

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

固定污染源废气 气态汞的测定 活性 炭吸附/热裂解原子吸收法

Stationary source emission-Determination of total gaseous mercury-Carbon
sorbent traps / thermal cracking atomic absorption spectrophotometric method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

希科检测
www.cirs-ck.com
咨询热线：4006-721-723
邮箱：test@cirs-group.com

目 次

| | |
|-------------------|----|
| 前 言..... | ii |
| 1 适用范围..... | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 方法原理..... | 1 |
| 4 干扰及消除..... | 1 |
| 5 试剂和材料..... | 1 |
| 6 仪器和设备..... | 1 |
| 7 样品..... | 3 |
| 8 分析步骤..... | 4 |
| 9 结果计算与表示..... | 4 |
| 10 精密度和准确度..... | 4 |
| 11 质量保证和质量控制..... | 5 |

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中气态汞的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中气态汞的活性炭吸附/热裂解原子吸收法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：国家环境分析测试中心。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、北京市朝阳区环境保护监测、天津市滨海新区塘沽环境保护监测站、新疆维吾尔自治区环境监测总站、中国环境科学研究院、清华大学。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固定污染源废气 气态汞的测定 活性炭吸附/热裂解原子吸收法

警告：实验中所使用的内标、替代物和标准样品均为易挥发的有毒化学品，其溶液配制应在通风橱中进行操作，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中气态汞的活性炭吸附/热裂解原子吸收法。

本标准适用于加装高效脱硫、脱硝、除尘的燃煤电厂废气中气态汞的测定。

当采样体积为 10L 时，检出限为 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

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。凡是不注明日期的引用文件，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）

3 方法原理

通过专业采样装置，从固定污染源以低流量、恒速抽取定量体积废气，使废气中气态汞有效富集在吸附管中经过碘或其它卤素及其化合物处理的活性炭材料上。采用直接热裂解原子吸收法或者其它分析方法测定吸附管中活性炭材料中汞的含量和采样体积，计算出气态汞浓度。

4 干扰及消除

采样过程中，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。 SO_2 、 NO_x 会抑制活性炭对汞的捕获，可采用在吸附管前端增加一节碳酸盐类化合物以去除酸性气体。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

6 仪器和设备

6.1 采样系统

典型的气态汞的采样系统通常包括吸附管、采样探头组件、除湿设备、真空泵、气体流量计、样品流量计、温度传感器、气压计、数据记录器（可选），详见图 1。

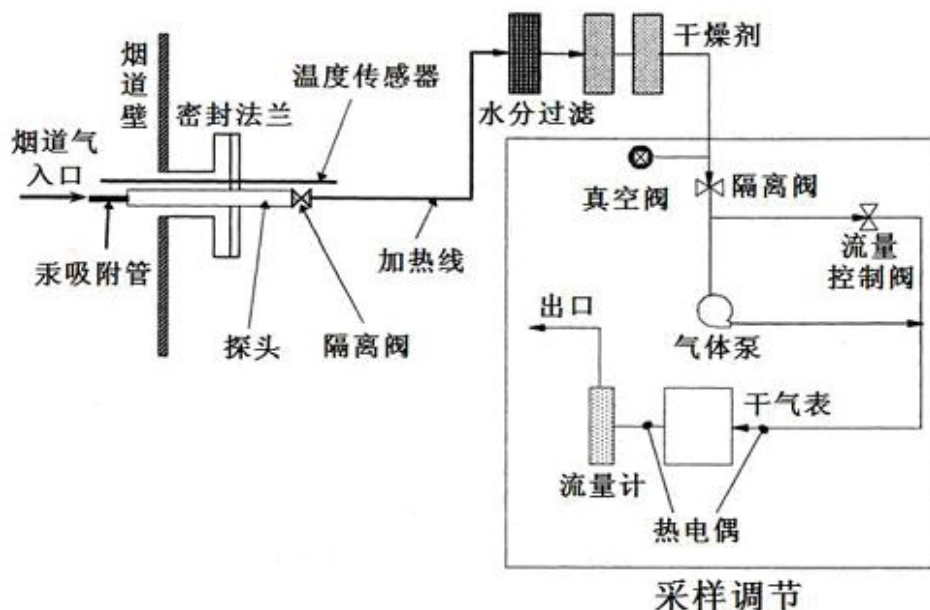


图1 典型的气态汞的采样系统

6.2 活性炭吸附管

吸附管内至少装有两段特制的活性炭（一般指用碘或其它卤素及其化合物处理的活性炭），且每段能够独立分析。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，详见图2。

