

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 917-2017

固定污染源废气 气态汞的测定 活性炭吸附/热裂解原子吸收分光光度法

Stationary source emission—Determination of total gaseous mercury

—Carbon sorbent traps / thermal cracking atomic absorption

spectrophotometric method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-28 发布

2018-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

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 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
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.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	6
13 注意事项.....	6

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/热裂解原子吸收分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：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、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、北京市朝阳区环境保护监测站和天津市滨海新区塘沽环境保护监测站。

本标准环境保护部2017年12月28日批准。

本标准自2018年4月1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

原子吸收分光光度法

警告：实验中使用的硫酸具有强烈的腐蚀性， HgCl_2 标准溶液具有毒性，试剂配制过程应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道和接触皮肤、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/热裂解原子吸收分光光度法。

本标准适用于加装脱硝、除尘、脱硫的燃煤电厂排放烟气中气态汞的测定。

当采样体积为 10 L（标准状况下干烟气），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

3 方法原理

通过本标准规定的采样系统，使废气中气态汞有效富集在经过碘或其他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分光光度法测定吸附管中活性炭材料中的汞含量，根据采样体积，计算气态汞浓度。

4 干扰和消除

SO_2 、 NO_x 会抑制活性炭对汞的捕获，在吸附管前端加碳酸盐类化合物可去除酸性气体的干扰。

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试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 氯化汞 (HgCl_2)。

5.2 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

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

移取 6.9 ml 硫酸 (5.2) 缓缓加入适量水中, 冷却后稀释, 定容至 500 ml, 混匀。

5.4 汞标准贮备液: $\rho(\text{Hg})=1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.1354 g 氯化汞 (5.1), 用硫酸溶液 (5.3) 溶解并稀释, 定容至 100 ml。也可使用市售有证汞标准物质。

