

DB12

天 津 市 地 方 标 准

DB12/ 765—2018

生物质成型燃料锅炉大气污染物排放标准

Emission Standard of Air Pollutants for Biomass Molded Fuel Boiler

2018-01-30 发布

2018-02-01 实施

天 津 市 环 境 保 护 局
天津市市场和质量监督管理委员会

发 布

目 次

前 言II

1 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 3

5 监测要求 3

6 实施与监督 5

附录 A（规范性附录）固定污染源排气中一氧化碳的测定 电化学传感器法 6

附录 B（规范性附录）吸附管法测定生物质成型燃料锅炉污染源中气态总汞方法 8

附录 C（规范性附录）固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法（暂行） 14

前 言

为加强对生物质成型燃料锅炉大气污染物的排放控制，改善天津市环境空气质量，保护人体健康和生态环境，根据《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《天津市大气污染防治条例》等法律、法规，制定本标准。

本标准全文强制性标准。

自本标准实施之日起执行。国家及天津市相关标准严于本标准时，执行国家及天津市相关标准。环境影响评价和排污许可文件要求严于本标准时，按照批复的环境影响评价文件执行。

本标准由天津市环境保护局提出并归口。

本标准起草单位：天津大学、北京市环境保护科学研究院、农业部规划设计研究院。

本标准主要起草人：陈冠益、宋光武、程占军、颜蓓蓓、关亚楠、何超、台凌宇、赵立欣、姚宗路、霍丽丽。

本标准由天津市人民政府于2018年01月批准。

本标准自 2018 年 02 月 01 日起实施。

本标准首次发布。

生物质成型燃料锅炉大气污染物排放标准

1 范围

本标准规定了生物质成型燃料锅炉大气污染物排放控制要求、监测要求和标准的实施与监督等内容。

本标准适用于天津市辖区内燃用生物质成型燃料的单台出力65t/h及以下蒸汽锅炉、各种容量热水锅炉及有机热载体锅炉。

直接燃用生物质燃料（树木、秸秆、锯末、稻壳、蔗渣等）的锅炉，参照本标准排放控制要求执行。

本标准适用于生物质成型燃料锅炉的大气污染物排放管理，以及生物质成型燃料锅炉建设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》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》、《中华人民共和国环境影响评价法》、《天津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

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 5468	锅炉烟尘测试方法
GB 13271	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 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	固定污染源烟气排放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 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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

生物质成型燃料 biomass molded fuel

以草本植物或木本植物为主要原料，经过机械加工成型，具有规则形状和一定尺寸的燃料产品。

3.2

锅炉 boiler

利用燃料燃烧释放的热能或其他热能加热热水或其他工质，以生产规定参数（温度，压力）和品质的蒸汽、热水或其他工质的设备。

注：0.7MW的产热量相当于1t/h蒸发量。

3.3

标准状态 standard condition

烟气在温度为273K，压力为101325Pa时的状态，简称“标态”。

注：本标准规定的大气污染物排放浓度限值均指标准状态下干烟气的数值。

3.4

氧含量 O₂ 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。

3.5

烟气排放连续监测系统 continuous emissions monitoring system

连续测定颗粒物和/或气态污染物浓度和排放率所需要的全部设备，又称烟气排放在线监测系统。

3.6

烟囱高度 stack height

从烟囱（或锅炉房）所在的地平面至烟囱出口的高度。

3.7

新建锅炉 new boiler

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

3.8

在用锅炉 in-use boiler

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 重点区域内禁止燃烧生物质成型燃料

重点区域范围包括：中心城区，滨海新区核心区，其他政府所在地建制镇以及市政府规定的其他重点区域。

燃用生物质成型燃料的锅炉不得掺烧高污染燃料且应使用专用燃烧设备并加装袋式除尘器。

4.2 锅炉大气污染物排放限值

自标准实施之日起，新建锅炉执行表 1 规定的大气污染物排放限值。自 2018 年 11 月 1 日起，在用锅炉执行表 1 规定的大气污染物排放限值。

表 1 生物质成型燃料锅炉大气污染物排放浓度限值

污染物项目	排放限值
颗粒物 (mg/m ³)	20
二氧化硫 (mg/m ³)	30
氮氧化物 (mg/m ³)	150
一氧化碳 (mg/m ³)	200
汞及其化合物 (mg/m ³)	0.05
烟气黑度 (林格曼, 级)	≤ 1

注：本标准中氮氧化物质量浓度以二氧化氮计，1 μmol/mol 氮氧化物相当于 2.05 mg/m³ 质量浓度，1 μmol/mol 二氧化硫相当于 2.86 mg/m³ 质量浓度。

4.3 烟囱高度规定

4.3.1 锅炉烟囱高度应符合 GB 13271 的规定。每个新建生物质成型燃料锅炉房只能设一根烟囱，烟囱最低高度应根据锅炉房装机总容量，按表 2 规定执行。锅炉烟囱的具体高度按批复的环境影响评价文件确定。新建锅炉房的烟囱周围半径 200m 距离内有建筑物时，其烟囱应高出最高建筑物 3m 以上。

