

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□-20□

代替 HJ 543—2009

固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法

Stationary source emission—Determination of particulate-bound mercury, gaseous oxidized mercury, gaseous elemental mercury, and total mercury—Ice bath impinger sampling / cold vapor atomic absorption spectrophotometry

（报批稿）

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。

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

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	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	4
8 样品	5
9 分析步骤	6
10 结果计算与表示	7
11 准确度	9
12 质量保证和质量控制	10
13 注意事项	11
附录 A（资料性附录）典型行业现场实测废气汞排放浓度	12

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》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源排放废气中汞的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源排放废气中颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法。

本标准的附录A为资料性附录。

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。本标准于2009年首次发布，起草单位为原北京市环境保护监测中心。本次为第一次修订。本次主要修订内容如下：

- 优化了方法检出限等方法特性指标；
- 修订了仪器设备和样品处理要求；
- 完善了质量保证和质量控制要求；
- 增加了术语和定义、准确度和注意事项章节。

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。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织修订。

本标准主要起草单位：清华大学。

本标准验证单位：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、北京市生态环境监测中心、浙江大学和清华大学。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总

汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法

警告：实验中使用的硫酸、硝酸和盐酸等具有强烈的腐蚀性和刺激性， 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，避免吸入或皮肤接触。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源排放废气中汞的冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法。

本标准适用于固定污染源排放废气中颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定。

当采样体积为 1500 L（标准状态干废气）时， Hg_p 、 Hg^{2+} 、 Hg^0 和 Hg^T 的检出限分别为 0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 0.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限分别为 0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 0.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

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 397 固定源废气监测技术规范

HJ 917 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

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 (Hg_p)

与颗粒物结合的汞及其化合物。

3.2

气态氧化汞 gaseous oxidized mercury (Hg^{2+})

废气中以氧化态存在的气体汞，又称为活性气态汞。

3.3

气态元素汞 gaseous elemental mercury (Hg^0)

废气中以元素态存在的气体汞，又称为气态零价汞。

3.4

总汞 total mercury (Hg^{T})

指废气中的汞及其化合物，包括颗粒态汞、气态氧化汞和气态元素汞。

4 方法原理

控温条件下，采用石英滤膜、氯化钾吸收液和高锰酸钾-硫酸吸收液分别收集废气中的颗粒态汞、气态氧化汞和气态元素汞。颗粒态汞经热解后用冷原子吸收分光光度法进行测定，吸收液中的汞经氯化亚锡溶液还原后用冷原子吸收分光光度法进行测定。

5 干扰和消除

5.1 废气中的水蒸气凝结可能会导致气态氧化汞溶解于凝结水，致使测试结果偏低。采样管温度应控制在 $125^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

5.2 废气中 SO_2 可能会和高锰酸钾-硫酸吸收液反应，致使气态元素汞不完全吸收。应在高锰酸钾-硫酸撞击式吸收瓶前添加过氧化氢-硝酸撞击式吸收瓶，吸收废气中的 SO_2 。

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优级纯化学试剂，实验用水为不含汞的纯水。

6.1 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

6.2 硝酸 (HNO_3)： $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。

6.3 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。

6.4 过氧化氢 (H_2O_2)： $\rho=1.13\text{ g/mL}$ 。

6.5 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)。

6.6 氯化钾 (KCl)：使用前于 105°C 烘干 2 h，置于玻璃干燥器中冷却备用。

6.7 高锰酸钾 (KMnO_4)。

6.8 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)。

6.9 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

6.10 氯化汞 (HgCl_2)：使用前于 105°C 烘干 2 h，置于玻璃干燥器中冷却备用。

6.11 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)。

6.12 硫酸溶液：1+1。

6.13 硝酸溶液 I：1+1。

6.14 硝酸溶液 II：1+9。

6.15 盐酸溶液：1+9。

6.16 过氧化氢-硝酸 ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-HNO}_3$) 溶液。

量取 333 mL 过氧化氢 (6.4) 到 1000 mL 容量瓶, 加入 500 mL 硝酸溶液 (6.14), 用水定容后移入聚乙烯瓶中保存。

6.17 盐酸羟胺溶液: $\rho[(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{HCl}]=0.010\text{ g/mL}$ 。

