

燃煤电厂大气污染物排放标准

Emission standard of air pollutants for coal-fired power plant

(发布稿)

2016-1-29 发布

2016-1-29 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..... 1

4 大气污染物排放控制要求..... 2

5 大气污染物监测要求..... 2

6 实施与监督..... 4

附录 A（规范性附录）..... 5

附录 B（规范性附录）..... 14

附录 C（规范性附录）..... 28

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《上海市大气污染防治条例》，加强对燃煤发电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。

本标准规定了上海市辖区内燃煤发电锅炉大气污染物排放限值、监测和监控等要求。

按照有关法律规定，本标准具有强制执行的效力。

本标准为首次发布。

自标准实施之日起，位于上海市辖区内的燃煤发电锅炉大气污染物排放按本标准执行。本标准实施之日后，新制定或新修订的国家大气污染物排放标准严于本标准限值，以及国务院环境保护主管部门或省级人民政府发布执行特别排放限值公告的，按照从严原则，按适用范围执行相应大气污染物排放标准。

本标准附录A～附录C为规范性附录。

本标准由上海市环境保护局提出并归口。

本标准主要起草单位：上海市环境监测中心

本标准主要起草人：邓继、孙毅、刘启贞、刘娟

本标准由上海市人民政府2016年1月11日批准。

本标准自2016年1月29日实施。

本标准由上海市环境保护局负责解释。

燃煤电厂大气污染物排放标准

1 适用范围

本标准规定了燃煤发电锅炉大气污染物排放限值、监测和监督管理要求，以及标准的实施与监督等相关规定。

本标准适用于上海市辖区内现有燃煤发电锅炉大气污染物的排放管理，以及新建、改建、扩建项目的燃煤发电锅炉环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的的大气污染物排放管理。

本标准适用于单台出力 65t/h 以上除层燃炉、抛煤机炉外的燃煤锅炉。单台出力 65t/h 以上采用煤矸石、石油焦等燃料或煤掺烧其他燃料的锅炉也参照本标准执行。

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》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。

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 48	烟尘采样器技术条件	
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 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 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）		

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 公用燃煤发电锅炉 utility coal-fired power generation boiler

负责给当地公共场所或者协议的居民区供电的以煤为燃料的锅炉。

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 O_2 content

燃料燃烧时，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 大气污染物基准氧含量排放浓度 reference oxygen emission concentration of air pollutants

指在标准状态下，烟囱或烟道中干排气所含污染物在任何 1h 基准氧含量浓度平均值，单位为： mg/m^3 。

3.5 新建燃煤发电锅炉 new coal-fired power generation boiler

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、扩建的燃煤发电锅炉。

3.6 现有燃煤发电锅炉 existing coal-fired power generation boiler

指本标准实施之日前，已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的燃煤发电锅炉。

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 新建燃煤发电锅炉

自本标准实施之日起，新建燃煤发电锅炉执行本标准表 1 规定的排放限值。

4.1.2 现有燃煤发电锅炉

4.1.2.1 公用燃煤发电锅炉

自 2016 年 9 月 1 日起，现有 600MW 及以上的公用燃煤发电锅炉执行本标准表 1 规定的排放限值。自 2017 年 9 月 1 日起，现有 600MW 以下的公用燃煤发电锅炉执行本标准表 1 规定的排放限值。

4.1.2.2 其它燃煤发电锅炉

自 2017 年 1 月 1 日起，现有 600MW 及以上的其它燃煤发电锅炉执行本标准表 1 规定的排放限值。自 2018 年 1 月 1 日起，现有 600MW 以下的其它燃煤发电锅炉以及 65t/h 以上燃煤非发电锅炉执行本标准表 1 规定的排放限值。

表 1 燃煤发电锅炉大气污染物排放限值（单位： mg/m^3 ）

序号	污染物项目	限值	监控位置
1	颗粒物	10	烟囱或烟道
2	二氧化硫	35	
3	氮氧化物 (以 NO_2 计)	50	
4	汞及其化合物	0.03	
5	烟气黑度/级	1	烟囱

4.2 燃煤发电锅炉应采取烟温控制及其他有效措施消除石膏雨、有色烟羽等现象。

5 污染物监测要求

5.1 污染物采样与监测要求

5.1.1 对锅炉排放烟气的采样，应根据监测污染物的种类，在规定的污染物排放监控位置进行。在污染物排放监控位置须设置规范的永久性测试孔、采样平台和排污口标志。当采样平