表 2 生物质成型燃料锅炉房烟囱最低允许高度

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	m	20	25	30	35	40	45

4.3.2 不同时段建设的锅炉，若采用混合方式排放烟气，且选择的监控位置只能监测混合烟气中的大气污染物浓度，应执行各个时段限值中最严格的排放限值。

5 监测要求

5.1 污染物采样与监测要求

5.1.1 企业应按照相关法律和法规要求，建立企业监测制度，制定监测方案，对污染物排放状况及其对周边环境质量的影响开展自行监测。

5.1.2 锅炉使用企业应按照环境监测管理规定和技术规范的要求，设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台。

5.1.3 对锅炉排放废气的采样，应根据监测污染物的种类，在规定的污染物排放监测位置进行，有废气处理设施的，应在该设施后监测。排气筒中大气污染物的监测按现行有关规定执行。

5.1.4 10t/h 及以上蒸汽锅炉、7MW 及以上热水锅炉，以及环境保护行政主管部门确定的大气污染物重点排污单位应安装污染物排放自动监控设备，并与环保部门联网，保证设备正常运行。烟气排放连续监测系统应符合 HJ/T 75 和 HJ/T 76 的规定。

5.1.5 对大气污染物的监测，应按照国家及天津市有关规定进行监测质量保证和质量控制。

5.1.6 对大气污染物排放浓度的测定采用表 3 所列的方法标准。

表 3 大气污染物的监测分析方法

序号	污染物项目	方法标准名称	标准编号
1	颗粒物	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
2	二氧化硫	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	HJ 692
		固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法	HJ 693
4	一氧化碳	附录 A 固定污染源排气中一氧化碳的测定 电化学传感器法	/
5	汞及其化合物	附录 B 吸附管法测定生物质成型燃料锅炉污染源中气态总汞方法	/
		附录 C 固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法（暂行）	/
6	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

5.2 大气污染物浓度折算方法

实测的锅炉颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、汞及其化合物的排放浓度应按公式（1）折算为基准氧含量排放浓度。燃烧设备的基准氧含量按表4的规定执行。

表 4 基准氧含量

锅炉类型	基准氧含量 (O ₂) /%
生物质成型燃料锅炉	9

$$C = C' \times \frac{21 - \varphi(O_2)}{21 - \varphi'(O_2)} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- C——折算后的锅炉大气污染物排放浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；
- C'——实测的锅炉大气污染物排放浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；
- φ(O₂)——基准氧含量，%；
- φ'(O₂)——实测氧含量，%。

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统一监督实施。
- 6.2 锅炉使用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。各级环保部门在对锅炉使用单位进行监督性检查时，可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)

固定污染源排气中一氧化碳的测定 电化学传感器法

A.1 原理

电化学传感器法利用电化学反应机理，一氧化碳气体与电解液发生电化学反应，产生电势差，该电势差与一氧化碳气体浓度成正比，通过测定电势差来确定一氧化碳气体浓度。

A.2 仪器和试剂

A.2.1 便携式气体检测仪。一般一氧化碳测定仪的主要技术指标应满足：

量程：0—500ppm；

分辨率：1ppm；

精度：±5%；

A.2.2 手动抽气及软管，样品抽气泵可用于进入密闭空间之前的抽气测试，连接此泵到可燃性及有毒气体测定器上。

A.2.3 校准适配器，标准气体校准所需最低流量，以确定使用适当调节器最低流速表。

A.2.4 其余配套设备及试剂。

A.3 分析步骤

A.3.1 启动和调零：仪器启动和稳定后，在无害清洁空气中归零校正。

A.3.2 校准

混合校准法。用零浓度气体和标准气体对检测仪进行校准。

校准后的标准曲线储存于仪器之中，实际样品测定时，仪器将待测气体浓度产生的电信号同标准浓度的电信号进行比较，计算得到准确的气体浓度值。

A.3.3 现场测定。

A.4 结果计算

A.4.1 直读式测定仪。直接读出一氧化碳浓度。

A.4.2 非直读式。记录分析时的大气压力，换算成标准状态下的气体浓度。

A.4.3 当一氧化碳体积浓度 ppm，可按公式(A.1)换算成标准状态下的质量浓度 mg/m^3 。

$$C_1 = \frac{C_2}{B} \times 28 \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：C₁——标准状态下的质量浓度， mg/m^3 ；

C₂——标准状态下的体积浓度，ppm；

B——标准状态下的气体摩尔体积，22.41；

28——一氧化碳分子量

A.5 精密度和准确度

经八个实验室分析一氧化碳气体浓度为 16.3ppm、32.7ppm 的统一样品□得到方法的精密度和准确度数据见表 A.1。

表 A.1 精密度和准确度

统一样品配制浓度 (ppm)	16.3	32.7
测定总均值 (ppm)	16.2	32.6
重复性标准偏差 (ppm) □	1.0	1.1
重复性相对标准偏差 (%)	6.4	3.4
重复性 (ppm)	2.9	3.1
再现性标准偏差 (ppm)	1.0	1.1
再现性相对标准偏差 (%)	6.4	3.4
再现性 (ppm)	2.9	3.1
相对误差 (%)	-0.54±2.90	-0.27±1.54
实际样品加标回收率 (%)	91.2~94.7	

