

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 543-201□

代替 HJ 543-2009

固定污染源废气 总汞的测定 冰浴吸收瓶采样-冷原子吸收分光光度法

Stationary source emission-Determination of total mercury-Ice bath impinger sampling-cold atomic absorption spectrophotometry

(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

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. 术语和定义.....	1
4. 方法原理.....	1
5. 干扰及消除.....	2
6. 试剂和材料.....	2
7. 仪器和设备.....	3
8. 样品.....	4
9. 分析步骤.....	5
10. 结果计算与表示.....	5
11. 精密度和准确度.....	7
12. 质量保证和质量控制.....	7
13. 注意事项.....	7

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总汞的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中总汞的冰浴吸收瓶采样-冷原子吸收分光光度法。

本标准是对《固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法（暂行）》（HJ 543-2009）的修订。

本标准首次发布于 2009 年，原起草单位为北京市环境保护监测中心。本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

——修改了采样方法、分析试剂和材料、数据处理方法等主要技术内容。

自本标准实施之日起，《固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法（暂行）》（HJ 543-2009）废止。

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：清华大学、中国环境科学研究院、中日友好环境保护中心。

本标准验证单位：清华大学、中国环境科学研究院、中日友好环境保护中心、中国环境监测总站、北京市环境保护监测中心、浙江大学。

本标准由环境保护部 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 总汞的测定 冰浴吸收瓶采样-冷原子吸收分光光度法

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。

1.适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中总汞的冰浴吸收瓶采样-冷原子吸收分光光度法。

本方法采样体积为 500 - 1500 L 时，检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，最佳测定范围为 0.5 - 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

本方法不适用于烟气中 SO_2 浓度高于 0.25%（体积比）的情况。

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.术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1.

颗粒态汞 particulate-bound mercury

指烟气中吸附在颗粒物上的汞。

3.2.

气态二价汞 gaseous oxidized mercury

指烟气中形态处于二价的气态汞，又称为气态活性汞，主要包括氯化汞 (HgCl_2)、氧化汞 (HgO)、硫酸汞 (HgSO_4) 等。

3.3.

气态元素汞 gaseous elemental mercury

指烟气中形态处于零价的气态汞，又称为气态零价汞。

4.方法原理

本方法在等速采样的前提下，使烟气样品依次经过石英玻璃采样管、过滤器和一组吸收瓶（三个氯化钾吸收瓶、一个双氧水/硝酸吸收瓶、三个高锰酸钾/硫酸吸收瓶）。烟气样品中的颗粒态汞被过滤器捕集，气态二价汞被前三个吸收瓶捕集，气态零价汞被后四个吸收瓶捕集。颗粒物上的汞在热解或消解之后采用冷原子吸收分光光度法进行测定，吸收液中的汞被还原后使用冷原子吸收分光光度法进行测定。

5. 干扰及消除

高浓度的二氧化硫可能对结果造成干扰。在高二氧化硫浓度 (>0.25%, 体积比) 烟气条件下 (如有色金属冶炼行业), 可通过提高 4 号瓶过氧化氢浓度或增加过氧化氢吸收瓶的方式来改善对二氧化硫的吸收效果, 也可将氯化钾的吸收瓶替换为氢氧化钾的吸收瓶。

6. 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, 试剂的汞浓度空白低于 0.1 ng/ml。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

- 6.1. 硫酸 (H_2SO_4), $\rho = 1.84\text{g/ml}$ 。
- 6.2. 硫酸溶液, 1+1。
- 6.3. 硝酸 (HNO_3), $\rho = 1.41\text{g/ml}$ 。
- 6.4. 硝酸溶液, 1+9。
- 6.5. 盐酸 (HCl), $\rho = 1.20\text{g/ml}$ 。
- 6.6. 盐酸溶液, 1+4。
- 6.7. 过氧化氢 (H_2O_2), $\rho = 1.13\text{g/ml}$ 。
- 6.8. 盐酸羟胺溶液: $c ((\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{HCl}) = 10\%$, 1%。