称取 10 g 盐酸羟胺 (6.5) 溶于 500 mL 水中, 转移到 1000 mL 容量瓶中, 用水定容, 移入聚乙烯瓶中保存, 保存时间不超过 7 天。

6.18 氯化钾溶液: $\rho(\text{KCl})=74.5\text{ g/L}$ 。

称取 74.5 g 氯化钾 (6.6), 溶于 500 mL 水中, 转移到 1000 mL 容量瓶中, 用水定容, 混匀, 移入聚乙烯瓶中保存。

6.19 高锰酸钾溶液: $\rho(\text{KMnO}_4)=0.050\text{ g/mL}$ 。

称取 25 g 高锰酸钾 (6.7) 溶于 500 mL 容量瓶中, 用水定容, 混匀, 移入聚乙烯瓶中避光保存。保存时间不超过 7 天。

6.20 高锰酸钾-硫酸 ($\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$) 溶液。

量取 200 mL 硫酸溶液 (6.12) 到 800 mL 高锰酸钾溶液 (6.19) 中, 搅拌至混合均匀, 移入聚乙烯瓶中避光保存。

6.21 氯化亚锡溶液: $\rho(\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.10\text{ g/mL}$ 。

可称取 10 g 氯化亚锡 (6.9) 溶于 100 mL HCl 溶液 (6.15) 中, 混匀, 移入聚乙烯瓶中保存; 也可称取 10 g 氯化亚锡 (6.9) 溶于 10 mL 盐酸 (6.3) 中后, 再用水定容至 100 mL。临用现配。

6.22 重铬酸钾溶液: $\rho(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.050\text{ g/mL}$ 。

称取 5 g 重铬酸钾 (6.8) 放入 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 混匀, 移入聚乙烯瓶中保存。

6.23 重铬酸钾固定液: $\rho(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.50\text{ mg/mL}$ 。

称取 0.5 g 重铬酸钾 (6.8) 放入 1000 mL 容量瓶中, 加入 900 mL 水, 加 50 mL 硝酸 (6.2), 用水定容, 混匀, 移入聚乙烯瓶中保存。

6.24 汞标准贮备溶液, $\rho(\text{Hg})=1.000\text{ mg/mL}$ 。

称取 0.1354 g 氯化汞 (6.10) 溶于 50 mL 固定液 (6.23) 中, 混匀, 移至 100 mL 容量瓶, 用固定液 (6.23) 定容, 混匀, 移入聚四氟乙烯瓶中保存。也可使用市售有证标准溶液。

6.25 汞标准中间液, $\rho(\text{Hg})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用重铬酸钾固定液 (6.23) 对汞标准溶液 (6.24) 逐级稀释。

6.26 汞标准使用液, $\rho(\text{Hg})=10.0\text{ ng/mL}$ 。

移取 1.00 mL 汞标准中间液 (6.25), 转移至 100 mL 容量瓶, 用固定液 (6.23) 定容, 保存时间不超过 7 天。

6.27 变色硅胶。

6.28 冰块。

6.29 石英滤膜: 直径 47.0 mm。对于直径为 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ 的标准粒子, 滤膜的捕集效率 $\geq 99.5\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 采样系统