A.6 干扰和排除

H₂S 和 CO 会在电极上氧化, 因此, CO 气体测定易受 H₂S 干扰, 应尽量避免使用同一个传感器测定, 减少相互间的干扰。

此外, 电化学反应受温度变化影响较大, 检测仪需内附感温元件来补偿温度变化造成的影响。

附录 B

(规范性附录)

吸附管法测定生物质成型燃料锅炉污染源中气态总汞方法

B.1 适用范围

B.1.1 是对安装在锅炉的气态汞 CEMS 以及吸附剂捕获监测系统相对精度试验审查(RATAs)时使用的一种标准方法,也适合于上述锅炉汞排放量的测试。

B.1.2 此方法仅设计用于颗粒物相对较低的条件(例如,在所有污染控制装置之后采样)。

B.2 方法原理

采用活性炭作为吸附介质,用于采集固定污染源废气中的气态汞。活性炭吸附介质安装在固定污染源采样装置前端,吸附废气中的汞。采样装置可对固定污染源废气的体积进行准确衡量,以获得采集的废气样品体积数。

B.3 干扰和消除

采样过程中,高尘烟道内的颗粒物可能导致采样管堵塞而影响采样工作正常进行,采样点应该设置在烟气净化装置后端,颗粒物含量较少的点位。或者采取防尘罩,以较小流量,较长时间的抽取,以获得足够量的待测污染物。

B.4 安全防护

B.4.1 现场危害。在现场应用这些步骤/技术要求之前,应考虑试验现场的潜在危害:加强与现场岗位的协调对了解相关条件和适用的安全方针至关重要。由于取样系统一些部分温度较高,因此在操作本设备时要求穿戴适当的手套、长袖防护服并且应小心操作。

B.4.2 实验室安全。为了使化学品接触风险降到最小,以及在实验室中正确进行废物处理,应制定相关方针。工作人员应根据实验室制定的化学卫生计划穿戴适当的实验室服装。

B.4.3 试剂毒性/致癌性。必须考虑使用的所有试剂的毒性和致癌性。根据所选择的采样和分析技术,此测定可能包括有害物质、危险操作和设备,因此本方法不解决与实施本方法所涉及的所有安全问题。使用者应负责制定适宜的安全和健康操作规程,并且在执行之前确定适用的规范性限制条件。任何化学品均应视为潜在健康危害物,因此应尽量减少这些化合物的暴露。化学工作者应参考所使用的每种化学品的材料安全数据表(MSDS)。

B.4.4 废物处理。处理本方法产生的任何废物时,必须根据详细描述并跟踪各种废水以及相关处理步骤的有害物质管理计划。

B.5 试剂和材料

能够有效捕集气态汞的活性炭或改性活性炭吸附管,吸附管应耐高温,不易破碎,尺寸一致,与采样探头接合一致以保证密封效果。吸附剂应有较强的捕集效率,非常低的汞空白。每支吸附管应有唯一的编号,以便用于样品溯源及查验为便于跟踪。

B.6 仪器和设备

B.6.1 采样探头组件。每个探头组件应无泄漏地连接到吸附管上。每个吸附管必须安装在探头入口处或探头内,以便气样直接进入捕获器内。每个探头/吸附剂捕获组件必须加热到足以防止吸附剂捕获中液体凝结的温度。为了防止凝结,只有当烟道温度太低时才要求辅助加热。使用经校正的热电偶监测烟道温度。可以使用能够运行成对吸附剂捕获的单一探头。假如为了保证代表性汞的监测而将各个吸附管安放在一起,可选择使用单个探头/吸附剂捕获器组合装置。

B.6.2 除湿装置。在气流进入干燥气流测量仪器之前,应使用除湿装置或系统从气流中除去水蒸汽。

B.6.3 真空泵。使用能够在系统流量范围内运行的密封真空泵。

B.6.4 气体流量计。为了测定干燥条件下样品总体积（单位：标准立方米），应使用气体流量计（例如干式气表、热质量流量计、或者其它适当的测量装置）。流量计应足够精确，测定的样品总体积误差应在 2% 之内，而且流量计必须在采样装置组所运行的样品整个流量范围内按所选择的流量进行校正。气体流量计应配备将样品体积校正到标准条件所需要的任何必要的辅助测量设备（例如，温度传感器、压力测量装置）。

