	样品无效
分析基质干扰测试（仅适用于湿法化学分析）	确定所需的最低稀释倍数（如果有的话）以消除吸附介质基质干扰	在分析现场样品之前；对使用的每种类型的吸附介质重复进行测试	现场样品结果无效
分析偏差测试	对于 Hg ⁰ 和 HgCl ₂ 的 2 个加标浓度，平均回收率在 90% 和 110% 之间	在分析现场样品之前和在使用新吸附介质之前	直到满足回收率后才分析现场样品

多点校准分析仪	每个分析仪读数在真实值的 $\pm 10\%$ 内，而且 $r^2 \geq 0.99$	分析当天，在分析任何样品之前	重新校准直到合格
分析单独的校准标准样品	在真实值的 $\pm 10\%$ 内	在每天校准后，在分析现场样品前	重新校准和重复独立标准样品分析直到合格
分析后续的校准验证标准样品（CCVS）	在真实值的 $\pm 10\%$ 内	每天校准后，分析 ≤ 10 个现场样品后，和在每组分析结束时	重新校准和重复独立的标准样品分析，如有可能，重新分析样品直到合格；对于破坏性分析技术，样品无效
测试运行总采样体积	不超过现场回收测试期间采样总体积的 $\pm 20\%$ 内	每个样品	样品无效
Hg 穿过吸附管第一段的穿透率（第二段中 Hg 的质量占第一段中 Hg 质量的百分比）第二段穿透	对于汞浓度 $> 1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 时， \leq 第一段汞质量的 10%； 对于汞浓度 $\leq 1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 时， \leq 第一段汞质量的 20%	每个样品	样品无效
成对吸附管的一致性	对于汞浓度 $> 1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 时，相对偏差（RD） $\leq 10\%$ ； 对于汞浓度 $\leq 1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ，RD $\leq 20\%$ 或者绝对误差 $\leq 0.2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$	每次测试	测试无效*
样品分析	在有效校准范围内（在校准曲线内）	所有第一段样品，其烟气 Hg 浓度 $\geq 0.5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$	如有可能在更高浓度重新分析，如果不在校准范围内则样品无效
样品分析	在 Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差测试的限定值内	所有第一段样品，其烟气汞浓度 $\geq 0.5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$	扩大 Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差测试的限值；如果不成功，样品无效
现场回收测试	对于 Hg^0 ，平均回收率在 85% 和 115% 之间	每次现场测试 1 次	在现场回收测试不成功情况下现场样品测试无效

A.8 校准

A.8.1 气体流量计校准

a) 初始校准。在气体流量计初次使用前，应进行校准。初次校准可由制造商、设备供应商或最终用户完成。如果流量计是体积流量计（例如，干式流量计），则制造商或最终用户可利用任何气体进行直接的体积校准。对于质量流量计，制造商、设备供应商或最终用户可利用以下任何一种气体校准流量计：（1）含 $12 \pm 0.5\%$ 二氧化碳、 $7 \pm 0.5\%$ 氧气和用氮气平

衡的混合气（适用于燃煤锅炉）；（2）按采样烟气比例配置的含二氧化碳、氧气和氮气的瓶装混合气；（3）实际烟气。

b) 初始校准步骤。设置三个校准流量（涵盖采样系统运行时的样品流量范围）校准气体流量计以确定平均校准因子（Y）。如果校准干式流量计，则每个流量下干式流量计至少运转五圈。

c) 初始校准因子。通过取参比采样体积与气体流量计记录的采样体积之比，计算每个测试流量下的各校准因子 Y_i 。将三个 Y_i 值平均以确定流量计的校准因子 Y，每个 Y_i 值必须在 Y 的 ± 0.02 范围内。除另有规定之外，使用初始的三点校准得到的平均 Y 值调节后继续使用气体流量计的气体体积。

d) 测试前现场校准检查。对于质量流量计，如果流量计最新的三点校准是使用压缩气体混合物进行的，为了保证流量计准确地测量烟气的体积，在测试之前需要进行以下现场校准检查：在采集烟气时，应以监测系统正常运行时的典型中间流量来检查流量计的校准。如现场校准检查显示 Y_i 值，（被测流量的校准系数）与流量计初始校准时所获 Y 值之差值相差超过 5%，则应使用烟气重复进行三点校准流量计，以确定新的 Y 值。将新的 Y 值校准所有随后采用气体流量计测得的气体体积。

e) 测试后校准检查。每次现场测试后，在平均采样流量下进行气体流量计的校准检查。校准检查时，干式流量计至少运转三圈；质量流量计，必须在离开测试现场之前，采集烟气进行校准检查。如果一个点的校准检查表明在测试流量下的 Y_i 值与当前 Y 值相差超过 5%，则重复全部三点校准步骤以确定新 Y 值，应用新 Y 值校准现场测试期间记录的数据。对于质量流量计，应使用烟气重新进行三点校准。