称取 50g 盐酸羟胺溶于 500ml 水中, 混匀, 得到 10% 的盐酸羟胺溶液, 移入聚四氟乙烯瓶中保存。取 10% 的盐酸羟胺溶液 50ml, 定容到 500ml, 混匀, 得到 1% 的盐酸羟胺溶液, 移入聚四氟乙烯瓶中保存。

- 6.9. 氯化钾溶液: $c (\text{KCl}) = 1\text{mol/l}$ 。

称取 74.5g 氯化钾溶于 1000ml 水中, 混匀, 移入聚四氟乙烯瓶中保存。

- 6.10. 高锰酸钾溶液: $c (\text{KMnO}_4) = 5\%$ 。

称取 25g 高锰酸钾溶于 500ml 水中, 混匀, 移入聚四氟乙烯瓶中保存。

- 6.11. 氯化亚锡溶液: $c (\text{SnCl}_2) = 10\%$ 。

称取 10g 氯化亚锡溶于 100ml 水中, 混匀, 移入聚四氟乙烯瓶中保存。

- 6.12. 重铬酸钾溶液: $c (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 5\%$ 。

称取 5g 重铬酸钾溶于 100ml 水中, 混匀, 移入聚四氟乙烯瓶中保存。

- 6.13. 汞标准溶液, $1000\mu\text{g/ml}$ 。

- 6.14. 汞标准储备液, $1\mu\text{g/ml}$ 。

取 0.1ml 汞标准溶液 (6.13), 加入硝酸溶液 (6.4) 稀释到 100ml, 得到 $1\mu\text{g/ml}$ 的汞标准储备液。

- 6.15. 汞标准中间液, 10ng/ml 。

取 1ml 汞标准储备液 ($1\mu\text{g/ml}$), 加入硝酸溶液 (6.4) 稀释到 100ml, 得到 10ng/ml 的汞标准中间液。

- 6.16. 变色硅胶。
 6.17. 冰块。
 6.18. 一般实验室常用仪器与设备。

7. 仪器和设备

7.1. 烟气汞采样系统

采样系统主要应包括恒温采样管、恒温过滤箱、吸收瓶箱、采样抽气泵、控制测量箱、脐带电线等单元。烟气样品采集使用的汞采样系统如图 1 所示。

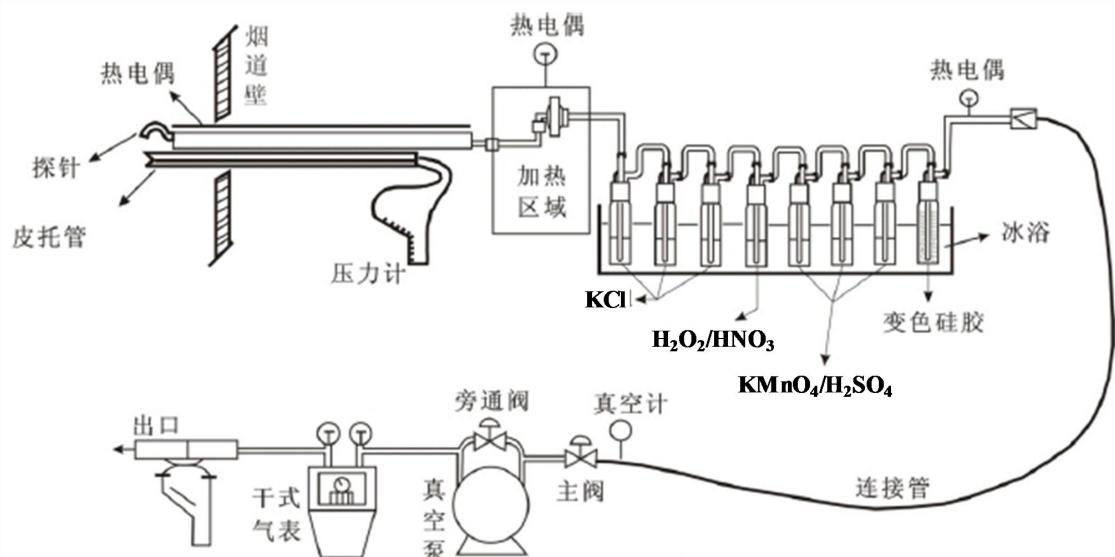


图 1 烟气汞采样系统

恒温石英玻璃采样管需要能够测定烟气的静压、流速和温度等相关参数。采样管的温度控制在 120° C，主要为了防止烟气中的水蒸汽凝结而使烟气中的汞没有完全进入汞的采样收集系统。恒温过滤箱内的主要部分是过滤器，用于收集颗粒态汞，温度控制在 120° C。当颗粒物浓度较高时需要在过滤器前加旋风分离器。吸收瓶箱装有 8 个吸收瓶，其中 1#、2#、3# 吸收瓶装有 100ml 的氯化钾溶液（6.9），用于吸收烟气中的气态二价汞。4# 吸收瓶装有 1ml 过氧化氢（6.7）、50ml 硝酸溶液（6.4）和 49ml 去离子水，5#、6#、7# 吸收瓶装有 80ml 高锰酸钾溶液（6.10）和 20ml 硫酸溶液（6.2），用于吸收烟气中的气态元素汞。8# 吸收瓶装有硅胶，主要用于测量烟气中的水分含量。采样时，所有的吸收瓶均置于冰浴中，用以降低吸收瓶吸收液的温度。