B.6.5 样品流量计和控制器。使用流量指示器和控制器以保持必要的采样流量。

B.6.6 气态 Hg^0 吸附管掺加系统。为了完成 Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差试验以及现场回收研究，吸附剂捕获的第一分段必须有已知质量的 Hg^0 ，或向第一分段添加已知质量的 Hg^0 。能够定量向吸附管上定量给予已知质量的 Hg^0 的任何方法都是符合要求的。为了实现此目的，可以使用几种掺加技术或装置。其实用性随汞质量掺加水平而变。对于较低水平，可以使用经 NIST 认证的或 NIST 可追溯的气体发生器或罐。能够给予所要求的几乎任何质量的一个可供选择的系统利用经 NIST 认证的或 NIST 可追溯的汞盐溶液（例如， HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ）。在此系统中，一等份已知体积和浓度的样品加入装有还原剂（例如，氯化亚锡）的反应容器中：汞盐溶液还原成 Hg^0 ，然后使用撞击滤尘器喷洒系统将其吹扫到吸附管上。

B.6.7 样品分析设备。如果分析能够满足本方法中所描述的性能标准，则能够从所选择的吸附剂介质定量回收和定量测定总汞的任何分析系统均符合要求。回收技术可包括酸浸、浸提、和热解吸/直接燃烧。分析技术可包括，但不局限于，紫外原子荧光(UV AF)、有和没有金捕集的紫外原子吸收(UV AA)、以及 X-射线荧光(XRF)分析。

B.7 样品采集

B.7.1 系统泄漏检查及采样条件确定

连接好系统，将采样口用封闭螺母封闭，打开样品泵，调大流量及真空，观察真空表及流量表，待真空达到 -15 bar 并稳定后，如有电子流量计，可将流量计读数清零，并关闭泵，观察一分钟之内电子流量计的读数。泄漏应该小于取样速率的 4%，（即如果以 0.4 L/min 为采样时的速率，一分钟，电子流量计的读数应该小于 0.016 L）。方可认为通过泄漏检查。

如泄漏检测无法通过，则需对整个管路进行检查，重新安装，再次检漏，直至确认系统不漏气。

在整套系统通过泄漏检查后，可进行下一步的样品采集工作。采样进行前，需通过调节流量和真空调缓慢的释放系统内真空。随后进行活性炭吸附管的安装及采样点条件的确定。

通过确定烟气特性，如测试烟气温度、静压、烟气流速、湿度等指标，对采样点起始的采样及辅助设置进行确定，包括，是否需要探头及吸附区进行辅助加热，调节初始采样速度，除水控制等。

B.7.2 样品采集

按照《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）对烟气采样点进行采样设置。

B.7.2.1 安装吸附管

去掉吸附管尾部的防护帽，移除采样探头前端的封闭螺母，将采样探头取样口的紧固螺丝及特氟龙套圈套上吸附管，安装至采样探头上并固定，用手将螺母旋紧后宜用扳手再拧半圈至紧固状态即可，确保采样管道与环境间没有泄漏。注意：由于螺母及采样管间有特氟龙垫圈固定密封，无需过度旋紧，避免因受热膨胀及吸附管材质等原因导致吸附管破损。（吸附管配套的防护帽在采样结束后仍将用于样品保存，应在采样过程中将其放置于干净的密封袋内。）吸附管安装完毕后，如需对采样探头进行辅热，开启加热装置。

B.7.2.2 安装采样探头

开启烟道密封板，小心的将安装好吸附管的采样探头伸入烟道中并固定，过程中避免磕碰，避免损坏采样探头前安装的活性炭采样管。密封好采样探头和采样口之间的缝隙，确保烟道和外界环境之间无泄漏。

B.7.3 采样结束后检漏

采样完成后，关闭采样泵并将采样探头从烟道中取出（避免烫伤），用干净的防护帽分别在两根吸附管的入口处进行密封。查看整个采样过程中所记录下来的最大真空数据。在吸附管仍旧安装在采样探头前端的情况下，调整仪器并达到该次采样时的最大真空数值。在此真空条件下进行采样后泄漏测试，每次的测试结果应小于当次采样周期的平均采样速率的 4%。在检漏结束后，缓慢释放系统中的真空。

B.7.4 样品获取

将紧固螺母拧松，将吸附管从采样探头中取出，并用防护帽将采样管两端密封，将吸附管外壁的污物擦净，将其装入塑料保护套内妥善保存。

B.7.5 样品的处置、保存、存储及运输

为保证样品结果有效性，在现场操作、采样、获取、运输及实验室分析阶段，都应该保持清洁，避免出现汞交叉污染。采集和分析空白样品，有助于验证所有阶段无污染物质。

B.8 结果计算

B.8.1 污染源烟气中汞浓度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）按下式计算：

$$CA = (m_1 + m_2) / V_t \quad \text{..... (B.1)}$$

$$m_1 = CA_1 \times mA_1 \quad m_2 = CA_2 \times mA_2 \quad \text{..... (B.2)}$$

式中：

CA----吸附管“A”在采样过程中采集到的烟气中的汞浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