A.8.2 热电偶及其他温度传感器

采用标准方法校准烟道内温度传感器和热电偶。指针式温度计应对照玻璃水银温度计进行校准。在初次使用之前以及每次现场测试之前必须进行校准。在每个校准点，由温度传感器测量的绝对温度必须在基准传感器测量温度的 $\pm 1.5\%$ 之内，否则不得继续使用。

A.8.3 气压计

在初次使用之前以及每次现场测试之前必须进行校准，并且气压计测量的绝对压力必须在水银气压计测量压力的 $\pm 1.3\text{kPa}$ （ $\pm 10\text{mm Hg}$ ）范围内，否则不得继续使用。

A.9 分析程序

现场汞样品和质控样品的分析，可使用能够定量测定吸附介质中总汞并且满足性能标准的任何仪器或技术。由于有多种分析方法、仪器和技术适合吸附管的分析，因此在此不提供详细的分析步骤。

A.9.1 分析系统校准

分析系统应进行三点或三点以上的多点校准（必要时应校准多个校准范围）。

现场样品应在确定的分析量程范围内，对于超量程的样品，需要进行一系列稀释，以确保样品在确定的范围内，对于在分析过程中消耗吸附介质样品的（即热解析技术），在样品分析之前对分析系统进行适当的校准。

应确定校准曲线范围以便确定预期采集和测量的汞质量在校准范围内。按照具体的分析技术，在制备介质/标准溶剂后，可采用标准溶液或在吸附介质中加入标准溶液的方式生成校准曲线。对于每个校准曲线，线性相关系数的平方值，即， r^2 必须大于等于 0.99，而且在每个校准点，分析仪响应必须在参比值的 $\pm 10\%$ 之内。必须在分析当天，在分析任何样品之前进行校准。在校准之后，应分析一个单独的标准样品。单独制备的标准样品的实测值必须在真实值的 $\pm 10\%$ 范围内。

A.9.2 样品准备

小心分开每根吸附管的各分段吸附介质，同时分析与每段吸附剂有关的所有材料；气体进入每段吸附介质前通过的隔断材料（例如，玻璃棉隔离介质、酸性气捕集介质等）也应该随该分段吸附剂一起被分析。

A.9.3 现场样品分析

按照 Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差测试相同的步骤分析吸附管样品。必须单独分析吸附管的各吸附段及其相关材料（即，第一段及其隔断、第二段及其隔断）。所有的吸附管第一段样品分析必须在分析系统的校准范围内。对于湿法分析，可以通过稀释样品控制在校准的范围内。然而，对于热分析，则不能重新分析不在校准范围内的样品。因此，不能确认样品含量，而必须采集另一个样品。建议在多个范围内校准分析系统，以便保证热分析的样品在校准范围内。每根吸附管第一段中实测的 Hg 总质量也必须在初次 Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差测试期间确定的上下限范围内。如果超出这些限定范围，需要进行包括该浓度的追加 Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差测试。部分样品（例如，当烟气浓度低于 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，吸附管第二段中收集的质量，或者吸附剂第一段中收集的质量）中汞水平可能很低，以致于不能在分析系统的校准范围内定量测定。所以为了确认排放数据必须可靠地评估测量的低浓度汞，所以使用最低检测限(简称 MDL)确定可以检测和报告的最低量。如果实测质量或浓度低于校准曲线最低点并且在 MDL 之上，则分析人员必须完成以下操作：根据针对在 MDL 和校准曲线最低点间的浓度或质量的追加校准标准样品分析仪器的响应，估算样品的质量或浓度。通过确定一响应因子（例如，单位/汞质量或浓度），根据分析响应和该响应因子估算样品中汞的质量。

