



中华人民共和国电力行业标准

DL / T 1656 — 2016

火电厂粉煤灰及炉渣中汞含量的测定

Determination of total mercury contents in fly ash and cinder
of thermal power plants

2016-12-05 发布

2017-05-01 实施

国家能源局 发布

目 次

前言..... II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 消解-原子荧光法..... 1

4 热解-原子吸收法..... 5

DL / T 1656 — 2016

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》给出的规则起草。

本标准由中国电力企业联合会提出。

本标准由电力行业环境保护标准化技术委员会归口。

本标准主要起草单位：广东电网有限责任公司电力科学研究院、广东省环境监测中心、贵州电网有限责任公司电力科学研究院、北京迪特锐科技有限公司。

本标准主要起草人：唐念、吴丽、李丽、刘军、赵志南、汤龙华、杨立辉、李军卫、盘思伟、陈雄波、邵伟珂、李朝杰。

本标准为首次制定。

本标准在执行过程中的意见或建议反馈至中国电力企业联合会标准化管理中心（北京市白广路二条一号，100761）。

火电厂粉煤灰及炉渣中汞含量的测定

1 范围

本标准规定了燃煤火电厂粉煤灰及炉渣中汞含量的测定方法。

本标准适用于燃煤火电厂粉煤灰及炉渣中汞含量的测定。

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 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 21191 原子荧光光谱仪

DL/T 567.4 火力发电厂燃料试验方法 入炉煤、入炉煤粉、飞灰和炉渣样品的制备

DZ/T 0182 测汞仪通用技术条件

3 消解-原子荧光法

3.1 原理

样品以硝酸-盐酸混合试剂加热消解后，样品中的汞被硼氢化钾（ KBH_4 ）还原成单质汞。在汞元素灯发射光的照射下基态汞原子被激发至高能态，在去活化回到基态时发射出特征波长的荧光，在给定的条件下和一定浓度范围内其荧光强度与汞的含量成正比。

当称取样品质约为 0.5g 时，方法检出限为 $3\mu\text{g/kg}$ ，测定下限为 $12\mu\text{g/kg}$ 。

3.2 试剂和材料

3.2.1 实验用水

所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的二级水的要求。

3.2.2 盐酸（ HCl ）

质量分数为 36%~38%，优级纯。

3.2.3 硝酸（ HNO_3 ）

质量分数为 65%~68%，优级纯。

3.2.4 硫酸（ H_2SO_4 ）

质量分数为 95%~98%，优级纯。

DL/T 1656—2016

3.2.5 氢氧化钾 (KOH)

固体，密封保存，优级纯。

3.2.6 硼氢化钾 (KBH₄)

固体，密封保存，优级纯。

3.2.7 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)

固体，密封保存，优级纯。

3.2.8 氯化汞 (HgCl₂)

固体，密封保存，优级纯。

3.2.9 硝酸-盐酸混合试剂

将硝酸（见 3.2.3）、盐酸（见 3.2.2）和水按 1:3:4 的体积比混合。

3.2.10 硼氢化钾溶液 (0.1g/L)

称取 0.20g 氢氧化钾（见 3.2.5）放入烧杯中，加少量水溶解；称取 0.010g 硼氢化钾（见 3.2.6）放入氢氧化钾溶液中，用水稀释至 100mL。现用现配。

3.2.11 (1+19) 硝酸溶液

取 25mL 硝酸（见 3.2.3），用水稀释至 500mL，摇匀。

3.2.12 (1+1) 硝酸溶液

将硝酸（见 3.2.3）和水按 1:1 的体积比混合。

3.2.13 保存液 (0.5g/L 重铬酸钾)

称取 0.50g 重铬酸钾（见 3.2.7），用少量水溶解，加入 50mL 硝酸（见 3.2.3），用水稀释至 1000mL，摇匀。

3.2.14 稀释液 (0.2g/L 重铬酸钾)

称取 0.20g 重铬酸钾（见 3.2.7），用少量水溶解，加入 28mL 硫酸（见 3.2.4），用水稀释至 1000mL，摇匀。

3.2.15 汞标准贮备液 (100mg/L)

采用有证汞标准溶液，或称取在硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞（见 3.2.8）0.1354g，用保存液（见 3.2.13）溶解后，移至 1000mL 容量瓶中，再用保存液（见 3.2.13）稀释至刻度，摇匀，存于玻璃瓶中备用，4℃下有效期为 1 年。

3.2.16 汞标准中间液 (1.00mg/L)

吸取 10.00mL 汞标准贮备液（见 3.2.15）注入 1000mL 容量瓶中，用保存液（见 3.2.13）稀释至刻度，摇匀，存于玻璃瓶中备用，4℃下有效期为 100 天。

3.2.17 汞标准工作液 (20.0 μ g/L)