CB----吸附管“B”在采样过程中采集到的烟气中的汞浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

m_1 ----吸附管第一截吸附剂所捕获并测定出的汞质量， μg ；

m_2 ----吸附管第二截吸附剂所捕获并测定出的汞质量， μg ；

CA_1, CA_2 --分别为吸附管“A”第 1 截，第 2 截在测汞仪测试出的浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

mA_1, mA_2 --分别为吸附管“A”第 1 截，第 2 截的活性炭吸附剂的质量， mg ；

V_t ----干式累积气体流量计在样品采集期间采集到的气体总量；（在此方法下，标准温度和压力分别定义为 20℃ 及 760mm 汞柱。）

报告平均浓度，即 $1/2 (CA + CB)$ ；

B.8.2 干式累积气体流量计的体积计算：

在使用干式累积流量计时，流量计前段装有冷凝及干燥器，标准状态下干气体积按照（B.3）式计算

$$V_{nd} = K (V_2 - V_1) \times \frac{273}{273 + t_d} \times \frac{B_a + P_d}{101300} \quad \text{..... (B.3)}$$

式中：

V_{nd} ----标准状态下干采气体积，L；

V_1, V_2 ----采样前后累积流量计的读书，L；

t_d -----流量计前气体温度，℃；

B_a -----大气压力，Pa；

P_d -----流量计前气体压力，Pa；

K -----流量计的修正系数；

B.8.3 回收率计算（分析偏差测试）

$$R = m_{\text{recovered}} / m_{\text{spiked}} \times 100\% \quad \text{..... (B.4)}$$

式中：

R ----加标质量回收率百分比（%）；

$m_{\text{recovered}}$ ----分析偏差测试或现场回收试验中回收的汞的质量， μg ；

mspiked---分析偏差测试或现场回收试验中掺加的汞的质量, μg ;

B.8.4 击穿百分比

$$B = m_2 / m_1 \times 100\% \quad (\text{B.5})$$

式中:

B---击穿率, %;

m_2 ---吸附管第 1 截实测的汞绝对质量, μg ;

m_1 ---吸附管第 2 截实测的汞绝对质量, μg ;

B.8.5 成对吸附管一致性计算

使用成对吸附管对实测的汞浓度计算相对偏差 (RD);

$$RD = |CA - CB| / (CA + CB) \times 100\% \quad (\text{B.6})$$

式中:

RD---吸附管 A 及吸附管 B 汞浓度值的相对偏差, %;

CA---吸附管 A 采集到的样品浓度, $\mu\text{g}/\text{dscm}$;

CB---吸附管 B 采集到的样品浓度, $\mu\text{g}/\text{dscm}$;

B.8.6 计算加标汞浓度及加标回收率

$$C_{\text{rec}} = (m_s / v_s) - (m_u / v_u) \quad (\text{B.7})$$

$$R = (C_{\text{rec}} \times v_s) / m_{\text{spiked}} \times 100\% \quad (\text{B.8})$$

式中:

C_{rec} ---测量的加标混合物的浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

v_s ---现场回收率测试试验中, 加标吸附管采集的烟气样品体积, dscm ;

m_s ---实测的现场回收率测试试验中加标的吸附管汞质量, μg ;

m_u ---实测的现场回收率测试试验中未加标的吸附管汞质量, μg ;

R---加标质量回收率的百分比, %;

B.9 质量保证和质量控制

为保证采样过程及分析结果的准确性, 可选用下列质量保证与质量控制措施:

质量保证和质量控制试验及要求	验收标准	频率	如不满足条件导致的影响
气体流量计校准 (三组或三点校准)	每组的校准因子 (Y_i) 须在三组平均值 (Y) 的 $\pm 2\%$ 范围内	首次测试前, 同时当采样后测试时, 结果不在 Y 的 $\pm 5\%$ 范围内	对三个点进行重新校准直至满足验收标准
采样后对气体流量计进行校准测试 (单点)	校准因子 (Y_i) 必须在最接近的三点校准值 (Y) 的 $\pm 5\%$ 范围内	对于质量流量计, 在每次现场测试完成后, 都需要使用烟道气对流量计进行校准 对于干气流量计则无需	通过三点对气体流量计进行重新校准, 以获得新的 Y 值。 如使用质量流量计, 必须用烟道气在现场完成校准。同时, 现场测试数据采用新的 Y 值。
温度传感器校准	传感器测定的绝对温度应在标定过的参照传感器温度值的 $\pm 1.5\%$ 内	首次使用前及每次测试后	重新校准; 停止使用, 直至满足技术要求
压力计校准	压力计测定的绝对压力值应在水银压力计读数值值的 $\pm 10\text{mm}$ 汞柱压力范围内	首次使用前及每次测试后	重新校准; 停止使用, 直至满足技术要求