台高度>40米时，应设有通往平台的自动升降设备。

5.1.2 安装污染物连续监测系统的要求，应按有关法律法规和《污染源自动监控管理办法》的规定执行。

5.1.3 除混合烟道共用烟囱外，应在烟囱安装大气污染物连续监测系统。

5.1.4 大气污染物连续监测系统应具备同时监测一氧化氮和二氧化氮的能力。

5.1.5 大气污染物连续监测系统安装、调试、验收、运行及管理按HJ/T75要求以及其他国家和本市的有关规定执行。

5.1.6 对燃煤发电锅炉大气污染物排放情况进行监测的采样方法、采样频次、采样时间和运行负荷等要求，按GB/T 16157及HJ/T 397的规定执行。

5.1.7 燃煤发电锅炉大气污染物监测的质量保证和质量控制要求应按照HJ/T 373的规定执行。

5.1.8 企业应按照国家或地方自行监测及信息公开的相关管理办法，对排污状况以及周围环境质量的影响等情况进行自行监测，并保存原始监测记录。

5.1.9 燃煤发电锅炉大气污染物自动监测数据按照相关规定进行超标判别。

5.1.10 燃煤发电锅炉大气污染物的测定分析方法见表2。

表2 燃煤发电锅炉大气污染物测定分析方法

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	颗粒物	固定污染源排放 低浓度颗粒物质量浓度的测定 重量法 附录 A	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	烟气中汞的采样方法 活性炭吸附法 附录 B 烟气中汞的分析方法 热解析法 附录 C	-

5.2 大气污染物基准氧含量排放浓度折算方法

实测的燃煤发电锅炉大气污染物排放浓度，应按公式（1）折算为基准氧含量排放浓度。燃煤发电锅炉基准氧含量按表3的规定执行。

折算公式如下：

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

式中：

ρ ——大气污染物基准氧含量排放浓度，mg/Nm³；

ρ' ——实测的大气污染物排放浓度，mg/Nm³；

O_2 ——基准氧含量；

O_2' ——实测的氧含量。

表 3 基准氧含量

锅炉类型	基准氧含量 (O ₂) /%
燃煤发电锅炉	6

5.3 气态污染物浓度单位换算

如果二氧化硫、氮氧化物分析仪的示值以体积浓度 (μ mol/mol) 表示时, 应按照公式 (2)、公式 (3) 换算为标准状态下的质量浓度。

$$\rho_{SO_2} = 2.86 \times \rho'_{SO_2} \tag{2}$$

式中:

ρ'_{SO_2} ——二氧化硫体积浓度, μ mol/mol;

ρ_{SO_2} ——二氧化硫质量浓度, mg/m³。

$$\rho_{NO_x} = 2.05 \times \rho'_{NO_x} \tag{3}$$

式中:

ρ'_{NO_x} ——氮氧化物体积浓度, μ mol/mol;

ρ_{NO_x} ——氮氧化物质量浓度 (以NO₂计), mg/m³。

6 实施与监督

- 6.1 本标准由市和区、县环境保护行政主管部门负责监督实施。
- 6.2 大气污染物连续监测系统经市或区县环境保护行政主管部门验收合格, 其在正常运行情况下取得的监测数据可认定为有效数据。
- 6.3 在任何情况下, 燃煤发电锅炉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)

固定污染源 低浓度颗粒物测定方法——重量法

A.1 适用范围

本标准中规定的燃煤发电锅炉污染源排放低浓度颗粒物烟道内过滤采集的方法、样品整体称重方式和计算程序。

方法检出限由仪器设备性能及实验室条件决定，但不超过 $1\text{mg}/\text{m}^3$ （标干浓度）。

A.2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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 48	烟尘采样器技术条件
HJ/T 373	固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范

上述标准修订后，以最新版本为准。

A.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

A.3.1 颗粒物 Particulate Matter

燃料和其他物质在燃烧、合成、分解以及各种物料在机械处理中所产生的悬浮于排放气体中的固体和液体颗粒状物质。

A.3.2 等速采样 Isokinetic Sampling

将采样嘴平面正对测点处的气流，采样嘴的吸气速度与测点处气流速度相等（其相对误差应在 10% 以内）的采样方法（见图 3-1）。

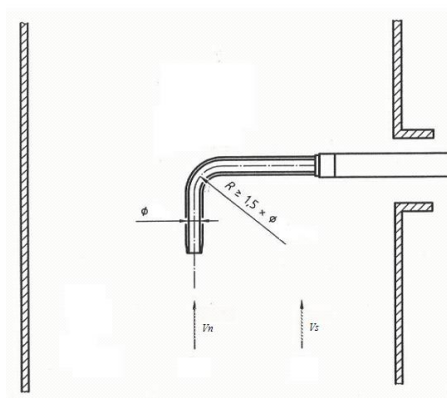


图 3-1 等速采样 ($v_n = v_s$)