5.5 汞标准使用液: $\rho(\text{Hg})=10.0 \text{ mg/L}$ 。

移取汞标准贮备液 (5.4) 1.00 ml, 用硫酸溶液 (5.3) 稀释, 定容至 100 ml。临用现配。

6 仪器和设备

6.1 采样系统

6.1.1 采样系统组成

典型的气态汞的采样系统通常包括活性炭吸附管、采样探头、温度传感器、除湿装置、采样控制器、采样泵, 详见图 1。

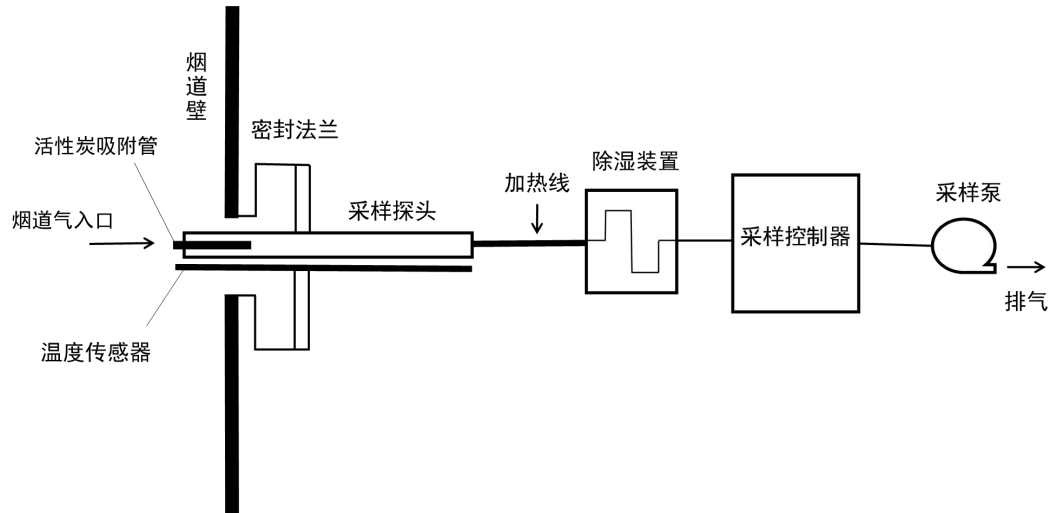


图 1 典型的气态汞采样系统

6.1.2 活性炭吸附管

6.1.2.1 两段式

吸附管内装有两段特制的用碘或其他卤素及其化合物处理的活性炭, 且每段能够独立分析, 见图 2。

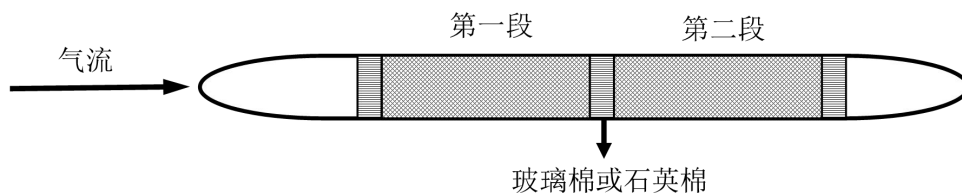


图 2 两段式活性炭吸附管

6.1.2.2 三段式

吸附管内装有三段特制的活性炭，其中加标段活性炭添加已知质量的汞，也可采用市售已经加标的活性炭管，见图3。

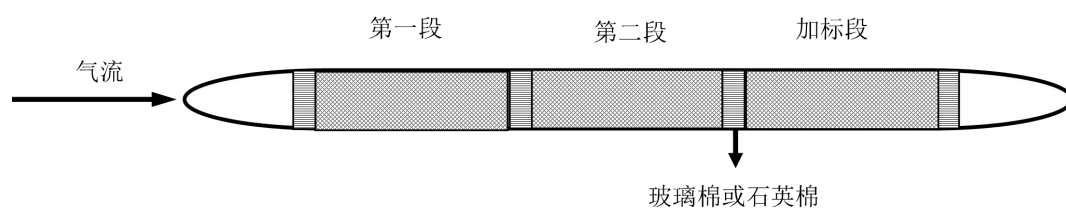


图3 三段式活性炭吸附管

6.1.3 采样探头

探头具备加热功能（加热温度不低于 120℃），防止烟气冷凝。

6.1.4 温度传感器

测量精确度在±1.5℃以内。

6.1.5 除湿装置

在气流进入采样控制器之前，应使用除湿装置将气流中水蒸气去除。

6.1.6 采样控制器

用于测定干烟气总体积，可以控制采样流量保持在±10%以内。

6.1.7 采样泵

动力应能够满足系统流量范围要求。

6.2 测汞仪

具有热裂解单元，将样品中的汞原子化形成气态汞，采用原子吸收分光光度法定量分析汞，检出限应小于 2.0 μg/kg。

6.3 其他

一般实验室常用仪器与设备。

7 样品

7.1 样品采集

固定污染源废气采样点位布设及采样应符合 GB/T 16157 中的有关规定。采样前后均应进行密闭性检测。每次采样时，必须使用两根活性炭吸附管（6.1.2.1）进行平行双样的采集，以 0.2 L/min~0.6 L/min 流量，采样时间不少于 30 min。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。

每次采样时都应至少取一支空白活性炭吸附管（6.1.2.1），带至采样现场作为全程序空白样品，与采集的样品一同存放并带回实验室分析。

7.2 样品保存

所有样品应放入密闭样品存储容器中常温保存，样品可保存 14 d。

7.3 动态加标样品

取一支三段式吸附管（6.1.2.2）按与样品采集相同的操作步骤（7.1）进行动态加标样品的采集，加标量应为实际汞采样量的 50%~150%，每批次应采集一个动态加标样品。

7.4 实验室空白样品

采用空白活性炭吸附管（6.1.2.1）作为实验室空白样品。

8 分析步骤

8.1 仪器分析参考条件

根据仪器使用说明书优化测定条件或参数。热裂解温度应大于 650℃。

8.2 标准曲线的建立

分别移取汞标准使用液（5.5）0 μl、10.0 μl、20.0 μl、40.0 μl、60.0 μl、80.0 μl 和 100 μl 至样品舟中，制备汞含量分别为 0 ng、100 ng、200 ng、400 ng、600 ng、800 ng 和 1000 ng 的标准系列。按照测汞仪操作程序分别进行测定，以仪器响应值对汞含量建立标准曲线。

注：标准曲线也可以称取不同质量土壤或沉积物含汞标准样品配制。

8.3 样品测定

将活性炭吸附管两端的密封帽打开，将间隔的石英棉及各段活性炭分别转移至样品舟中，按与标准曲线（8.2）相同的条件进行样品的测定。

8.4 空白样品的测定

8.4.1 全程序空白样品的测定

按照与样品的相同条件（8.3）进行测定，测定全程序空白样品汞含量。

8.4.2 实验室空白样品的测定

按照与样品的相同条件（8.3）进行测定，测定实验室空白样品（7.4）汞含量。

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按公式（1）计算：

$$\rho = \frac{m_1 + m_2 - m_0}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中： ρ ——标准状况（273.15 K，101.325 kPa）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含量，ng；

m_2 ——吸附管中第二段中实测的汞含量，ng；

m_0 ——实验室空白样品中的汞含量，ng；

V_{nd} ——标准状况下干烟气的采样体积，L。

9.2 结果表示

当测定结果小于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留小数点后 1 位；当测定结果大于等于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留 3 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对浓度水平为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $20.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的气态汞模拟烟气重复采集 6 个样品进行测定：实验室内相对标准偏差分别为 4.8%~9.7%，7.5%~9.9%，7.1%~9.6%；实验室间相对标准偏差分别为 4.5%、4.1%、4.7%；重复性限分别为 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

10.2 准确度

六家实验室对浓度水平为 $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $20.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的气态汞模拟烟气重复采集 6 个样品进行测定：相对误差分别为 -9.3%~7.9%、0.0%~10.0%、-10.0%~-2.3%；相对误差的最终值为 $-1.8\% \pm 6.0\%$ 、 $6.4\% \pm 4.3\%$ 、 $-8.5\% \pm 3.0\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白样品

以采样体积为 10 L 计，全程序空白样品的测定值（8.4.1）不应超过检出限；以采样体积为 10 L 计，实验室空白样品的测定值（8.4.2）不应超过检出限。

11.2 标准曲线

标准曲线相关系数应 ≥ 0.999 。

11.3 平行样

当汞浓度 $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，平行样测定的相对偏差（RD） $\leq 10\%$ ；当汞浓度 $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，平行样测定的相对偏差（RD） $\leq 20\%$ 。

11.4 穿透率

当汞浓度 $>1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，吸附管的穿透率 $B\leq 10\%$ ；当汞浓度 $\leq 1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，穿透率 $B\leq 20\%$ 。按公式（2）计算吸附管的穿透率：

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

式中： B —吸附管的穿透率，%；

m_2 —吸附管第二段活性炭中实测的汞含量，ng；

m_1 —吸附管第一段活性炭中实测的汞含量，ng。

11.5 动态加标回收率

动态加标样品的回收率 R 在85%~115%之间。

12 废物处理

实验中产生的含汞废气在排除之前使用含卤素活性炭吸附，所产生的废渣废液应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 吸附管必须安装在探头内，以便烟气直接进入吸附管内，确保探头和吸附管之间无泄漏。

13.2 采样时，流量须控制在规定范围内，流量过高易导致活性炭的穿透。

13.3 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，以较小流量，较长时间的采样，获得足够量的待测污染物。