- 7.2. 冷原子吸收分光光度计，精度为 0.05ng/ml。
- 7.3. 天平，量程为 1000g，精度为 0.01g。
- 7.4. 磁力搅拌器。
- 7.5. 移液器，1000 μ l。
- 7.6. 容量瓶，100ml。
- 7.7. 容量瓶，500ml。
- 7.8. 容量瓶，1000ml。
- 7.9. 还原瓶，20ml。
- 7.10. 聚四氟乙烯瓶，100ml。
- 7.11. 聚四氟乙烯瓶，500ml。
- 7.12. 聚四氟乙烯瓶，1000ml。

8. 样品

8.1. 采样准备

8.1.1. 过滤器的准备

在 20° C 条件下，干燥采样使用的石英滤膜，使其在 6h 之内达到恒重，记录下测得的值，精确到 0.1mg。使用干净的镊子，在过滤器的滤垫上放上一张经过称量的滤膜。

8.1.2. 吸收瓶箱的准备

用硝酸溶液（6.4）清洗和浸泡所有的玻璃器皿，再用去离子水润洗，最后利用丙酮干燥，测试前用防尘膜或橡胶塞密封玻璃器皿的所有进口，以防止玻璃器皿内壁受到污染。在所有吸收瓶中装入相应的吸收液或硅胶，记录下所有吸收瓶装吸收液或硅胶后的重量，这些数据将在计算烟气样品水分含量时用到。将冰块放入装有吸收瓶的箱子里，加入适量水。

8.2. 样品的采集

8.2.1. 密闭性测试

塞上管嘴，打开抽气泵，观察流量。若流量在 0.02L/min 以下，证明系统气密性良好，可以开始测试；否则需逐段检查气密性，直到通过气密性检查。

8.2.2. 等速采样

保持±10%以内的等速采样率，等速采样方法参考 GB/T 16157。采样管和过滤器的温度控制在 120° C 左右。记录烟气温度、采样管和过滤器温度、流量计温度、烟气动压、泵的真空度等基本参数。在测试开始前和结束后分别记录干烟气流量计读数。将控制箱调节水平，并将皮托计调零。打开泵，使管嘴的方向对准气流方向，封住采样管周围的空隙，防止外界大气进入采样口。读取皮托计的示数，启动秒表，打开并调节控制阀，直到达到等速采样，在整个过程中需要始终保持等速采样。采样时间一般为 1 - 3h，根据烟气中汞含量的多少，现场进行调整。当烟气汞浓度在 0.5 - 10 μ g/m³ 时，采样时间在 2 - 3h；当烟气汞浓度在 10 - 100 μ g/m³ 时，采样时间在 1 - 2h。在采样结束时，再进行密闭性测试，保证样品的代表性。