A.3.3 烟道内过滤 In-Stack Filtration

在烟道或烟囱内对颗粒物进行等速采样，并将颗粒物截留在位于烟道或烟囱内的低浓度采样头上的方法。（见图 3-2）

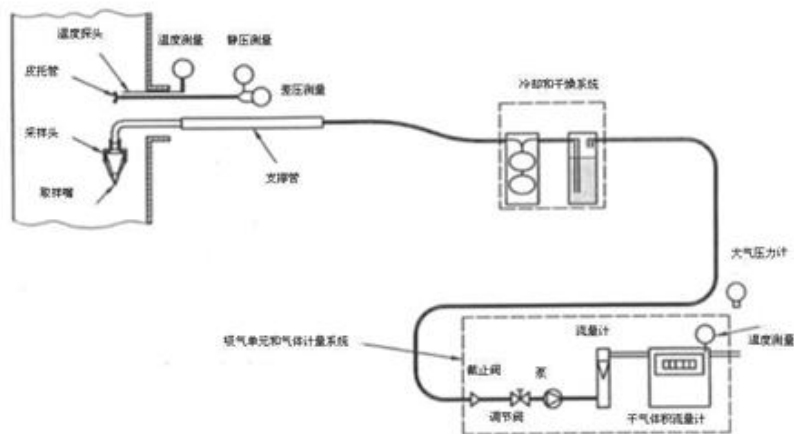


图 3-2 烟道内过滤采样装置示意图

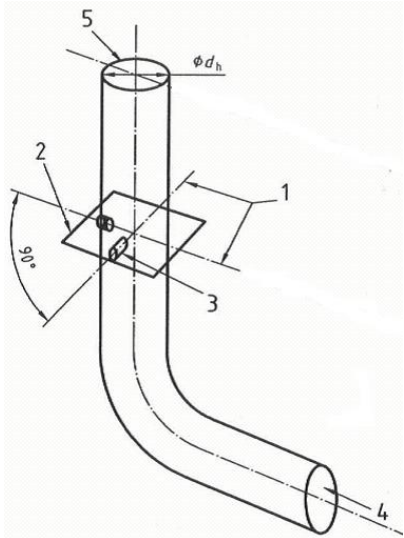
A.3.4 当量直径 D, Equivalent diameter

烟道或烟囱横截面特征尺寸，如下式：

$$D = \frac{4 \times \text{取样平面面积}}{\text{取样平面周长}}$$

A.3.5 采样平面 Sampling plane

采样点正交于烟道或烟囱中心线的平面。（圆形烟道示例见图 3-3）。



1-采样线；2-采样平面；3-采样孔（法兰）；4-流动方向；5-烟道顶端

图 3-3 圆形烟道示意图

A.3.6 测量系列 Measurement series

指在相同采样工况下，污染处理设施保持稳定运行的条件下，在同一采样平面内进行的一系列测量。

A.3.7 全程空白 Overall blank

采样过程中，抽气泵处于关闭状态下，采样嘴背对废气气流方向，其它操作与测量系

列操作完全相同而获得的样品。

A.4 方法原理

本方法采用烟道内过滤的方法,使用包含滤膜的低浓度采样头,利用微电脑颗粒物平行采样系统等速采集固定污染源排气中的颗粒物,记录采气体积,恒重称取采样头增重,得到颗粒物质量,结合采样体积计算所测排气中颗粒物的浓度。

A.5 采样位置和采样点

采样位置和采样点的要求见 GB/T16157 中第 4 部分,并应考虑烟道内支架、钢梁等对气流的影响。

采样孔内径应不小于 80 mm,有条件的现场建议选用 100 mm 内径的采样孔。

现场应由两个工作小组于烟道或烟囱对称位置分别同时采样,圆形烟囱不能满足对称位置同时采样的,也可选择成 90° 夹角的两个采样孔进行两组同时采样。

A.6 仪器和装置

A.6.1 排气中水份含量的测定装置

A.6.1.1 冷凝法和重量法

冷凝法和重量法设备可参照 GB/T 16157 中 5.2.4 的要求选用设备和测量方法。

A.6.1.2 仪器法

仪器法测湿系统通常由采样单元、湿度分析单元和数据处理与记录等单元构成,应配置湿度校准装置。

A.6.2 排气中温度、压力、流速的测定装置

应符合 HJ/T 48 中第 4 条的规定。

A.6.3 排气中颗粒物的采样装置

颗粒物采样装置由组合式采样管、冷却和干燥系统、吸气单元和气体计量系统以及连接管线组成。除组合式采样管中由含有滤膜的采样头及采样头固定装置代替滤筒及滤筒采样管外,采样装置其余均应符合 HJ/T 48 6.3 部分的要求。