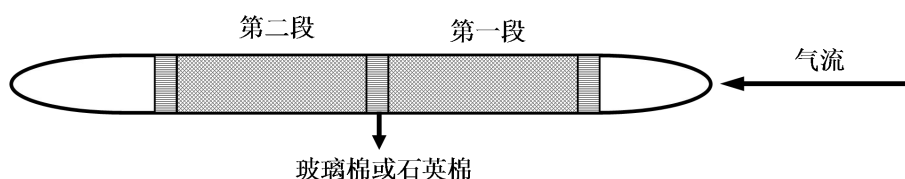


图2 活性炭吸附管

6.3 采样探头组件

确保探头和吸附管之间无泄漏。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。当烟气温度较低时，探头/吸附管组件必须加热防止烟气冷凝。

6.4 除湿设备与保护装置

在气流进入干气流量计之前，应使用除湿装置或系统将气流中水蒸气去除。必要时在干式流量计前加装酸性气体与颗粒物去除装置，避免对流量计造成损坏。

6.5 真空泵

其动力应能够满足系统流量范围。

6.6 气体流量计

用以测定干烟气总体积，使用干式气体流量计，应满足以下要求：

- (1) 样品总体积的测定精度在2%以内；
- (2) 能够在采样流量范围内按选择的流量进行校准；
- (3) 配备将采样体积校准到标准条件所需要的辅助测量设备，如温度传感器、压力测量装置。

6.7 样品流量计和控制器

使用流量指示器和控制器以保证必要的采样流量。

6.8 温度传感器

测量精度在 $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 以内。

6.9 气压计

水银或其它气压计，能够满足测量精度在 0.33kPa 以内。

6.10 数据记录器（可选）

记录相关测试数据，如温度、压力、流量、时间等。

6.11 测汞仪

测汞仪应具备无需前处理对样品直接定量分析汞的功能，可采用热裂解/直接燃烧-原子吸收/原子荧光技术测定活性炭中汞的定量分析方法。

6.12 玻璃量器

除非另有说明，分析时均使用国家标准的 A 级玻璃量器。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 参照 GB/T 16157 的有关规定选取采样点。

7.1.2 采样前应对采样器进行流量校准。

7.1.3 采样前后均应进行检漏。在达到 50KPa 下，单个管路的泄露率不能超过采样流量的 4%。

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

7.1.5 每次采样时，必须使用两根活性炭吸附管进行平行双样的采集，以 0.2-0.6L/min 流量，采样（30-60）min。每隔 5min 记录采样器流量、采样体积、流量计温度、加热设备温度。

7.1.6 采样结束后，记录采样时间、大气压，取下已采样的活性炭管且密封两端，擦净吸附管外壁的沉积物。

7.2 现场空白样品的采集

将活性炭吸附管运输到现场，同已采集样品的吸附管一同存放并带回实验室分析。每次采集样品，都应至少带一个现场空白样品。

7.3 加标样品的采集

采用三段式吸附管（见图 3）进行现场加标样品的采集，加标量应为实际汞采样量的 50%-150%，每三组样品应包含一个加标样品。加标的方法可以采用直接购买已经加标的活性炭管，或者在实验室采用向吸附管内添加已知质量的气态汞。