7.1.1 系统概述

固定污染源废气汞采样系统包括恒温采样枪、皮托管、恒温过滤箱、撞击式吸收瓶箱、热电偶、抽气泵、流量计、连接管等单元，详见图 1 和图 2。

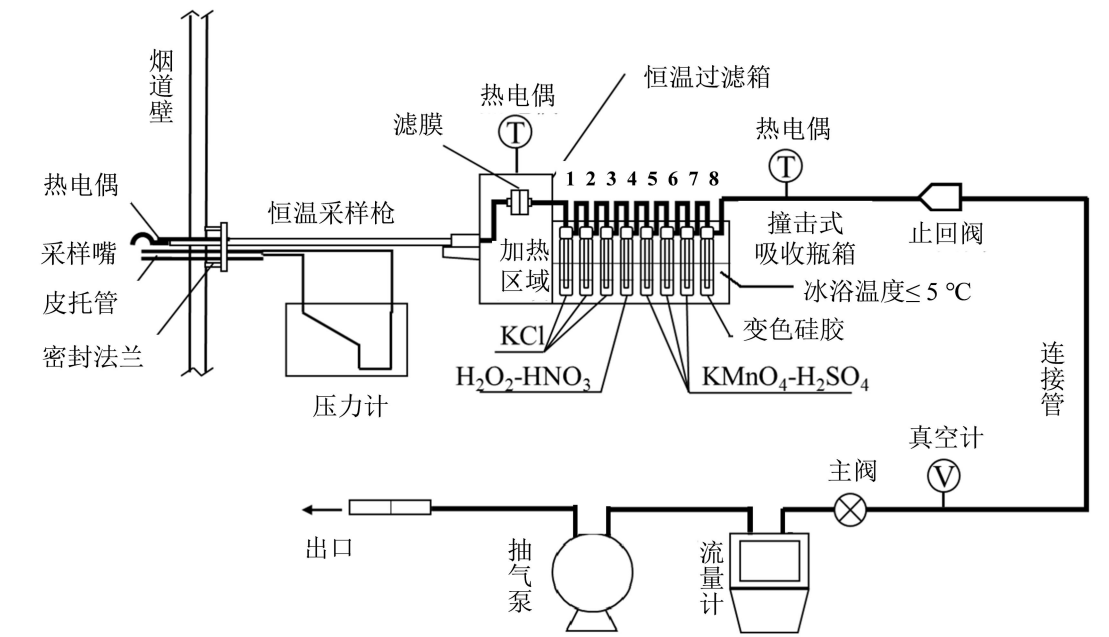


图 1 采样系统示意图

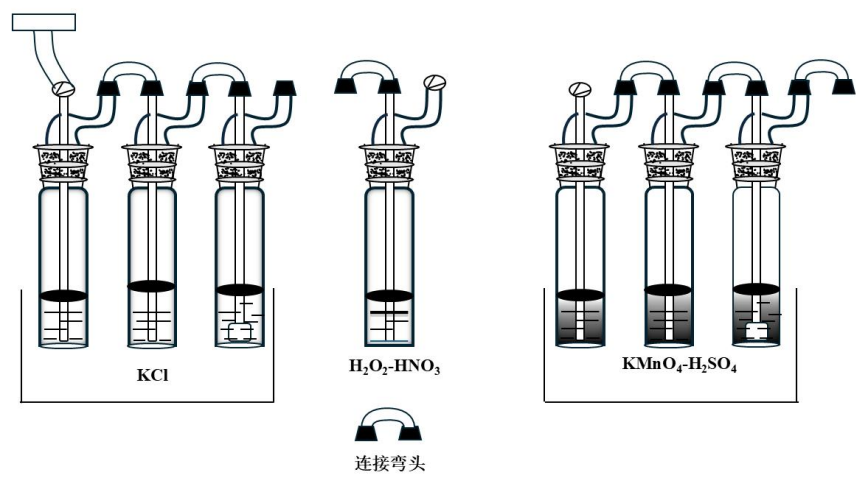


图 2 撞击式吸收瓶和连接弯管示意图

7.1.2 恒温采样枪

采样枪内衬采用石英或硼硅玻璃等不吸附汞的材质，温度控制在 $125^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

7.1.3 恒温过滤箱

主要部件为颗粒物过滤器，温度控制在 $125^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。采样前用干净的镊子，在过滤器的滤垫上放一张石英滤膜（6.29）。