本标准列举了一种常见的颗粒物采样管和采样头的结构,其他结构的采样管和采样头在满足相关仪器检测标准的情况下,也可以使用。

A.6.3.1 采样管

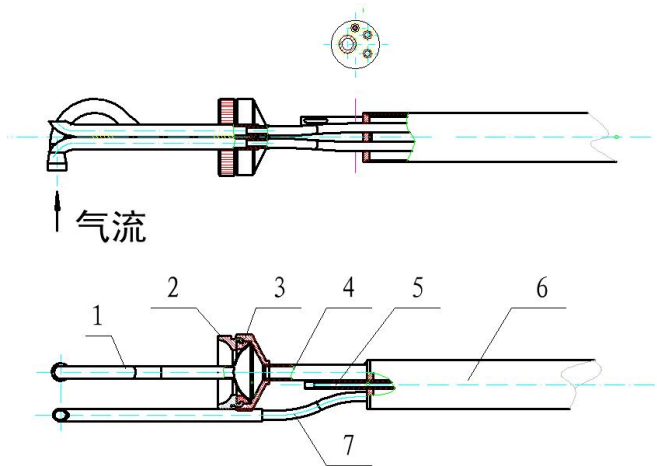
采样管是低浓度采样头、抽气泵和流量计量的连接管件,应由耐腐蚀、耐热材料制造,如不锈钢、钛、石英或玻璃等。采样管应有足够的强度和长度,并有刻度标志,以便在合适的点位上采样。组合式采样管示例图见图 6-1。

采样头由采样头固定装置上部装入,使用采样头压盖旋紧固定,当烟温超过 260℃时,应采用金属密封垫圈。

采样管内表面应光滑,并便于检查和机械清洗。

为保证系统的气密性,采样管应选择整体式采样管,避免使用拼接式、抽拉式或折叠式采样管。为保证在湿度较高、烟温较低的情况下正常采样,可选择具备加热功能采样头固定装置的采样管。为避免静电对采样器的影响,采样管应配有接地线。

采样管部件孔径的任何变化均应平滑过渡,避免突变。



1-采样头；2-采样头压盖；3-密封垫圈；4-抽气管；5-测温元件；6-保护套管；7-S 型皮托管
图 6-1 组合式采样管示例图

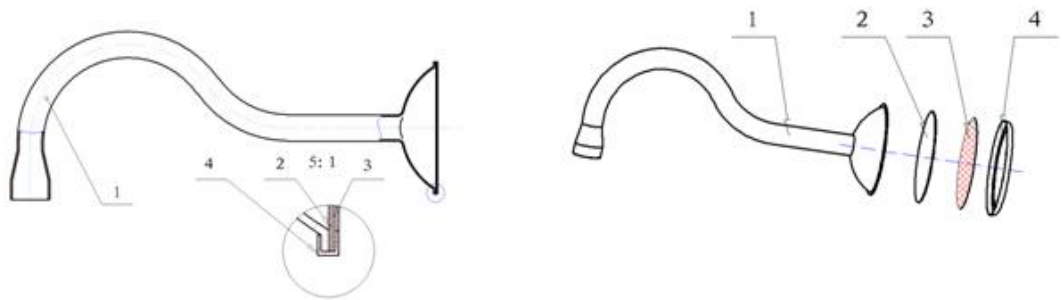
A.6.3.2 采样头

采样头由前弯管（含采样嘴）、滤膜、不锈钢托网组成，前弯管后的直管长度应不小于 30mm，采样嘴的弯管半径大于等于内径 1.5 倍，滤膜直径为 46.7/47mm，前弯管、滤膜及不锈钢托网通过密封铝圈装配在一起。采样头上应有唯一编号，以保证采样的顺利记录。采样头的前弯管表面应平滑，连接点应尽可能少，内表面应方便清洁。每个采样头在运输和存储过程中应单独存储，避免污染。

采样头在装配好后，整体应密封良好。采样头结构见图 6-2（a）、6-2（b）。

A.6.3.3 滤膜

- a) 在最大期望流速下，对于直径为 $0.3\mu\text{m}$ 的标准粒子，滤膜的捕集效率应大于 99.5%，对于直径为 $0.6\mu\text{m}$ 的标准粒子，滤膜的捕集效率应大于 99.9%。滤膜供应商应提供相关证明。
- b) 滤膜的材质不应吸收或与样气中的气态化合物发生化学反应，在最大的采样温度下应保持热稳定。可选择玻璃纤维滤膜或石英纤维滤膜，特殊情况也可选择其他材质滤膜。



1-前弯管；2-滤膜（ $\phi 47$ ）；3-不锈钢托网（ $\phi 47$ ）；4-密封铝圈

图 6-2 (a) 低浓度采样装置结构图 图 6-2(b) 低浓度采样装置结构展开

A.6.3.4 采样嘴

应准备足够数量的有不同直径采样嘴的采样头，以确保在较宽的流速范围内（5m/s 至 30m/s）等速跟踪采样。采样嘴入口倒角应不大于 45° 。采样嘴入口边缘厚度不大于 0.2mm，