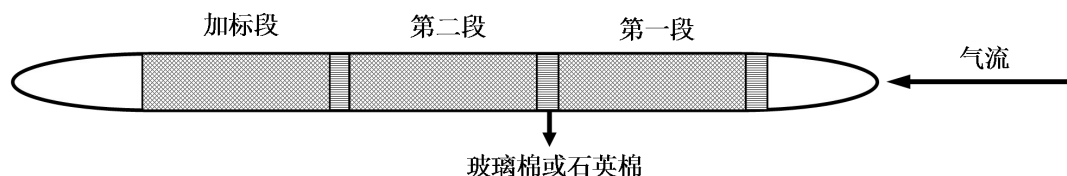


图 3 加标用活性炭吸附管

7.4 样品的保存

所有样品应放入密闭样品存储容器中常温保存，保存时间 14d。

8 分析步骤

样品分析系统至少包括电源供给、热处理室单元、汞分析仪和电脑控制单元，样品可以直接进入系统进行分析。

8.1 标准系列测定

分析系统应进行六点以上的多点校准，现场样品应在确定的分析量程范围内。校准曲线线性相关系数 r 必须大于等于 0.999。

8.2 样品的测定

在与绘制标准曲线相同的条件下，将试样和空白试样放入样品分析系统内测定汞质量。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

固定污染源废气中气态汞浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 按式 (1) 计算：

$$\rho(\text{Hg}, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{m_1 + m_2 - m_0}{V_{\text{nd}}} \quad (1)$$

式中： ρ ----标准状况 (273K, 101.325kPa) 下干烟气气态汞浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

m_1 ----吸附管中第一段中实测的汞质量， μg ；

m_2 ----吸附管中第二段中实测的汞质量， μg ；

m_0 ----活性炭空白样品中的汞质量， μg ；

V_{nd} ----标准状况下干烟气的采样体积， m^3 。

9.2 结果表示

计算结果保留 3 位有效数字。样品浓度低于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留到小数点后第 2 位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室对浓度水平为 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的气态汞模拟烟气进行测定，每个样品测定 6 次。

实验室内相对标准偏差分别为：4.81%~9.69%，7.47%~9.93%，7.09%~9.64%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.51%、4.05%、4.68%；

重复性限分别为： $1.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

再现性限分别为： $1.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $9.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

10.2 准确度

6 家实验室对浓度水平为 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的气态汞模拟烟气进行测定，每个样

品测定 6 次。

相对误差分别为：-9.28%~7.94%、0.00%~9.96%、-9.96%~-2.26%；

相对误差的最终值为：-1.75%±5.98%、6.36%±4.31%、-8.45%±3.04%。

11 质量保证和质量控制

11.1 质量保证和质量控制参照 HJ/T 373 的相关规定执行。

11.2 平行样的一致性

对于汞浓度 $>1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，相对偏差（RD） $\leq 10\%$ ；对于汞浓度 $\leq 1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，相对偏差（RD） $\leq 20\%$ 。相对偏差按式（2）计算：

$$RD(\%) = \frac{|\rho_a - \rho_b|}{\rho_a + \rho_b} \times 100 \quad (2)$$

式中：RD----两个平行样之间的相对偏差，%；

ρ_a ----吸附管 a 采样期间实测的汞浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_b ----吸附管 b 采样期间实测的汞浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

11.3 穿透率

对于汞浓度 $>1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，第二段活性炭的穿透率 $B \leq 10\%$ ；对于汞浓度 $\leq 1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，穿透率 $B \leq 20\%$ 。按式（3）计算第二段活性炭的穿透率：

$$B(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (3)$$

式中：B----每支吸附管中第二段活性炭的穿透率，%；

m_1 ----吸附管中第一段中实测的汞质量， μg ；

m_2 ----吸附管中第二段中实测的汞质量， μg 。

11.4 现场加标回收率

单个现场加标样品的回收率 R 在 85%-115%之间。按式（4）计算现场加标回收率：

$$R(\%) = \frac{m_{\text{回收}}}{m_{\text{加标}}} \times 100 \quad (4)$$

式中：R----每个现场加标样品的回收率，%；

$m_{\text{回收}}$ ----实测的汞质量， μg ；

$m_{\text{加标}}$ ----加标的汞质量， μg 。