例：某一具体样品的实测质量超过 MDL，但是低于校准曲线 10ng 的最低点。MDL 为 1.3ng。分析含 5ng 汞的校准标准样品，得到 6170 面积计数的分析响应，相当于 1234 面积计数/毫微克汞的响应因子。样品的分析响应是 4840 面积计数。样品分析响应（4840 面积计数）除以响应因子得到 3.9ng 汞，即样品中汞的质量为 3.9ng。

A.9.4 后续校准检查标准样品（CCVS）的分析

在不超过 10 个样品或每组分析结束时，必须分析后续校准检查标准样品。后续校准检查标准样品的实测值必须在真实值的 $\pm 10\%$ 范围内。

A.9.5 空白

空白分析可选择进行。空白分析有助于验证是否有汞污染或者汞污染水平是否可接受。当定量穿透低浓度/质量的汞或穿透的汞浓度/质量对计算吸附管第二段穿透率存在较大干扰时，应考虑空白值。禁止用空白值修正吸附管结果。

A.10 计算和数据分析

必须遵照本节中规定的计算和数据分析程序。

A.10.1 符号

- B = 穿透率 (%)。
- B_{ws} = 实测的样气含湿量，%。
- C_a = 吸附管"a"，样品采集期间的汞浓度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)。
- C_b = 吸附管"b"，样品采集期间的汞浓度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)。
- C_d = 汞浓度，干基 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)。
- C_{rec} = 实测加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。
- C_w = 汞浓度，湿基 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。
- m₁ = 测定吸附管第一段中的汞质量 (μg)。
- m₂ = 测定吸附管第二段中的汞质量 (μg)。
- m_{recovered} = 分析偏差或现场回收测试中回收的加标的汞质量 (μg)。
- m_s = 现场回收测试中加标吸附管中实测的汞总质量 (μg)。
- m_{spiked} = 分析偏差或现场回收测试中加标的汞质量 (μg)。
- m_u = 现场回收测试中未加标吸附管中汞的总质量 (μg)。
- R = 加标回收率 (%)。
- RD = 来自吸附管"a"和"b"的汞浓度间的相对偏差 (%)。
- V_s = 现场回收测试中加标吸附管采样的气体体积 (Nm^3)。
- V_t = 在采集期间计量的干气总体积 (Nm^3)；标准温度和压力分别定义为 20 °C 和 760mm Hg。
- V_u = 现场回收测试中未加标吸附管采气体积 (Nm^3)。

A.10.2 加标回收率的计算（分析偏差测试）

使用公式 1 计算 Hg^0 和 HgCl_2 的加标回收率。

$$R = \frac{m_{\text{recovered}}}{m_{\text{spiked}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (10-1)$$

A.10.3 穿透率的计算

使用公式 2 计算吸附管第二段穿透率。

$$B = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (10-2)$$

A.10.4 汞浓度的计算

利用公式 3，计算用吸附管"a"实测的汞浓度。

$$C_a = \frac{(m_1 + m_2)}{V_t} \quad \dots\dots\dots (10-3)$$

对于吸附管"b"，在公式 3 中用"C_b"代替"C_a"。报告平均浓度，即，1/2 (C_a+C_b)。

A.10.5 湿度修正

如果测量值需要按湿度进行修正。

$$C_w = C_d \times (1 - B_{ws}) \quad \dots\dots\dots (10-4)$$

A.10.6 成对吸附管一致性的计算

使用公式 5，计算用吸附管对实测的汞浓度间的相对偏差 (RD)。

$$RD = \frac{|C_a - C_b|}{C_a + C_b} \times 100 \quad \dots\dots\dots (10-5)$$

A.10.7 加标回收率的计算 (现场回收测试)

使用公式 6 计算实测加标浓度。

$$R_{\text{rec}} = \frac{m_s}{v_s} - \frac{m_u}{v_u} \quad \dots\dots\dots (10-6)$$

利用公式 7，计算加标回收率 R。

$$R = \frac{C_{\text{rec}} \times v_s}{m_{\text{spiked}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (10-7)$$

附录 B

(规范性附录)

