

燃煤电厂烟气 气态总汞的测定 活性炭管吸附-热裂解原子吸收分光光度法

Coal-fired power plant flue gas-Determination of total gaseous mercury-Carbon sorbent traps-thermal cracking atomic absorption spectrophotometry

2016 - 07 - 15 发布

2016 - 09 - 01 实施

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分 标准的结构和编写》的规则编制。

本标准由新疆维吾尔自治区环境保护厅提出并归口。

本标准起草单位：新疆维吾尔自治区环境监测总站。

本标准主要起草人：申旭辉、马超、綦振华、邱连勇、韩磊、郭亮、贺承启、苏前、胡安、贺华。

燃煤电厂烟气 气态总汞的测定

活性炭管吸附-热裂解原子吸收分光光度法

1 范围

本标准规定了活性炭管吸附-热裂解原子吸收分光光度法测定燃煤电厂烟气中气态总汞的方法。本标准适用于安装脱硫、脱硝、除尘的燃煤电厂烟气中气态总汞的测定。当采样体积为12L时，方法检出限为 $0.05\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

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/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 373-2007 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

将一定体积的烟气以恒定流速抽取到活性炭吸附管中，烟气中的汞被吸附管中的吸附剂捕集得到样品。结合热裂解原子吸收分光光度法，测定样品在 253.7nm 波长处的吸光度值，汞含量与吸光度值成正比。

4 干扰消除

采样过程中，烟气中的颗粒物可能导致活性炭吸附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； SO_2 、 NO_x 等酸性气体会抑制活性炭对汞的吸附，当烟气中酸性气体含量较高时，可采用在吸附管前端增加一段碳酸钠以去除酸性气体的干扰。

5 试剂与材料

5.1 未作说明的，所用试剂均为分析纯化学试剂。

5.2 碳酸钠：优级纯，马弗炉中以 750°C 烘烤 30min，除汞。

5.3 汞标准物质：土壤成分分析标准物质。

5.4 活性炭吸附管

至少装有两段能独立分析的汞吸附剂（特制活性炭），第一段为分析段，主要吸附烟气中的气态汞，第二段为备用段，主要吸附穿透的气态汞。

6 仪器和设备

- 6.1 原子吸收汞分析仪。
- 6.2 天平：精度为 0.01mg。
- 6.3 马弗炉

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 采样点设置按照 GB/T 16157 的规定执行，一般设置在烟气净化设施之后；仪器的采样管前端置于尽量靠近烟道断面的中心位置。

7.1.2 采样系统见图 1 所示，通常包括采样探头组件、除湿设备、真空泵、气体流量计、温度传感器、气压计等

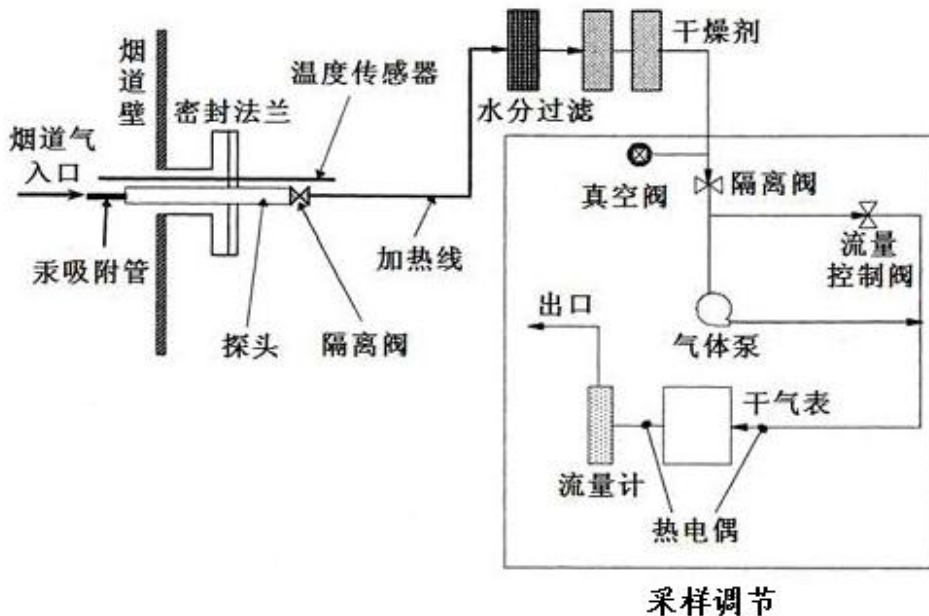


图1 气态汞采样系统图

7.1.3 采样前后均必须进行检漏测试且合格（检漏时各路流量应不高于预设采样流量的 4%），采样设备探头加热装置温度控制在 110℃~120℃，采样流量设定在 0.2L/min~1.0L/min 之间，累计采样体积应不低于 12L。

7.1.4 采样体积 12L 为标准状况（273K，101.325kPa）下的干烟气体积。

7.1.5 采样结束后密封活性炭吸附管的两端，记录采样时间、采样流速、大气压等。

7.2 现场空白样品

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。每批样品至少带 1 个现场空白样品。

7.3 样品加标

样品加标量应为实际汞采样量的50%~150%，每3组样品应包含1个加标样品。加标方法可以在实验室向活性炭吸附管中加入已知质量的气态汞，或者直接购买加标活性炭吸附管。