7.1.4 撞击式吸收瓶箱

主要部件是 8 个撞击式吸收瓶。撞击式吸收瓶采用石英或硼硅玻璃等不吸附汞的材质，直径 55 mm，高度 330 mm，容量 500 mL。1~3 号瓶装 100 mL 氯化钾溶液（6.18），用于吸收气态氧化汞；4 号瓶装 100 mL 过氧化氢-硝酸溶液（6.16），用于吸收 SO_2 ；5~7 号瓶装 100 mL 高锰酸钾-硫酸溶液（6.20），用于吸收气态元素汞；8 号瓶装变色硅胶（6.27），用于吸收水分。

采用弯管连接撞击式吸收瓶和恒温过滤箱。撞击式吸收瓶箱内添加冰块（6.29）和水，确保冰水混合物水平线高于吸收液高度，且采样过程中应保证冰块未全部融化。

注：也可采用制冷设备或冰袋等其他方式，确保制冷温度 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

7.2 冷原子吸收分光光度计：检出限 $0.05\ \mu\text{g/L}$ 。

7.3 汞蒸气发生瓶：容量 20.0 mL，如图 3 所示。

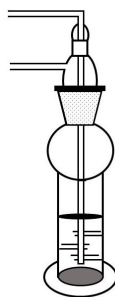


图 3 汞蒸气发生瓶示意图

7.4 分析天平：分辨率为 0.1 mg。

7.5 磁力搅拌器。

7.6 抽气泵：当采样系统负载阻力为 20 kPa 时，流量应不低于 30 L/min。

7.7 热解测汞仪：具有热裂解单元，可将样品中的汞及其化合物原子化形成 Hg^0 ，定量分析汞含量。检出限 $< 2.0\ \mu\text{g/kg}$ 。

7.8 实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

8.1.1 点位布设

采样点位布设应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定。

8.1.2 气密性检查

参考 GB/T 16157, 采样前后对采样系统进行气密性检查, 确保采样过程系统气密性良好, 否则该次采样作废。

8.1.3 恒流采样

以 10.0 L/min 进行恒流采样, 采样体积 ≥ 1000 L (标准状态干废气), 记录采样体积 (V_m)。同步测量记录废气流量计前温度 (T_m) 和气压 (P_m)。

8.1.4 样品的保存

采样结束后, 拆下过滤器和撞击式吸收瓶箱, 用镊子将过滤器中的滤膜取下并装入密封袋中; 用防尘膜或橡胶塞密封 1 号撞击式吸收瓶进口和 8 号撞击式吸收瓶出口, 防止吸收液样品在运输过程中受到空气污染。滤膜和吸收液应在采样结束后尽快送回实验室。

8.2 试样的制备和保存

8.2.1 滤膜样品保存

4 °C 下保存, 保存时间不超过 45 天。

8.2.2 吸收液样品的制备和保存

1~4 号瓶及其连接弯管的内壁用硝酸溶液 (6.14) 清洗, 使瓶和弯管内壁液滴完全进入吸收液。滴加高锰酸钾溶液 (6.19) 至吸收液恰好变为浅紫色, 若溶液颜色过深, 则用盐酸羟胺溶液 (6.17) 回滴至浅紫色。最后加入 1.00 mL 重铬酸钾溶液 (6.22)。将样品转移至容量瓶, 用水定容至 200 mL 后转移至聚四氟乙烯瓶中保存。

5~7 号瓶及其连接弯管的内壁用硝酸溶液 (6.14) 清洗, 使瓶和弯管内壁液滴完全进入吸收液。滴加盐酸羟胺溶液 (6.17) 至吸收液变为浅紫色, 若溶液颜色变至透明, 则用高锰酸钾溶液 (6.19) 回滴至浅紫色。最后加入 1.00 mL 重铬酸钾溶液 (6.22)。将样品转移至容量瓶中, 用水定容至 200 mL 后转移至聚四氟乙烯瓶中保存。

48 h 内完成样品制备。制备后样品 4 °C 下保存, 保存时间不超过 45 天。

8.3 空白实验

将采样用的同批滤膜 (6.29) 和同批配制的吸收液 (6.16、6.18 和 6.20) 分别按照滤膜样品的保存 (8.2.1) 和吸收液样品的制备和保存 (8.2.2) 相同步骤进行处理、密封和保存, 待上机测定。