测试前泄漏检查	≤目标采样速率的 4%	采样开始前	在泄漏测试通过前不应开始采样工作
测试完毕后泄漏检查	≤平均采样速率的 4%	采样完成后	样品报废*
基质对分析的干扰实验（仅用于湿化学分析方法）	确定所需的最小稀释倍数以消除吸附剂基质产生的干扰	在分析现场采集的样品前。分析过程中如更换不同类型吸附剂，也要进行	现场样品结果无效
分析偏差实验	对于添加 Hg^0 及 HgCl_2 的加标的两个浓度,平均回收率应在 90%-110%之间	在分析现场采集的样品前。分析过程中如更换不同类型吸附剂，也要进行	在满足回收率测定标准后再开始分析现场样品
分析仪校准曲线的多点校正	每台分析仪的读数在真值的 $\pm 10\%$ 内，同时满足 $R^2 \geq 0.99$	分析当天，分析任何待测样品前	重新绘制校准曲线直至合格
对单独的校准样品进行分析	在真值的 $\pm 10\%$ 内	在每日校准后，在分析现场采集到的样品之前	重新绘制校准曲线并对单独的校准样品进行分析，直至合格
对连续性校准核定标准样品进行分析	在真值的 $\pm 10\%$ 内	在每日校准后，对现场采集到的样品分析量 ≤ 10 个后，并且在每组样品分析完成时。	重新校准并对单独的校准样品进行重复分析，重新分析样品直至结果符合。对于采用破坏性分析技术，样品无效。
试运行样品总体积	现场回收率试验期间，在总采样体积的 $\pm 20\%$ 内	每个单独样品	样品无效
吸附剂第 2 截击穿与否的判定	对于烟气汞浓度 $> 1 \mu\text{g/dscm}$ ，第 2 截汞质量应小于第 1 截的 10%； 对于烟气汞浓度 $\leq 1 \mu\text{g/dscm}$ ，第 2 截汞质量应小于第 1 截的 20%；	每个样品	样品无效*
成对吸附管一致性判定	对于烟气汞浓度 $> 1 \mu\text{g/dscm}$ ，捕集的汞绝对质量相对偏差（RD）应 $< 10\%$ ； 对于烟气汞浓度 $< 1 \mu\text{g/dscm}$ ，捕集的汞绝对质量相对偏差（RD）应 $< 20\%$ ，或者 $< 0.2 \mu\text{g/dscm}$ 的绝对浓度差；	每次测试	采样测试结果无效*
样品分析	在有效的校准范围内，即结果应落入校准曲线内	第 1 截所有样品分析出的烟气汞浓度应 $> 0.5 \mu\text{g/dscm}$	如可能，在更高的浓度水平重新分析，如测试不在校准范围内，样品无效。（即，采样时尽量保证能够采集到足够仪器分析的汞）
样品分析	在 Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差测试所允许的范围	第 1 截所有样品分析出的烟气汞浓度应 $> 0.5 \mu\text{g/dscm}$	扩大 Hg^0 和 HgCl_2 分析偏差测试的范围，如果失败，则样品无效
现场回收测试	对于 Hg^0 ，平均现场测试回收率在 85%-110% 内	每次现场测试进行一次	现场回收测试试验失败的情况下，现场样品无效

* 代表来自成对的吸附管的数据也同样无效。

B.10 干式累计流量计校正

干式累计流量计的校正采用标定过的湿式气体流量计校准。干式累计流量计和湿式气体流量计均放在无油抽气泵（最好是隔膜泵）的正压端。连接顺序为：抽气泵（作鼓气用），温度计，压力计，干式累积流量计，湿式气体流量计。

干式累积流量计的校正系数 K_{di} 和平均校正系数 K_d ，按式（B.9）和式（B.10）计算。

$$K_{di} = (K_w \times V_w) / V_d \times (273 + t_d) / (273 + t_w) \times (P_a + P_w - P_{wv}) / (P_a + P_d) \dots \dots \dots (B.9)$$

$$K_d = \sum K_{di} / n \dots \dots \dots (B.10)$$

式中：

- K_w ---湿式气体流量计的校正系数；
- V_w ---湿式气体流量计的计量体积，L；
- V_d ---干式气体流量计的计量体积，L；
- P_a ---大气压力，Pa；
- P_d ---干式累积流量计的压力，Pa；
- P_w ---湿式气体流量计的压力，Pa；
- P_{wv} ---温度为 t_w 时饱和水蒸气压力，Pa；
- t_d ---干式累积流量计前的气温，℃；
- t_w ---湿式气体流量计的气温，℃；
- K_{di} ---干式气体流量计的校正系数；
- K_d ---干式气体流量计的平均校正系数；
- n ---校正点数；

具体参考 GB/T 16157 仪器校正部分 12.2.7

B.11 废物处理

B.11.1 实验室应遵守各级管理部门废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。

B.11.2 实验装置排放的汞蒸气应经过活性炭吸收过滤器吸附后再排放，以避免对环境及人员造成损害。

B.11.3 固体废弃物应按照法律规定进行妥善处置。

B.12 注意事项

汞的化合物及蒸气属于有毒有害危险品，应尽量减少分析人员暴露在高浓度水平的汞蒸气环境中。

B.12.1 现场操作

在现场采样操作过程中，应注意避免出现滑落、磕碰等，采样接触高温、高尘区域，并且可能接触较高含量的含二氧化硫气体，应佩戴相应的防护措施，包括安全帽、口罩、手套等。避免烫伤及意外损害。