固体及液体中的汞的测定 热分解齐化原子吸收光度法

B.1 范围及应用

本标准等效采用 EPA 7473 方法。

B.1.1 本方法规定了本标准中附录 A 通过吸附管采样并热分解测定固体、液体及消解液中的汞含量。本方法通过高温氧分解样、汞齐化热解吸原子吸收检测汞含量，使在实验室内或野外环境下大多数样品的分析时间少于五分钟，减少了总分析时间。

B.1.2 使用本方法前，实验人员应该咨询仪器生产商有关质量控制、可接受 QC 阈值、计算方法等通用信息指南。

B.1.3 本方法使用时，需要具备实践经验和经培训人员进行监督，使用者必须具备获得验证结果的能力。

B.2 方法概述

B.2.1 固体及液体样品在仪器的分解炉中氧化分解，并释放出汞。样品在分解炉中先被干燥，然后高温及化学分解，分解产物被氧气载流输送到炉中的催化还原部分。充分氧化反应，其中卤素及氮硫氧化物被吸附，剩下的分解产物被带进汞齐化管，其中的汞被选择性吸附。用氧气冲扫净化系统后，汞齐化器被急速加热，释放出汞蒸气，在氧气的带动下，汞蒸气进入单波长的光学吸收池进行测定，在波长 253.7 nm 下测量汞的吸光度（峰高或峰面积）。

B.2.2 本方法的典型工作曲线范围为 0.05-600 ng。汞蒸气首先被进入长的吸收池中，然后再进入短的吸收池中（长短吸收池的长度比例为 10:1 或者别的适当比例）。同样的汞蒸气被测量两次，利用不同的灵敏度可得出至少四个数量级的线性范围。

B.2.3 本方法总汞的仪器检出限为 0.01 ng。

B.3 术语和定义

B.3.1 热分解：通过对流和传导的加热方式，使样品部分或全部分解，使其中挥发组分如水、二氧化碳、有机化合物、元素的氧化物或复杂组分以及气态元素释放出来。

B.3.2 汞齐化：汞金齐形成合金的过程。

B.3.3 汞齐化管：把金的粉末分布在具有很大表面积的载体上，使其与汞蒸气产生汞齐化的管状装置。

B.3.4 初始工作曲线：仪器工作范围的完整工作曲线。当仪器的重大参数改变时，初始工作曲线可以用来完成分析任务。例如，当更换了催化管、齐化管和氧气瓶时，可以用这条初始工作曲线完成分析任务。

B.3.5 日常工作曲线：此工作曲线用来最少的标准样品来确认初始工作曲线是否有效。例如，当两标准的测量值与真值相差小于 10% 时，可认为初始工作曲线是有效的。

B.3.6 记忆效应：汞蒸发时，可能会在催化管、齐化管及吸收池中残留，使下一个样品的分析结果产生正偏离。例如，高浓度汞的样品测试后，会影响下一个低浓度样品的测试结果。

B.3.7 样品舟：不与汞产生汞齐化反应且热稳定性好的容器，用于装载固体或液体样品并进行热分解。

B.4 干扰

B.4.1 溶剂、试剂、玻璃器皿和样品前处理设备等都可能对样品的测试产生干扰。所有这些材料都需要通过方法空白的测试条件来证明其不会产生干扰。必须选择规格合适的试剂并通过全玻璃器皿对溶剂进行重蒸馏等净化提纯处理。

B.4.2 当出现汞残留污染的问题时，背景信号值会明显增加。

B.4.3 当一个高浓度汞样品（如 400 ng）测试完后，接着分析一个低浓度汞（如 25 ng）样品时会有记忆效应。一般来说，为使记忆效应的影响达到最小，建议批量样品测试时，先分析低浓度样品。如果无法按照这样的顺序批量测试时，可在做高浓度样品测试后，做一个分解时间延长的空白测试，以减少记忆效应。

B.4.4 本方法中由于采用分解炉释放，催化剂除去部分分解产物，并通过汞齐化管选择性吸附汞。因此，同时被吸附气体产物，如游离态的氯和某些有机物等不会对样品测量带来干扰。