入口直径 d 偏差应不大于 $\pm 0.1\text{mm}$ ，如图 6-3。

为避免采样嘴顶端气流的湍动，应满足以下要求：

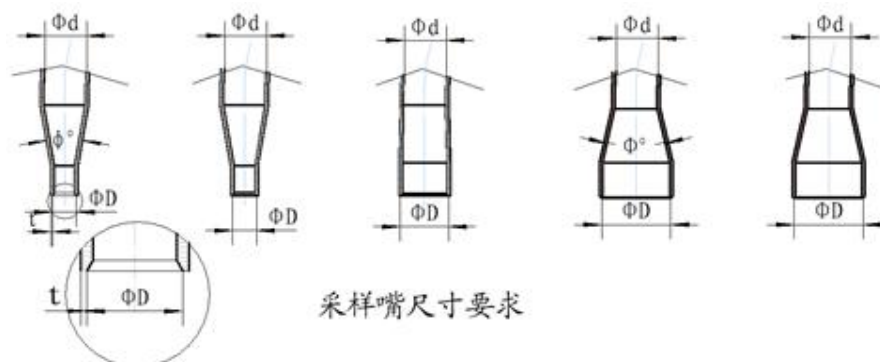
a) 采样嘴的设计应避免造成采样嘴附近气流的湍动。图 6-3 给出了五种经证实的采样嘴设计；

b) 采样嘴应有恒定的内径，采样嘴最小长度应为采样嘴内径，或至少为 10mm （采两者大者）；

c) 距离采样嘴顶端 50mm 以内，采样设备部件外径的任何变化均应以锥形平滑过渡；

d) 采样嘴上游不得有任何零部件；

e) 采样嘴下游或一侧允许有其它零部件，但应避免零部件对采样口的气流产生扰动。



注：采样嘴要求： t 小于 0.2mm ， $\phi \leq 45^\circ$

图 6-3 采样嘴尺寸要求

A.6.4 分析称重设备

A.6.4.1 烘箱、马弗炉。指定温度下温度波动应控制在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 内。

A.6.4.2 恒温恒湿天平室。温度控制（ $15 \sim 30$ ） $^\circ\text{C}$ 任意一点，控温精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。相对湿度应控制在（ 50 ± 5 ）%RH 范围内。

A.6.4.3 电子天平。分辨率为 0.01mg ，量程应与被称重的部件质量相符。

A.6.4.4 温度计。测量天平室环境温度。

A.6.4.5 湿度计。测量天平室环境相对湿度。

A.6.4.6 镊子。

A.7 采样头的处理及称量

A.7.1 采样头前处理

采样前，前弯管、密封铝箔和不锈钢托网应使用去离子水进行超声波清洗，清洗 5min 后用去离子水冲洗干净，以去除可能吸附其上的颗粒。

将上述部件放置在烘箱内干燥，干燥温度 $105\text{--}110^\circ\text{C}$ ，烘干至少 1h 。

玻璃纤维滤膜或石英滤膜应在马弗炉中烘焙 1h ，烘焙温度为 180°C 或大于烟温 20°C （取两者较高的温度）。

冷却后，将滤膜和不锈钢托网用密封铝箔同前弯管封装在一起，放入恒温恒湿室平衡至少 24h 。

A.7.2 采样后处理

将采样后的采样头运回实验室后，采样嘴上的堵套不需取下，用蘸有丙酮的脱脂棉对

采样头外表面进行擦拭清洗，清洗过程应在通风橱中进行。清洗后，取下采样嘴上的堵套，在烘箱内干燥采样头，干燥温度为 105-110℃，时间 1h。待采样头干燥冷却之后放入恒温恒湿天平室平衡至少 24h。应保证采样前后的恒温恒湿室平衡条件不变。

A.7.3 称量

选定已平衡好的采样头，在恒温恒湿室内用十万分之一天平称重，每个样品称量 3 次，每次称量间隔应大于一分钟，三次称量结果间最大偏差应在 0.20mg 以内。记录称量结果，以 3 次称量的平均值作为称量结果。

A.8 颗粒物测定步骤

A.8.1 方法检出限的确定

选择空气洁净的室内，以 45L/min 的速度恒流采样 30min，连续采集 7 个样品进行称量，计算 7 个样品称量的标准偏差，以 3.143 倍标准偏差作为实验室的方法检出限。采样头采样嘴直径应根据实际工作情况选取某常用直径，采样头处理、称量要求见第 7 部分。