8.3. 样品的保存

8.3.1. 滤膜样品的保存

将滤膜从滤垫上小心取下，称量滤膜和颗粒物的质量，将滤膜放入自封袋进行保存。如果需要折叠滤膜，要保证所有的颗粒物都留在滤膜上。使用无污染的非金属毛刷将滤垫上的颗粒物转移到玻璃皿中，盖好盖，贴上标签。滤膜样品应在4°C情况下保存，保存时间为45天。

8.3.2. 吸收液样品的保存

擦干每个吸收瓶的外表面，再次称量并记录每个吸收瓶的质量。

1#、2#、3#瓶及其连接的弯管用硝酸溶液(6.4)清洗，使留在吸收瓶和弯管内壁的液滴完全进入吸收液中，少量滴加高锰酸钾溶液(6.10)，中和溶液中溶解的SO₂，直到溶液恰好变为浅紫色，若溶液颜色过深，则用盐酸羟胺溶液(6.8)回滴，最后加入1mL重铬酸钾溶液(6.12)，用于保存。

4#瓶及连接的弯管用硝酸溶液(6.4)清洗，接着大量滴加高锰酸钾溶液(6.10)，使溶液中的过氧化氢完全被反应，溶液恰好变为浅紫色，若溶液颜色过深，用盐酸羟胺溶液(6.8)回滴，最后加入1mL重铬酸钾溶液(6.12)，用于保存。

5#、6#、7#瓶及其连接的弯管用硝酸溶液(6.4)清洗，直接加入盐酸羟胺溶液(6.8)，使溶液达到浅紫色，最后加入1mL重铬酸钾溶液(6.12)，用于保存。

以上的吸收液样品在4°C情况下最长保存时间为45天。

9. 分析步骤

9.1. 校准

用移液器分别移取汞标准中间液(6.15)0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL至20mL还原瓶中，再补充硝酸溶液(6.4)至液体总体积为5mL，配置成0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00ng/mL的标准系列。然后分别加1mL氯化亚锡溶液(6.11)，用冷原子吸收分光光度计(7.2)测量其吸光度，并绘制校准曲线。

9.2. 测定

用移液器取5.00mL待测的吸收液，若浓度吸收液汞浓度较高时，可准确移取一定体积的待测吸收液，取一定量硝酸溶液(6.4)稀释到5mL。加入1mL氯化亚锡溶液(6.11)，测其吸光度，并计算得到吸收液中汞的浓度。

滤膜样品汞含量的分析可采用热解—冷原子吸收分光光度法或湿法消解—冷原子吸收分光光度法进行分析。

10. 结果计算与表示

10.1. 烟气水分含量计算

$$B_s = \sum_1^8 \frac{W_{i3} - W_{i2}}{V_m} \quad (1)$$

式中：B_s——烟气中水分的含量，g/m³；

W_{i2}——撞击瓶在装吸收液之后测试之前称得的质量，g；

W_{i3} ——撞击瓶在测试之后提取之前称得的质量, g;

V_m ——采集的烟气的体积, m³。

10.2. 烟气汞浓度的计算

$$\text{Hg}^p = \frac{\text{IR} \cdot (M_{f2} - M_{f1})}{V_m} \quad (2)$$

式中: Hg^p——烟气中颗粒态汞的含量, μg/m³;

IR——冷原子分光光度计测试浓度, μg/g;

M_{f1} ——滤膜在测试之前称得的质量, g;

M_{f2} ——滤膜在测试之后称得的质量, g;

V_m ——采集的烟气的体积, m³。

$$\text{Hg}^{2+} = \sum_1^3 \frac{\text{IR} \cdot (W_{i4} - W_{i1})}{V_m} \quad (3)$$