9 分析步骤

9.1 标准曲线的建立

9.1.1 冷原子吸收分光光度计

取 6 支汞蒸气发生瓶（7.3），按表 1 配制汞含量分别为 0 ng、10.0 ng、20.0 ng、30.0 ng、40.0 ng、50.0 ng 的汞标准系列，分别加入 1.00 mL 氯化亚锡溶液（6.21），用冷原子吸收分光光度计（7.2）测量其吸光度。以汞含量为横坐标，其对应吸光度值为纵坐标，绘制标准曲线。

表 1 汞标准系列

瓶号	1	2	3	4	5	6
汞标准使用液（6.26）/ mL	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
硝酸溶液（6.14）/ mL	5.00	4.00	3.00	2.00	1.00	0
汞含量/ ng	0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0

9.1.2 热解测汞仪

移取或称取一定量的汞标准物质至样品舟中，制备汞含量分别为 0 ng、10.0 ng、20.0 ng、30.0 ng、40.0 ng、50.0 ng 的标准系列，按照热解测汞仪操作程序分别进行测定，测试标准物质的仪器响应值。以汞含量为横坐标，其仪器响应值为纵坐标，绘制标准曲线。

9.2 试样测定

9.2.1 气体吸收液样品

移取 5.00 mL 待测吸收液（8.2.2）到汞蒸气发生瓶（7.3）中，加 1.00 mL 氯化亚锡溶液（6.21），用冷原子吸收分光光度计（7.2）测量。

注：吸收液样品汞质量浓度大于 10.0 μg/L 时，可酌情少取并用硝酸溶液（6.14）稀释至 5.00 mL。

9.2.2 滤膜样品

将滤膜样品（8.2.1）剪切为小块，依次转移至样品舟中，按照热解测汞仪（9.1.2）操作程序测定滤膜中的汞含量。

9.3 空白实验

按（9.2.1）和（9.2.2）相同步骤分别测定空白吸收液（8.3）和空白滤膜样品（8.3）汞含量，测试结果作为空白值。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

10.1.1 颗粒态汞

废气中颗粒态汞质量浓度，按照公式（1）进行计算：

$$\rho(\text{Hg}_p) = \frac{W - W_0}{V_m} \quad (1)$$

式中： $\rho(\text{Hg}_p)$ ——废气中颗粒态汞的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

W ——滤膜中颗粒态汞含量， ng ；

W_0 ——空白滤膜中颗粒态汞含量， ng ；

V_m ——采样体积， L 。

10.1.2 气态氧化汞

废气样品中气态氧化汞质量浓度，按照公式（2）进行计算：

$$\rho(\text{Hg}^{2+}) = \sum_{i=1}^3 \frac{(W_i - W_0) \cdot V_{i1}}{V_m \cdot V_{i2}} \quad (2)$$

式中： $\rho(\text{Hg}^{2+})$ ——废气中气态氧化汞的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

W_i ——第 i 个撞击瓶测试吸收液中气态氧化汞含量， ng ；

W_0 ——测试空白吸收液中汞含量， ng ；

V_{i1} ——第 i 个撞击瓶吸收液定容体积， mL ；

V_{i2} ——第 i 个撞击瓶定容吸收液用于质量浓度测试的溶液体积， mL ；

V_m ——采样体积， L 。

10.1.3 气态元素汞

废气样品中气态元素汞质量浓度，按照公式（3）进行计算：

$$\rho(\text{Hg}^0) = \sum_{i=4}^7 \frac{(W_i - W_0) \cdot V_{i1}}{V_m \cdot V_{i2}} \quad (3)$$

式中： $\rho(\text{Hg}^0)$ ——废气中气态元素汞的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