7.4 样品保存

于密闭存储容器中常温保存，保存时间15d。

8 分析步骤

8.1 仪器准备

分析系统应包括电源供给、热裂解模块、汞分析仪和电脑控制单元。样品可直接进入分析系统进行测定。

8.2 校准曲线

在规定的仪器条件下，采用有证标准物质进行校准曲线的绘制。校准曲线的绘制可参考以下推荐的方法，也可根据实际情况绘制不同测定范围的校准曲线。

8.2.1 低浓度校准曲线的绘制

分别称取 0、25.00、50.00、100.00、150.00、200.00、250.00mg 土壤成分分析标准物质（汞浓度为 $0.29\mu\text{g}/\text{g} \pm 0.03\mu\text{g}/\text{g}$ ），放入汞分析系统中，依次测量标准系列的吸光度值。以标准物质的汞质量为横坐标，相应的吸光度值为纵坐标，可得汞质量与吸光度值关系的校准曲线，相关系数 r 大于等于 0.999。

8.2.2 高浓度校准曲线的绘制

分别称取 0、100.00、200.00、300.00、400.00、500.00、600.00mg 土壤成分分析标准物质（汞浓度为 $0.59\mu\text{g}/\text{g} \pm 0.05\mu\text{g}/\text{g}$ ），校准曲线绘制步骤同 8.2.1。

8.3 样品的测定

从活性炭管中逐段取出样品，取出一段分析一段，记录各段样品的名称以及在吸附管中相应的位置。在与绘制校准曲线相同的条件下将样品放入汞分析仪中，测定样品中汞的吸光度值。样品中汞的吸光度值应在校准曲线的线性范围内，样品中汞的吸光度值代入校准曲线的线性回归方程，求得样品中的汞质量。

9 结果计算与表示

9.1 计算

烟气中气态总汞的浓度按式（1）、（2）、（3）计算：

$$c = \frac{c_a + c_b}{2} \dots\dots\dots (1)$$

$$c_a = \frac{m_{a1} + m_{a2} + m_{a3} + m_{a4} - m_0}{V_a} \dots\dots\dots (2)$$

$$c_b = \frac{m_{b1} + m_{b2} + m_{b3} + m_{b4} - m_0}{V_b} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

c ——标准状况（273K，101.325kPa）下干烟气中气态总汞的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

c_a 、 c_b ——吸附管a、吸附管b测得的标准状况（273K，101.325kPa）下干烟气中气态总汞浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

m_{a1} 、 m_{a2} 、 m_{a3} 、 m_{a4} ——吸附管a中第一段棉、第一段活性炭、第二段棉、第二段活性炭中汞的质量， μg ；

m_{b1} 、 m_{b2} 、 m_{b3} 、 m_{b4} ——吸附管b中第一段棉、第一段活性炭、第二段棉、第二段活性炭中汞的质量， μg ；

m_0 ——空白样品吸附管中汞的质量， μg ；

V_a 、 V_b ——吸附管a、吸附管b所采集的标准状况（273K，101.325kPa）下干烟气的体积， m^3 。

9.2 结果表示

当测定结果小于 $1.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留到小数点后第2位；大于等于 $1.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 方法的精密度

4家实验室对浓度为 $5.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $20.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的汞模拟烟气进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：7.13%~8.14%、7.25%~9.69%、7.78%~8.72%。

10.2 方法准确度

4家实验室对浓度为 $2.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $20.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的汞模拟烟气进行测定：

相对误差分别为：-6.91%~-2.83%、1.69%~8.67%、-2.26%~0.79%。

11 质量保证和质量控制

质量保证和质量控制按照 HJ/T 373-2007 中的相关规定执行。

11.1 仪器设备

仪器及部分辅助设备必须经有关计量检定单位检定合格，且在检定有效期内。

11.1.1 气压计

测量精度在 0.33kPa 以内。

11.1.2 温度传感器

测量精度在 $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 以内。

11.1.3 气体流量计

样品总体积的测量精度在 2% 以内，能够在采样流量范围内按选择的流量进行校准。

11.2 击穿百分比

当烟气中汞浓度 c 不大于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，击穿百分比 B 应不大于 20%；当烟气中汞浓度 c 大于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，击穿百分比 B 应不大于 10%。按式（4）、（5）计算活性炭吸附管的击穿百分比。

$$B_a = \frac{m_{a3} + m_{a4}}{m_{a1} + m_{a2}} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

$$B_b = \frac{m_{b3} + m_{b4}}{m_{b1} + m_{b2}} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中：

B_a 、 B_b ——吸附管 a、吸附管 b 的击穿百分比，%。

11.3 平行样

每次采样都是两支吸附管同时进行，即平行双样测定。

当烟气中汞浓度 c 不大于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，平行两支吸附管所测得汞浓度的相对偏差 RD 应不大于 20%；当烟气中汞浓度 c 大于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时， RD 应不大于 10%；相对偏差按式（6）计算。

$$RD = \frac{|c_a - c_b|}{c_a + c_b} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

式中：

RD ——两个平行样品之间的相对偏差，%。

11.4 加标回收率

加标样品回收率 R 应在 85%~115% 之间。加标回收率按式（7）计算。

$$R = \frac{m_{\text{回收}}}{m_{\text{加标}}} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

式中：

R ——加标样品回收率，%；

$m_{\text{回收}}$ ——实测样品中汞的质量， μg ；

$m_{\text{加标}}$ ——样品加标的汞的质量， μg 。

12 注意事项

样品热裂解时会有汞从样品中释放出来，应及时更换尾气除汞装置中的吸附剂，操作应在通风厨中进行，做好防护工作。