B.5 安全事项

B.5.1 本方法并未指出所有可能的安全问题。实验室有责任采取符合工作环境安全和注意事

项的规定处置方法中所涉及化学试剂。

B.5.2 吞下、吸入或者皮肤接触汞的化合物会有可能带来中毒。小心处理汞溶液，搬动时遵循相应的操作规程。高浓度汞试剂的处置者必须具备相应的安全和应急处理知识。

B.5.3 有机物含量高的样品必须小心分析。样品量必须减少以避免大量可能在分解管中燃烧。

B.6 仪器及设备

B.6.1 固体或液体样品放置在金属或金属合金的样品舟中，由自动进样器送入催化管中。常用的样品舟为装盛液体容量为 0.5~1.0 mL 的纯镍金属容器。样品手动或自动加入样品舟后被进样器送入石英分解催化管中。分解催化管由两个独立的可编程加热炉进行加热：分解和催化炉，每个炉的温度最少可维持在 750 °C 以上。样品在干燥，然后高温纯氧气的环境下分解，汞会从中释放出来。加热分解完成后，吸附在催化管中的汞会被加热释放并由氧气输送到串联的两个吸收池中。吸收池与检测器间有一个快门。吸收池恒温在 120 °C，以防止汞吸附带来残留。以汞灯作为光源，检测器连接到计算机用于检测及获取数据。

B.6.2 此方法不仅适用于以加热分解的方式使样品中汞蒸气释放，还适用于其它汞蒸气导入系统，如汞的冷蒸气发生系统。为了保证特殊系统中如冷原子也适用。

B.6.3 本方法不仅适用于测量总汞，也适用于经其它方法或仪器分离得到的各种价态汞的测试。

B.7 试剂及标液

B.7.1 除非另有说明，所用试剂符合相关化学试剂的要求。当使用其它试剂时，必须证明其不会对影响测试数据的精度。

B.7.2 水：超纯水不会带来干扰。此方法下全部使用去离子水，除非另有说明。

B.7.3 高纯氧：高纯氧对测定无干扰。如果氧气被汞污染，可在氧气瓶出口与仪器氧气进口间插入含金的网筛，以防止汞进入仪器。

B.7.4 汞标准储备液：准确称取 0.1354 g 氯化汞溶于 75 mL 超纯水中，加入 10 mL 的硝酸并稀释至 100.0 mL（1.0 mL，此溶液含 1.0 mgHg）。汞标准储备液也可以购买。此标准液的质量可由不同来源的汞标液进行复查（见 9.2）。

B.7.5 汞标准工作液：由标准储备液中稀释获得 100ppm 及 10ppm 的汞标液。对于高浓度范围，推荐从 100 ppm 中稀释到 0, 1, 2, 3, 4, 5, 和 6 ppm；对于低浓度范围，推荐从 10ppm 中稀释到 0.00, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5 ppm。0 点用于做工作曲线的的第一个点 0。根据 EAP 7470 及 7471 方法，标准液的酸度最少为 0.15% 硝酸。（汞标准溶液的稳定性一般

为 24~48 小时，新鲜的汞标准溶液应该每天现配现用。)

B.7.6 固体标准物质：工作曲线的标定可以使用有证的固体标准物质进行。

B.8 样品选择、保存及储存

B.8.1 所有样品容器必须用清洁剂、酸及超纯水清洗过。玻璃、塑料及聚四氟乙烯 (PTFE) 容器都适合在大多数情况下使用。聚合物材料容器不适合用于盛装含有汞样品。

B.8.2 汞单质、无机及有机汞化合物都是不稳定且易挥发的。应该尽快地分析样品中的总汞，不要超过 28 天的期限。非液态样品尽快分析，如固态样品不立刻分析，必须冷藏保存。

B.9 质量控制

B.9.1 所有质量控制数据必须易于调用及查看。

B.9.2 如果每天分析的样品超过 10 个，必须准确校正工作曲线中间范围的一个点或每做 10 个样品做一个校正点。校正点数值必须在标准值的 20% 范围内。

B.9.3 基体加标试验：作为实验室数据准确性的判断，必须进行基体加标样品的分析。在每一批样品中，如 **B.1** 的描述的样品制备及分析过程中必须至少带一个基体加标样品，基体加标须与所做样品有同一浓度。基体加标样品用于证明方法的偏差及精密度。