W_i ——第 i 个撞击瓶测试吸收液中气态元素汞含量， ng ；

W_0 ——测试空白吸收液中汞含量， ng ；

V_{i1} ——第 i 个撞击瓶吸收液定容体积， mL ；

V_{i2} ——第 i 个撞击瓶定容吸收液用于质量浓度测试的溶液体积， mL ；

V_m ——采样体积， L 。

10.1.4 总汞

废气样品中总汞质量浓度，按照公式（4）进行计算：

$$\rho(\text{Hg}^T) = \rho(\text{Hg}_p) + \rho(\text{Hg}^{2+}) + \rho(\text{Hg}^0) \quad (4)$$

式中： $\rho(\text{Hg}^T)$ ——废气中总汞的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\rho(\text{Hg}_p)$ ——废气中颗粒态汞的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 $\rho(\text{Hg}^{2+})$ ——废气中气态氧化汞的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
 $\rho(\text{Hg}^0)$ ——废气中气态元素汞的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

10.2 标准状态下汞质量浓度的换算

$$\rho(\text{Hg}^{T'}) = \rho(\text{Hg}^T) \cdot \frac{T_m}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P_m} \quad (5)$$

式中: $\rho(\text{Hg}^T)$ ——标准状态干烟气下废气中总汞的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$;

$\rho(\text{Hg}^T)$ ——废气中总汞的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

T_0 ——标准状态温度, 273.15 K;

P_0 ——标准状态气压, 101.325 kPa。

P_m ——干废气流量计前压力, kPa;

T_m ——干废气流量计前温度, K。

10.3 结果表示

当废气汞测定结果小于 $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 保留两位有效数字; 当废气汞测定结果大于等于 $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 保留三位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

11.1.1 气态元素汞精密度

六家实验室对汞质量浓度分别为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的模拟废气进行了 6 次重复测定。

实验室内相对标准偏差分别为: 5.04%~7.87%, 8.64%~12.20%, 6.96%~8.43%;

实验室间相对标准偏差分别为: 0.81%、1.86%、1.11%;

重复性 r 分别为: $0.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$;

再现性 R 分别为: $0.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

11.1.2 气态氧化汞精密度

六家实验室对汞质量浓度分别为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (添加 $286 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ SO}_2$, $67.0 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ NO}$, $41.0 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ HCl}$) 的模拟废气进行了 6 次重复测定。

实验室内相对标准偏差分别为: 1.23%~4.11%、0.98%~2.39%、0.76%~2.65%;

实验室间相对标准偏差分别为: 0.63%、1.66%、0.90%;

重复性 r 分别为: $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$;

再现性 R 分别为: $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

11.1.3 总汞精密度

六家实验室对汞质量浓度分别为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (添加 $286 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ SO}_2$, $67.0 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ NO}$, $41.0 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ HCl}$) 的模拟废气进行了 6 次重复测定。

实验室内相对标准偏差分别为: 1.32%~4.17%、1.02%~2.35%、0.76%~2.65%;

实验室间相对标准偏差分别为: 0.62%、1.65%、0.90%;

重复性 r 分别为: $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$;

再现性 R 分别为: $8.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

11.2 正确度

11.2.1 气态元素汞正确度

六家实验室对汞质量浓度分别为 $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的模拟废气进行了 6 次重复测定。

相对误差分别为: -3.58%~10.08%、-9.29%~-4.07%、-11.33%~-7.67%;

相对误差最终值: $5.63\% \pm 5.11\%$ 、 $-6.65\% \pm 1.73\%$ 、 $-9.36\% \pm 1.22\%$ 。

11.2.2 气态氧化汞正确度

六家实验室对汞质量浓度分别为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (添加 $286 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ SO}_2$, $67.0 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ NO}$, $41.0 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ HCl}$) 的模拟废气进行了 6 次重复测定。

相对误差分别为: 3.10%~4.71%、2.63%~7.00%、-1.00%~1.40%;

相对误差最终值: $4.08\% \pm 0.65\%$ 、 $5.00\% \pm 1.75\%$ 、 $0.05\% \pm 0.90\%$ 。

11.2.3 总汞正确度

六家实验室对汞质量浓度分别为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (添加 $286 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ SO}_2$, $67.0 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ NO}$, $41.0 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ HCl}$) 的模拟废气进行了 6 次重复测定。