吸取 2.00mL 汞标准中间液 (见 3.2.16) 注入 100mL 容量瓶中, 用保存液 (见 3.2.13) 稀释至刻度, 摇匀。现配现用。

3.2.18 氙气

纯度大于或等于 99.99%。

3.3 仪器和设备

3.3.1 原子荧光光度计

仪器性能指标应符合 GB/T 21191 的规定, 并具有汞元素灯。

3.3.2 分析天平

感量为 0.0001g。

3.3.3 其他实验用具

沸水浴装置及实验室常用器皿。

实验室所用的玻璃器皿均需用 (1+1) 硝酸溶液 (见 3.2.12) 浸泡至少 24h 后, 依次用自来水、实验用水洗净。

3.4 样品测定

3.4.1 试样制备

按 DL/T 567.4—1995 规定的要求干燥样品后, 缩分出 200g 试样研磨至全部过孔径 0.075mm (200 目) 筛。

称取样品 0.05g~1.0g (准确至 0.0001g。样品中汞含量低时, 可将样品称取量增加至 2.0g) 于 50mL 具塞比色管中, 加少许水润湿样品, 加入 10mL 硝酸-盐酸混合试剂 (见 3.2.9), 加塞后摇匀, 于沸水浴中消解 2h, 消解过程中至少摇匀 2 次。消解结束, 立即加入 10mL 保存液 (见 3.2.13), 待冷却后用稀释液 (见 3.2.14) 稀释至刻度, 摇匀后静置, 上层清液待测。

应避免使用沸腾的硝酸-盐酸混合试剂 (见 3.2.9) 处理样品, 以防止汞以氯化物的形式挥发而损失。样品试液应在三日内尽快测定。

3.4.2 空白试样制备

采用与 3.4.1 相同的试剂和步骤, 制备全程序空白溶液。每批样品至少制备 2 个以上空白溶液。

3.4.3 校准系列

分别准确吸取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、10.00mL 汞标准工作液 (见 3.2.17) 置于 50mL 容量瓶中, 加入 10mL 保存液 (见 3.2.13), 用稀释液 (见 3.2.14) 稀释至刻度, 摇匀。即得含汞量分别为 0.00、0.20、0.40、0.80、1.20、2.00、4.00 μ g/L 的校准系列溶液。

3.4.4 原子荧光光度计调节

原子荧光光度计开机预热, 按照仪器使用说明书设定负高压、灯电流、原子化器预热温度、原子

DL / T 1656 — 2016

化器高度、载气流量、屏蔽气流量等工作参数，使其处于适当的灵敏度。参考条件见表 1。

表 1 原子荧光光度计工作参数

仪器条件	参 数
负高压 V	270~300
灯电流 mA	15~40
原子化器预热温度 ℃	200
原子化器高度 mm	8
载气流量 mL/min	400
屏蔽气流量 mL/min	1000
测量重复次数 次	2

3.4.5 校准曲线

以硼氢化钾溶液（见 3.2.10）为还原剂、（1+19）硝酸溶液（见 3.2.11）为载流，由低浓度到高浓度顺次测定校准系列荧光强度。以溶液中相对应的元素浓度为自变量，扣除空白的校准系列荧光强度为因变量，得到校准曲线。

每次样品测定均应制作校准曲线。校准曲线相关系数应大于或等于 0.995，注意从斜率判断仪器灵敏度，从截距判断校准曲线最高浓度。

3.4.6 测定

将空白及制备好的试样导入原子荧光光度计中，按照与获取校准曲线相同的仪器工作条件进行测定。如果试样浓度超过校准曲线浓度范围，应稀释后重新进行测定。

每批样品都应至少测定两个全程空白样品，空白样品的测定结果均应低于方法测定下限且两次结果之差的绝对值应低于 4μg/kg。空白样品重复试验结果以算术平均值表示。

3.5 结果的确定与表示

样品汞含量 w 按式（1）计算：

$$w=\frac{c\times V}{m}$$

(1)

式中：

- w ——样品汞含量，μg/kg；
- c ——扣除样品空白后从校准曲线上查得的汞元素浓度，μg/L；
- V ——样品消解后定容体积，mL；
- m ——试样质量，g。

两次测定结果之差的绝对值应在所列的重复性限 r （见表 2）内，重复试验结果以算术平均值表示。如超出重复性限 r ，应在短时间内进行第三次测定，测定结果与前两次或任一次测定结果之差符合重复性限 r 的规定时，则取其平均值；否则，应查找原因，重新按上述规定进行测定。

当测定结果小于 100μg/kg 时，保留整数；当测定结果大于 100μg/kg 时，保留三位有效数字。

3.6 精密度

精密度数据是由 6 个实验室对 5 个不同水平试样进行共同实验确定的。每个实验室对每个样品在重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析，统计结果表明汞含量与其重复性限 *r* 和再现性 *R* 间存在线性函数关系。函数关系式及其计算结果见表 2。

表 2 消解-原子荧光法测定结果的精密度

项目	汞含量 μg/kg	重复性限 <i>r</i> μg/kg	再现性限 <i>R</i> μg/kg
粉煤灰	12	4	3
	30	5	7
	50	7	12
	100	10	25
	200	16	49
	500	35	123
	1.00×10 ³	66	245
	2.00×10 ³	128	490
	5.00×10 ³	314	1225
	计算公式	$r=3.54+0.0622y$	$R=0.245y$
式中： <i>y</i> 表示汞含量平均值。			