B.12.2 实验室分析

实验室应配备手套、实验服、手套等相关实验用具，如有可能，经常对实验室进行通风换气，确保汞蒸气含量不足以造成人员伤害。

附录 C

(规范性附录)

固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法 (暂行)

警告：汞及其化合物毒性很强，操作时应加强室内通风；反应后的含汞废气在排出之前用碘-活性炭吸附，以免污染空气；检测后的残渣残液应做妥善的安全处理。

C.1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中汞的冷原子吸收分光光度法。

本标准适用于固定污染源废气中汞的测定。

方法检出限为 $0.025\ \mu\text{g}/25\ \text{mL}$ 试样溶液，当采样体积为 $10\ \text{L}$ 时，检出限为 $0.0025\ \text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.01\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

C.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 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范 (试行)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

C.3 方法原理

废气中的汞被酸性高锰酸钾溶液吸收并氧化形成汞离子，汞离子被氯化亚锡还原为原子态汞，用载气将汞蒸气从溶液中吹出带入测汞仪，用冷原子吸收分光光度法测定。

C.4 干扰

有机物如苯、丙酮等干扰测定。

C.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水，GB/T 6682，二级。

C.5.1 浓盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\ \text{g}/\text{mL}$ ，优级纯。

C.5.2 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\ \text{g}/\text{mL}$ ，优级纯。

C.5.3 高锰酸钾 (KMnO_4)：优级纯。

C.5.4 氯化汞 (HgCl_2)：优级纯。

C.5.5 硫酸溶液： $\phi(\text{H}_2\text{SO}_4)=10\%$ 。

量取 $10.0\ \text{mL}$ 硫酸 (C.5.2) 至 $100\ \text{mL}$ 水中。

C.5.6 硫酸溶液： $c(1/2\ \text{H}_2\text{SO}_4)=0.5\ \text{mol}/\text{L}$ 。

取 $6.9\ \text{mL}$ 硫酸 (C.5.2) 徐徐加入 $400\ \text{mL}$ 水中，冷却后用水稀释至 $500\ \text{mL}$ 。

C.5.7 硫酸溶液： $c(1/2\ \text{H}_2\text{SO}_4)=1.0\ \text{mol}/\text{L}$ 。

取 $13.8\ \text{mL}$ 硫酸 (C.5.2) 徐徐加入 $400\ \text{mL}$ 水中，冷却后用水稀释至 $500\ \text{mL}$ 。

C.5.8 高锰酸钾溶液： $c(1/5\ \text{KMnO}_4)=0.1\ \text{mol}/\text{L}$ 。

称取 $3.2\ \text{g}$ 高锰酸钾 (C.5.3)，用水溶解并稀释到 $1000\ \text{mL}$ 。过滤后，滤液贮存于棕色瓶中备用。

C.5.9 吸收液

将 $0.1\ \text{mol}/\text{L}$ 高锰酸钾溶液 (C.5.8) 与 10% 硫酸溶液 (C.5.5) 等体积混合，使用前配制。

C.5.10 氯化亚锡甘油溶液： $w(\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})=25\%$ 。

称取25.0 g氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 于150 mL烧杯中, 加10.0 mL浓盐酸 (C.5.1), 搅拌使其溶解, 加入甘油90 mL, 冷却后贮于棕色瓶中。

注: 氯化亚锡甘油溶液临用前倒入汞反应瓶中, 吹氮气除去其中的本底汞, 至测汞仪读数回零。

C.5.11 盐酸羟胺溶液: $w(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})=10\%$ 。

称取10.0 g盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 用少量水溶解, 并用水稀释至100 mL。

C.5.12 汞标准贮备液: $\rho(\text{Hg})=1\,000\ \mu\text{g/mL}$ 。

称取0.135 4 g氯化汞 (C.5.4), 溶于0.5 mol/L硫酸溶液 (C.5.6) 中, 移入100 mL容量瓶中, 以0.5 mol/L硫酸溶液 (C.5.6) 稀释至标线。此溶液每毫升含1000 μg 汞。

汞标准贮备液也可使用市售有证标准溶液。

C.5.13 汞标准中间液: $\rho(\text{Hg})=10.0\ \mu\text{g/mL}$ 。

吸取氯化汞标准贮备液 (C.5.12) 1.00 mL, 移入100 mL容量瓶中, 用0.5 mol/L硫酸溶液 (C.5.6) 稀释至标线, 此溶液每毫升相当于含10.0 μg 汞。

C.5.14 汞标准使用液: $\rho(\text{Hg})=1.00\ \mu\text{g/mL}$ 。

临用前, 吸取氯化汞标准中间液 (C.5.13) 10.00 mL, 移入100 mL容量瓶中, 用0.5 mol/L硫酸溶液 (C.5.6) 稀释至标线。此溶液每毫升相当于含1.00 μg 汞。