相对误差分别为 1.70%~3.33%、0.70%~4.98%、0.98%~3.43%;

相对误差最终值: $2.62\% \pm 0.64\%$ 、 $3.01\% \pm 1.70\%$ 、 $2.05\% \pm 0.92\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 样品测定要求

在样品分析过程中, 每 10 个或每批次样品 (如果每批次少于 10 个) 应至少分析一个标准曲线中间浓度校核点, 中间浓度校核点测试值与标准物质浓度值的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则, 应重新绘制标准曲线。

12.2 吸收效率检验

三个氯化钾撞击式吸收瓶 (或三个高锰酸钾-硫酸撞击式吸收瓶) 中, 第一个瓶中的汞占三个瓶中汞总量的 85% 以上, 且第三个瓶中的汞占比在 5% 以下, 表示废气中的气态氧化汞 (或气态元素汞) 被充分吸收, 吸收效率检验通过。若没有通过吸收效率检验, 该次采样

作废，应重新采样测试。检测报告中应含有吸收效率。

12.3 标准曲线

相关系数应 ≥ 0.999 。

13 注意事项

13.1 石英滤膜容易碎裂，采样结束后应检查滤膜是否有破损，如有破损该样品无效。

13.2 全部玻璃器皿在使用前应使用硝酸溶液（6.14）浸泡不少于 12 h，或用硝酸溶液（6.13）浸泡不少于 40 min。浸泡后用纯水冲洗，最后用丙酮（6.11）润洗三次。干燥后，用防尘膜或橡胶塞密封撞击式吸收瓶和连接弯管的所有进出口，以防内壁污染。

13.3 实验室分析过程中，含汞废气应进行处理后方可排出。

13.4 本方法不适用于 SO_2 质量浓度高于 $2500\ \mu\text{mol/mol}$ 的废气。

附录 A

(资料性附录)

典型行业现场实测废气汞排放浓度

采用本标准对我国典型行业汞排放浓度进行了现场测试，表 A.1 汇总了燃煤发电行业、工业锅炉、有色金属冶炼行业、水泥行业以及生活垃圾焚烧行业汞及其化合物的实测数据和实验室内颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞的相对标准偏差。

表 A.1 典型行业现场实测废气汞排放浓度汇总

测试企业	采样位置	企业序号	测试次数	Hg _p		Hg ²⁺		Hg ⁰		Hg ^T 浓度 (μg/m ³)
				浓度 (μg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	浓度 (μg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	浓度 (μg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	
燃煤电厂	除尘后	1	6	—	—	0.84	3.7	4.5	0.8	5.3
		2	3	—	—	0.49	4.6	5.1	0.5	5.6
		3	5	—	—	0.14	2.1	2.3	0.2	2.4
		4	5	—	—	2.4	4.6	7.0	2.5	9.4
		5	4	—	—	16.4	2.67	19.1	16.4	35.5
	除尘前	6	20	1.43	3.1	5.7	3.7	9.4	5.7	16.5
		7	6	0.43	4.5	5.6	3.8	9.4	5.6	15.4
工业锅炉	除尘后	1	5	—	—	0.50	9.0	9.5	0.5	10.0
		2	5	—	—	1.2	41.9	43.1	1.2	44.3
有色金属冶炼	除尘后	1	5	—	—	25.7	2.4	28.1	25.7	53.8
		2	5	—	—	1.0	3.8	4.8	1.0	5.8
水泥	除尘后	1	4	—	—	18.8	3.8	22.6	18.8	41.4
		2	5	—	—	10.4	0.8	11.2	10.4	21.6
	除尘前	3	6	4.6	2.4	0.84	3.7	4.5	0.8	9.9
垃圾焚烧	除尘后	1	5	—	—	0.49	4.6	5.1	0.5	5.6
		2	6	—	—	0.14	2.1	2.3	0.2	2.4