汞含量在表 2 给出的数值之间，重复性限 *r* 及再现性限 *R* 可采用表 2 中公式计算求得。

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果差值的绝对值不大于重复性限 *r*，出现大于重复性限 *r* 的概率不大于 5%。

在再现性条件下，获得的两次独立测定结果差值的绝对值不大于再现性限 *R*，出现大于再现性限 *R* 的概率不大于 5%。

3.7 注意事项

样品消解和测定应在通风橱内进行，实验人员应佩戴防护器具。
实验过程中产生的废液不可随意倾倒，应按照规定进行处置。

4 热解-原子吸收法

4.1 原理

试样通过高温分解释放出结合态汞，并被还原成单质汞。气相中的单质汞吸收波长 253.7nm 的紫外光，在一定范围内其吸光度与汞的含量成正比。

当称取样品量约为 0.5g 时，方法检出限为 0.3μg/kg，测定下限为 1.2μg/kg。

4.2 仪器和设备

4.2.1 测汞仪

仪器性能指标应符合 DZ/T 0182 的规定。

DL / T 1656 — 2016

4.2.2 分析天平

感量为 0.0001g。

4.3 测定步骤

4.3.1 试样制备

按 DL/T 567.4 规定的要求干燥样品后，缩分出 200g 试样研磨至全部过孔径 0.075mm (200 目) 筛。

4.3.2 校准曲线

按照仪器使用说明书将仪器调至规定的工作条件。把空样品舟放入高温加热单元烧至无汞信号出现。

采用合适的有证汞固体标准物质（用于粉煤灰测定时，标准物质的汞含量宜在 100μg/kg～500μg/kg；用于炉渣测定时，标准物质的汞含量宜不超过 60μg/kg）进行校准曲线测定。分别称取 0.01、0.02、0.04、0.08、0.12、0.20g（准确至 0.0001g）标准物质，均匀平铺于石英样品舟上，送入高温加热单元，依次测得其吸光度值，得到校准曲线。

每次样品测定均应制作校准曲线。校准曲线相关系数应大于或者等于 0.999，注意从斜率判断仪器灵敏度，从截距判断校准曲线最高浓度。

4.3.3 测定

按照与获得校准曲线相同的仪器工作条件进行测定。把空样品舟放入高温加热单元烧至无汞信号出现。

称取待测样品 0.01g～0.5g（准确至 0.0001g。样品中汞含量低时，可适当增加样品称取量），均匀平铺于石英样品舟上，送入高温加热单元，测得其吸光度值。如果试样吸光度值超过校准曲线范围，应改变样品称取量重新进行测定。

4.4 结果的确定与表示

样品汞含量 w 按式 (2) 计算：

$$w = \frac{c_x}{m} \times 10^3 \quad (2)$$

式中：

w ——样品汞含量，μg/kg；

c_x ——试样中汞的绝对含量，μg；

m ——试样质量，g。

两次测定结果之差的绝对值应在所列的重复性限 r （见表 3）内，重复试验结果以算术平均值表示。如超出重复性限 r ，应在短时间内进行第三次测定，测定结果与前两次或任一次测定结果之差符合重复性限 r 的规定时，则取其平均值；否则，应查找原因，重新按上述规定进行测定。

当测定结果小于 100μg/kg 时，可保留一位小数；当测定结果大于 100μg/kg 时，保留三位有效数字。

4.5 精密度

精密度数据是由 6 个实验室对 5 个不同水平试样进行共同实验确定的。每个实验室对每个样品在重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析，统计结果表明汞含量与其重

复性限 r 和再现性 R 间存在线性函数关系。函数关系式及其计算结果见表 3。

表 3 热解-原子吸收法测定结果的精密度

项目	汞含量 μg/kg	重复性限 r μg/kg	再现性限 R μg/kg
粉煤灰	1.2	0.9	0.1
	5	1.0	0.4
	10	1.1	0.9
	20	1.3	1.8
	50	2.0	4.5
	100	3	9
	200	5	18
	500	12	45
	1.00×10^3	23	89
	2.00×10^3	45	179
	5.00×10^3	110	447
	计算公式	$r=0.899+0.0218y$	$R=0.0893y$
炉渣	1.2	0.5	0.3
	3	0.6	0.7
	5	0.7	1.2
	10	0.9	2.5
	20	1.3	5.0
	30	1.7	7.4
	50	2.5	12.4
	计算公式	$r=0.496+0.0392y$	$R=0.248y$
	式中: y 表示汞含量平均值。		

汞含量在表 3 给出的数值之间, 重复性限 r 及再现性限 R 可采用表 3 中公式计算求得。

在重复性条件下, 获得的两次独立测定结果差值的绝对值不大于重复性限 r , 出现大于重复性限 r 的概率不大于 5%。

在再现性条件下, 获得的两次独立测定结果差值的绝对值不大于再现性限 R , 出现大于再现性限 R 的概率不大于 5%。