C.5.15 碘-活性炭

称取10 g碘 (I_2) 和20 g碘化钾 (KI) 于烧杯中, 再加入200 mL蒸馏水或去离子水, 配成溶液, 然后向溶液中加入约100 g活性炭, 用力搅拌至溶液脱色后倾出溶液, 将活性炭在100~110℃烘干, 置于干燥器中备用。

C.5.16 氮气 (N_2): 纯度 $\varphi(\text{N}_2)=99.999\%$ 。

注: 如使用空气作为载气, 应经过活性炭净化。

C.6 仪器和设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准A级玻璃仪器。

C.6.1 烟气采样器: 流量范围0~1 L/min。

C.6.2 大型气泡吸收管: 10 mL。

C.6.3 冷原子吸收测汞仪。

C.6.4 汞反应瓶。

C.6.5 汞吸收塔: 250 mL玻璃干燥塔, 内填充碘-活性炭 (C.5.15)。为保证碘-活性炭的效果, 使用1~2个月后, 应重新更换。

C.7 样品

C.7.1 样品的采集

按照GB/T 16157进行烟气采样。在采样装置上串联两支各装10 mL吸收液 (C.5.9) 的大型气泡吸收管, 以0.3 L/min流量, 采样5~30 min。

注: 橡皮管对汞有吸附, 采样管与吸收管之间采用聚乙烯管连接, 接口处用聚四氟乙烯生料带密封; 当汞浓度较高时, 可使用大型冲击式吸收采样瓶。

C.7.2 现场空白

将两支装有10 mL吸收液 (C.5.9) 的大型气泡吸收管带至采样点, 不连接烟气采样器, 并与样品在相同的条件下保存、运输, 直到送交实验室分析, 运输过程中应注意防止玷污。

C.7.3 样品的保存

采样结束后, 封闭吸收管进出气口, 置于样品箱内运输, 并注意避光, 样品采集后应尽快分析。若不能及时测定, 应置于冰箱内0~4℃保存, 5 d内测定。

C.7.4 试样的制备

采样后，将两支吸收管中的吸收液合并移入25 mL容量瓶中，用吸收液（C.5.9）洗涤吸收管1~2次，洗涤液并入容量瓶中，用吸收液（C.5.9）稀释至标线，摇匀。

C.7.5 空白试样的制备

按试样的制备（C.7.4）方法制备空白试样。

C.8 分析步骤

C.8.1 标准曲线的绘制

C.8.1.1 取7支汞反应瓶，按表C.1配制汞标准系列。

表C.1 汞标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5	6
汞标准使用液	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
吸收液/mL	5.0	4.9	4.8	4.6	4.4	4.2	4.0
汞含量/μg	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

C.8.1.2 将各瓶摇匀后放置10 min，滴加10%盐酸羟胺溶液（C.5.11），至紫红色和沉淀完全褪去为止。

C.8.1.3 在瓶中加入1.0 mol/L硫酸溶液（C.5.7）至25 mL，再加25%氯化亚锡甘油溶液（C.5.10）3.0 mL，迅速盖严瓶塞。

C.8.1.4 按测汞仪操作程序进行测定，以仪器的响应值对汞含量（μg）绘制标准曲线，并算出标准曲线的线性回归方程。

注：温度对测定灵敏度有影响，当室温低于10℃时不利于汞的挥发，灵敏度较低，应采取增高操作间环境温度的办法来提高汞的气化效率。并要注意标准溶液和试样温度的一致性。

C.8.2 试料的制备

吸取适量试样，放入汞反应瓶中，用吸收液（C.5.9）稀释至5.0 mL。同法制备空白试料。

C.8.3 试料的测定

按标准曲线的绘制步骤（C.8.1.2~C.8.1.4）进行试料和空白试料的测定，并记录仪器的响应值。

C.9 结果计算

根据所测得的试料和空白试料的响应值，由线性回归方程计算试料和空白试料中的汞含量。并由式（C.1）计算固定污染源废气中的汞的质量浓度（μg/m³）。

$$\rho(\text{Hg}) = \frac{W_1 - W_0}{V_{nd}} \times \frac{V_t}{V_a} \quad \text{..... (C.1)}$$

式中：ρ(Hg)——固定污染源废气中的汞的质量浓度，μg/m³；

W₁——试料中的汞含量，μg；

W₀——空白试料中的汞含量，μg；

V_a——测定时所取试样溶液体积，mL；

V_t——试样溶液总体积，mL；

V_{nd}——标准状态（101.325 kPa，273 K）下干气的采样体积，m³。

C.10 质量保证和质量控制

C.10.1 质量保证和质量控制按《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）》（HJ/T 373）相关规定执行。

C.10.2 全部玻璃器皿在使用前要用10%硝酸溶液浸泡过夜或用（1+1）硝酸溶液浸泡40 min，以除去器壁上吸附的汞。

C.10.3 测定样品前必须做试剂空白试验，空白值应不超过0.005 μg 汞。