A.8.2 仪器的检定

实验室应根据自身工作安排制定合理的年度仪器检定计划，并保证仪器检定按计划实施。仪器检定计划的制定、审核、实施、记录和归档应符合本实验室质量体系文件要求。

A.8.3 监测方案

A.8.3.1 应按照 HJ/T 397 第 4.1 部分的要求制订监测方案。

A.8.3.2 制订监测方案之前，应向排污企业相关人员了解生产工艺和企业生产工况等可能会影响采样程序的因素。应向排污企业了解监测断面的大致烟温、大致流速和可能的颗粒物浓度范围。基于估计或预先测量的颗粒物大致浓度，估算获得的颗粒物质量期望值，结合采样器性能、监测断面的大致流速和颗粒物质量的期望值，确定现场采样时间和采样嘴直径，保证获得的颗粒物质量满足称量的要求（对于分度为十万分之一克的天平，应尽量保证颗粒物增重在 1mg 以上），并保证不使滤膜过载。

A.8.3.3 采集样品数根据具体监测目的确定。

A.8.4 采样前准备

A.8.4.1 根据监测方案中需要采集的样品数量按照 7.1 的要求制作采样头，并对采样前的采样头进行称量。考虑到现场采样的不确定性，应适当多准备一些采样头。将称量好的采样头采样嘴用堵套塞好后放入防静电密封袋或密封盒内，放入定位箱。

A.8.4.2 检查采样器是否处于检定有效期内，并对采样器气密性进行检查，对采样器流量准确度、皮托管系数进行自校准。其中气密性检查应按照 GB16157 中 5.2.2.3 中 c 部分进行，采样器流量准确度应按照 HJ/T 48 中 9.3.8.3 部分进行。

A.8.4.3 确定现场工况、采样点位和采样孔、采样平台、工作电源、照明及安全设施符合监测要求。

A.8.4.4 准备监测所需采样仪器、安全设备及记录表格等。

A.8.5 采样程序

A.8.5.1 根据现场实际测量的烟道尺寸，按第 5 部分要求选择采样点数目和位置。

A.8.5.2 记录现场基本情况，并清理采样孔处的积灰。

A.8.5.3 将已处理称重的采样头装入组合式采样枪，固定，记录编号。

A.8.5.4 对采样系统进行检漏，方法见 GB16157 中 5.2.2.3 中 c 部分。

A.8.5.5 开始采样，采样步骤参见 GB/T16157 中 8.4.4 c~m 部分，或按照相应仪器操作方法使用微电脑平行自动采样，采样过程跟踪率要求达到 1.0 ± 0.1 。

A.8.5.6 结束采样后，将采样头取下，用滤纸将采样头外表面擦干净，将采样嘴用堵套塞好，将采样头放入防静电的盒或密封袋内，放入定位箱。

A.8.6 现场清理

在同一个采样平面，每个测量系列后应及时清除采样枪内可能积攒的冷凝水，必要时使用压缩空气对管路进行反吹。

A.8.7 全程空白

不开启抽气泵，采样嘴背对气流方向，烟枪在烟道中放置和采样时间相同的时间，其他操作如运输、储存、实验室的控制和称重程序均应与正常样品相同。全程空白应在每次测试系列过程中进行一次，并保证至少一天一次。

A.9 质量控制和质量保证

A.9.1 人员和仪器

A.9.1.1 监测人员应经过培训，并按照《环境监测人员持证上岗考核制度》要求持证上岗。

A.9.1.2 仪器与设备

A.9.1.2.1 应选择经国家环境保护部环境监测仪器质量监督检验中心适用性检测合格的仪器设备型号。

A.9.1.2.2 仪器设备的检定和校准应符合 HJ/T373 中 5.2.1 部分要求。

A.9.1.2.3 仪器设备的运行和维护应符合 HJ/T373 中 5.2.2 部分要求。

A.9.2 称量质量控制

A.9.2.1 天平校准的质量控制。

A.9.2.1.1 清洗天平，使用一次性沾有防静电溶液的湿巾清洗天平附近表层，每次称重前，清洗用于处理质量标准砝码和滤膜的镊子，确保所有使用的镊子是干燥的。

A.9.2.1.2 进行任何称重之前，必须校准分析天平。检查分析天平的基准水平并根据需要进行调节。为确保稳定性，分析天平应尽量处于长期通电状态。在采样前、采样后称重时，必须每日进行天平校准。

A.9.2.1.3 作为质量参考标准使用的校准砝码应该无锈蚀。砝码需要两组，一组作为工作标准，另外一组作为量传基准。

A.9.2.2 采样头称量质量控制

A.9.2.2.1 称量前需将采样头进行编号，每一个称重部件必须保持唯一性和可追溯性。称重时要尽量缩短操作时间并消除静电的影响。

A.9.2.2.2 记录天平室的温度和湿度变化，确保称量精度不受环境影响。

A.9.2.2.3 采样前后，采样头称量时应佩戴无粉末、防静电、无硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐的一次性手套进行操作。