式中: Hg²⁺——烟气中气态二价汞的含量, μg/m³;

IR——冷原子分光光度计测试浓度, μg/g;

W_{i1} ——撞击瓶在装吸收液之前称得的质量, g;

W_{i4} ——撞击瓶在提取之后称得的质量, g;

V_m ——采集的烟气的体积, m³。

$$\text{Hg}^0 = \sum_4^7 \frac{\text{IR} \cdot (W_{i4} - W_{i1})}{V_m} \quad (4)$$

式中: Hg⁰——烟气中气态元素汞的含量, μg/m³;

IR——冷原子分光光度计测试浓度, μg/g;

W_{i1} ——撞击瓶在装吸收液之前称得的质量, g;

W_{i4} ——撞击瓶在提取之后称得的质量, g;

V_m ——采集的烟气的体积, m³。

$$\text{Hg}^T = \text{Hg}^p + \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0 \quad (5)$$

式中: Hg^T——烟气中总汞的含量, μg/m³;

Hg^p——烟气中颗粒态汞的含量, μg/m³;

Hg²⁺——烟气中气态二价汞的含量, μg/m³;

Hg⁰——烟气中气态元素汞的含量, μg/m³。

10.3. 标况下汞浓度的换算

$$\text{Hg}' = \text{Hg} \cdot \frac{T_0}{T_m} \quad (6)$$

式中: Hg'——标况下烟气中汞的含量, μg/Nm³;

Hg——烟气中汞的含量, μg/m³;

T_0 ——标况下的烟气温度, 273.15K;

T_m ——干烟气流量计温度, K。

11. 精密度和准确度

11.1. 精密度

6个实验室对浓度水平为 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一模拟烟气气体样品进行了平行6次的精密度测试:

测定平均值分别为 $4.87\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $14.00\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $36.85\mu\text{g}/\text{m}^3$;

实验室内相对标准偏差分别为: 5.1~7.84%, 8.66~12.2%, 3.96~8.43%;

实验室间相对标准偏差分别为 0.84%、1.85%、1.11%;

重复性 r 分别为 $0.90\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.08\mu\text{g}/\text{m}^3$;

再现性 R 分别为 $0.90\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.08\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

11.2. 准确度

6个实验室对浓度水平为 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一模拟烟气气体样品进行了平行6次的准确度测试:

相对误差分别为-3.5~10%、-9.3~-4.07%、-11.32~-7.66%;

相对误差的最终值为 $5.67\pm 5.10\%$ 、 $-6.66\pm 1.73\%$ 、 $-9.36\pm 1.22\%$ 。

12. 质量保证和质量控制

质量保证和质量控制参照 HJ/T 373 相关规定执行。

12.1. 试验器皿清洗

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 40min, 以除去器壁上吸附的汞。

12.2. 空白试验

测定样品前必须做试剂空白试验, 空白值应不超过 $0.1\text{ng}/\text{ml}$ 或小于最小测试浓度的 10%。每批样品至少做 2 个空白试验。

在每个采样点位处, 采样前应保证完成一次现场空白实验。空白实验在采样点附近环境大气中进行, 空白值应小于相应采样点位最小测试浓度的 10%。

12.3. 平行试验

每批样品至少做 3 个平行样品。测试平行度小于 $\pm 10\%$, 样品分析平行度小于 $\pm 10\%$ 。

12.4. 吸收充分性检验

三个 KCl 吸收瓶中, 第一个吸收瓶中的汞占三个吸收瓶的 85%以上且第三个吸收瓶中的汞占三个吸收瓶的 5%以下, 表示烟气中的气态二价汞被充分吸收。三个 KMnO₄/H₂SO₄ 吸收瓶中, 第一个吸收瓶中的汞占三个吸收瓶的 85%以上且第三个吸收瓶中的汞占三个吸收瓶的 5%以下, 表示烟气中的气态元素汞被充分吸收。

13. 注意事项

实验过程中产生的废液可置于密闭容器中保存, 委托相关单位进行处理。