B.9.4 在每一批样品中测量中，必须至少做一个样品的方法空白，样品制备及分析过程如章节 1 所述。方法空白值为一定体积或一定重量的超纯水通过相应的制备方法和分析步骤进行测量后所得的值。这些步骤包括消解、稀释、过滤及分析。如果方法空白低于目标分析物所规定的最高限值，则此空白可以接受。在无 DQOs 情况下，如果空白小于 MDL (检出限) 或小于所有分析物中最低样品浓度的 10%，则此方法空白可接受。如果方法空白不可接受，则按相同步骤重做方法空白。如还是不可接受，在正确的 QC 样品条件下，在最后一个可接受的方法空白后的所有样品必须进行重新制备及分析。方法空白对于检查样品是否被污染是很有用处的。

B.9.5 在每一批样品分析过程中，至少带一个实验室控制基体加标样品 (质控样品，QC)，如章节 1 所述，制备及分析过程与普通样品一样。质控样品浓度必须与目标分析物浓度相近或在低浓度与中浓度的标准点范围之间。基体加标样品主要用来评价基体对方法测试的偏差和精度情况。质控样品的误差一般设定在小于标准值的 $\pm 20\%$ ，这个数值为最大可接受范围。当质控样品大于限定值，则重复做一次。如还是不可接受，在最后一个可接受的质控样品后所有的样品必须进行重新测量。查阅 **B.1** 相关信息。

B.9.6 可以通过标准加入法验证工作曲线线性或是否存在基体干扰。

B.10 校准与标准化

B.10.1 初始校准：取 100 μL （或其它合适体积）标准工作液于样品舟中，根据仪器厂家推荐的条件设定干燥、分解及等待时间等分析参数。每个标准浓度分析两次。

B.10.2 日常校准：根据厂商所推荐的分析参数，至少分析一个高浓度及一个低浓度的标准样品点。测量值与真值的相对误差范围在 10% 内才认为工作曲线是有效的。

B.10.3 校准工作曲线的高浓度范围时，建议采用稀释 100ppm 得到的浓度为 0、1、2、3、4、5 和 6ppm 的标准系列。对于低浓度范围，建议采用浓度为 0.00、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40 和 0.50ppm 的标准系列。（上述标准浓度系列仅供参考。实际测试时工作曲线范围应该根据仪器生产商建议的进行调整。）

B.10.4 工作曲线的校准也可以采用标准参考物质(SRMs)进行。准确称取适量的标准参考物质（精确至 $\pm 0.001\text{ g}$ 或更低）于样品舟中。根据土壤样品的重量、含水率和有机物含量选择合适的仪器分析参数，并尽量与待测基体匹配。通过称取不同重量的标准参考物质以获得工作曲线上不同的汞含量标准系列。（不要按证书所示方式对标准参考样品进行烘干，除非证书上的标称值是按照该方式进行前处理和分析的。由于汞的热不稳定性，干燥降低样品的汞含量。可以通过另外测试样品水分的方法修正测试结果。）

B.10.5 通过标准样品的吸光度和相应汞质量（ng）作标准工作曲线。根据标准曲线以样品测试信号的峰高或峰面积计算汞的质量。

B.11 测试程序

B.11.1 通用分析参数：分析参数取决于样品量及样品类型。

- a) 某些样品基体的干燥与分解时间可通过计算进行调整。
- b) 最大的取样品量取决于样品舟的容积，一般样品舟容量为 0.5 或 1.0 mL。

B.11.2 样品测试

对于固体样品，准确称取适量的均质处理的固体样品（精确至 $\pm 0.001\text{ g}$ 或更低）于扣除皮重的样品舟中，把样品舟送入分解系统。根据测试样品的重量、水含量和有机物含量，选择相应的仪器分析参数。对于含水样品和经前处理的样品，移取一定体积的测试样品到样品舟中。根据液体体积，选择合适的仪器分析参数。

B.11.3 野外分析：在具备稳定电源的条件下，本方法可用于野外无酸消解的直接样品汞含量的测量。

B.11.4 含量超出工作曲线范围的样品需要稀释和重测。

B.12 数据分析及计算

B.12.1 可根据实际使用的需要选择合适的结果报告单位，最后汞含量的计算需要包含所有的稀释系数。

B.12.2 汞含量的计算方法包括：(1) 标准加入法；(2) 工作曲线计算出；(3) 直接从仪器读出浓度。所有稀释倍数及浓度因子都已计算在内。对于多相或湿样品的浓度报告必须注明（如 $5\mu\text{g/g}$ 干基）。