A.9.2.2.4 保证同一称量部件在采样前后称量使用同一天平及同一个操作人，每次称量应注意：

- a) 使用标准砝码校准天平，标准砝码质量应与采样头相当；

b) 记录天平室的大气压、室温和湿度。

c) 当称量有明显质量增加时, 可将相应采样头再平衡 24h 后称量。

A.9.3 采样时质量控制

A.9.3.1 现场采样前应利用皮托管测定流速方向, 以保证采样时采样嘴方向与实际烟气流向之间的偏差不超过 10° 。

A.9.3.2 装好采样装置后应进行气密性检查, 检查方法见 GB16157 中 5.2.2.3 部分。

A.9.3.3 全程空白测量时, 应切断采样管与采样器主机的连接, 密封采样管末端接口, 以防止在制备全程空白过程中空气(烟道为负压)或排气(烟道为正压)进入采样系统。

A.9.3.4 采样时应避免组合采样管和烟道或采样口的碰撞损伤皮托管或低浓度采样装置。

A.9.3.5 颗粒物采样器内的硅胶应及时检查, 变红时及时更换。

A.9.3.6 采样嘴应先背对气流方向插入管道, 采样结束后应先将采样嘴背对气流方向, 迅速抽出管道, 防止管道负压将尘粒倒吸。

A.9.3.7 采样后, 低浓度采样装置采样嘴应套上专用的堵套, 应考虑避免运输过程中出现采样嘴朝下的情况, 以防止在样品运输过程中造成的损失。

A.9.3.8 滤膜使用的注意事项

a) 滤膜选择需考虑以下因素:

选择滤膜前应对滤膜进行检查, 避免破损、针眼等情况;

如果滤膜上含有有机粘合剂(玻纤滤膜常常含有树脂), 应采取适当措施避免因有机质受热挥发造成的滤膜质量变化;

如果需要分析颗粒物的成分组成, 应针对目标成分的滤膜本底值选择不同的滤膜材料;

称量滤膜时, 应避免静电的影响导致误差;

在制作采样装置时, 应注意避免滤膜破损造成的质量损失。

b) 滤膜的机械特性、亲/疏水性、碱度等特性会对全程空白值的测定产生影响。

c) 采样时, 滤膜上的纤维损失, 会影响整个结果, 因此在确定采样时间时, 应考虑避免采样时间过长引起的滤膜纤维的较大损失对测量结果的影响。

A.9.3.9 采样时应满足以下条件, 否则颗粒物浓度的测定结果无效。

a) 采样断面处, 应有足够稳定并可测量的烟气流速、烟气温度和烟道压力, 烟气流速应大于 5m/s, 采样点位局部最高和最低流速比应小于 3:1。排气应无湍流扰动。

b) 实行等速跟踪采样, 采样嘴表面光滑并正对气流。

c) 采样应按满足第 5 部分中规定的采样孔和采样点数目进行, 以保证获得具有代表性的样品。

d) 校准和检漏应满足相关标准规范的要求。

e) 任何低于全程空白增重的样品均无效。全程空白增重除以测量序列的平均体积不应超过排放限值的 10%。

f) 两工作小组同时采样各自的浓度偏差应符合 10.2 的要求, 否则样品无效。

A.10 结果计算与表示

A.10.1 颗粒物浓度的计算

颗粒物浓度按式 (10-1) 计算:

$$C' = \frac{(m_1 + m_2)}{(V_{nd1} + V_{nd2})} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (10-1)$$

式中: C' —— 颗粒物浓度, mg/m^3 ;

m_1, m_2 —— 两工作小组分别采样所得颗粒物量, g ;

V_{nd1}, V_{nd2} —— 两工作小组采样对应的标准状态下干采样体积, L 。

A.10.2 两工作小组采样浓度偏差计算及要求

两工作小组采样浓度偏差计算见 (10-2)

$$RSD = \frac{(C'_1 - C'_2)}{(C'_1 + C'_2)} \quad \dots\dots\dots (10-2)$$

式中 RSD —— 相对标准偏差, %;

C'_1, C'_2 —— 两工作小组对应采集的颗粒物浓度, mg/m^3 。

两工作小组采样浓度最小相对标准偏差应满足以下要求:

a) 当 $C' > 10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 最小 RSD 小于 10%;

b) 当 $1 < C' \leq 10 \text{ mg}/\text{m}^3$, 最小 RSD 应在 25%—10%之间按浓度线性计算得出, 即:

$$RSD = 25 - \frac{5}{3}(C' - 1) \quad \dots\dots\dots (10-3)$$

c) 当 $C' = 1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 最小 RSD 应小于 25%;

d) 当 $C' < 1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 最小 RSD 不作要求。

附录 B

（规范性附录）

燃煤发电锅炉烟气中气态总汞的测定——吸附管法

B.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）。

B.2 术语和定义

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.3.1 吸附管采样系统

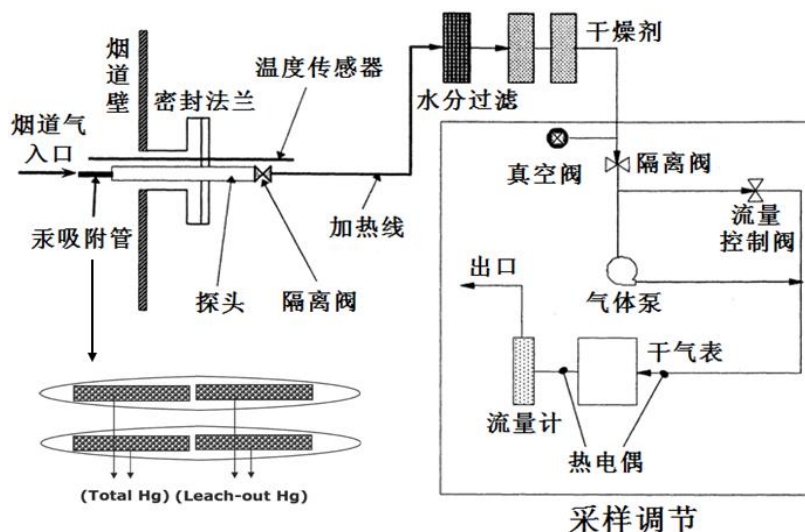


图1 典型吸附管采样系统

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）。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.5.3 Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差测试

实验室必须对添加 Hg^0 和 HgCl_2 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 Hg^0 和 HgCl_2 。

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、 Hg^0 和 HgCl_2 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 Hg^0 分析偏差测试

分别测定三根含下限 Hg^0 添加量的吸附管的前段，以及三根含上限 Hg^0 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 Hg^0 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、 HgCl_2 分析偏差测试

分析三根含下限 HgCl_2 添加量的吸附管的前段，以及三根含上限 HgCl_2 添加量的吸附管的前段。 HgCl_2 按气体或按 HgCl_2 溶液添加。溶液添加时，体积必须小于 100 μL 。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 HgCl_2 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。

B.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 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (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 ($<0.5\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)，预估汞浓度定为 0.5 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。

B.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。汞监测系统在进行 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：

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

B.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 $0.40\text{L}/\text{min}$ ，采样时间 1h：
 $(0.40\text{ L}/\text{min}) \times (60\text{ min}) \times (5\text{ ng}/\text{L}) = 120\text{ ng}$

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。

B.6 采样

B.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。

B.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''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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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）。

B.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

B.8 校准

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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。

B.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（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。
 m_1 = 测定吸附管第一段中的汞质量（ μg ）。
 m_2 = 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 ）。

B.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。

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

B.10.3 穿透率的计算

使用公式 2 计算吸附管第二段穿透率。

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

B.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)。

B.10.5 湿度修正

如果测量值需要按湿度进行修正。

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

B.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)。

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

B.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 C

（规范性附录）

热分解齐化原子吸收光度法测定固体及液体中的汞

C.1 范围及应用

本标准等效采用 EPA 7473 方法。

C.1.1 本方法规定了本标准中附录 B 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。

C.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。

C.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。

C.2 方法概述

C.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）。

C.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。

C.2.3 本方法总汞的仪器检出限为 0.01 ng。

C.3 术语和定义

C.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。

C.3.2 汞齐化：汞金齐形成合金的过程。

C.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。

C.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。

C.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。

C.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。

C.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。

C.4 干扰

C.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。

C.4.2 当出现汞残留污染的问题时，背景信号值会明显增加。

C.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。

C.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。

C.5 安全事项

C.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。

C.5.2 吞下、吸入或者皮肤接触汞的化合物有可能带来中毒。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。

C.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。

C.6 仪器及设备

C.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，吸附在齐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。

C.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。为了保证特殊发系统中如冷原子也适用。

C.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。

C.7 试剂及标液

C.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。

C.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。

C.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。

C.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）。

C.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。）

C.7.6 固体标参考物质：工作曲线的标定可以使用有证的固体参考标准物质进行。

C.8 样品选择、保存及储存

C.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。

C.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。

C.9 质量控制

C.9.1 所有质量控制数据必须易于调用及查看。

C.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。

C.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 C.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。

C.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一所述。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。

C.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 C.1 相关信息。

C.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。

C.10 校准与标准化

C.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。

C.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。

C.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。)

C.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 ± 0.001 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。)

C.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。

C.11 测试程序

C.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。

C.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 ± 0.001 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。

C.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。

C.11.4 含量超出工作曲线范围的样品需要稀释和重测。

C.12 数据分析及计算

C.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。

C.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)。