ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 21741— 2022

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Отбор проб и определение соединений ртути в дымовых газах с использованием золотосодержащей амальгамационной ловушки

(ISO 21741:2020, IDT)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха» (АО «НИИ Атмосфера») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 июля 2022 г. № 674-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 21741:2020 «Выбросы стационарных источников. Отбор проб и определение соединений ртути в дымовых газах с использованием золотосодержащей амальгамационной ловушки» (ISO 21741:2020 «Stationary source emissions — Sampling and determination of mercury compounds in flue gas using gold amalgamation trap», IDT).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА.

Дополнительные сноски в тексте стандарта, выделенные курсивом, приведены для пояснения текста оригинала

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2020
© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2022

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Обозначения и сокращения 2
5 Основные принципы 4
6 Реагенты 4
7 Оборудование 5
8 Отбор проб 10
9 Подготовка проб 13
10 Аналитическая процедура 13
11 Выражение результатов 15
12 Эксплуатационные характеристики 17
13 Протокол испытаний 18
Приложение А (справочное) Приготовление эталонного газа ртути 19
Приложение В (справочное) Результат оценки неопределенности измерений 22
Приложение С (справочное) Сравнение аналитических результатов, полученных с применением нагретой твердой установки каталитического восстановления и раствора хлорида олова 24
Приложение D (справочное) Сравнение аналитических результатов, полученных в соответствии с настоящим стандартом и ЕН 13211 25
Приложение Е (справочное) Влияние диоксида серы (SO_2) на извлечение элементарной и окисленной ртути 27
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам 28
Библиография 29

Введение

Выброс ртути в основном происходит на определенных промышленных производствах, таких как установки для сжигания угля, цементные печи, предприятия по плавке и обжигу цветных металлов, а также предприятия по сжиганию отходов. На сегодняшний момент мониторинг массовых выбросов ртути из стационарных источников становится все более важным для предотвращения глобального загрязнения окружающей среды и ущерба здоровью.

Настоящий стандарт содержит метод отбора проб и определения концентраций ртути в дымовых газах, проходящих через газоходы. Ртуть существует обычно в виде элементарной (Hg^0) и окисленной (Hg^{2+}) формах, как в газовой, так и в твердой фазах в дымовых газах. Предложенный метод позволяет определять как концентрацию ртути в газовой фазе, так и общую концентрацию ртути в твердой фазе в дымовых газах.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Отбор проб и определение соединений ртути в дымовых газах с использованием золотосодержащей амальгамационной ловушки

Stationary source emissions. Sampling and determination of mercury compounds in flue gas using gold amalgamation trap

Дата введения — 2023—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод отбора проб и измерения ртути в газовой и в твердой фазе в потоках дымового газа из стационарных источников. Ртуть обычно существует в элементарной (Hg^0) и окисленной (Hg^{2+}) формах. Газообразную ртуть улавливают изокинетически или неизокинетически золотосодержащей амальгамационной ловушкой после удаления твердофазной (твердых частиц) ртути с помощью фильтра. Поскольку золотосодержащая амальгамационная ловушка улавливает только газообразную элементарную ртуть, окисленную ртуть (Hg^{2+}) в газовой фазе следует переводить в элементарную ртуть (Hg^0) до попадания в ловушку. Концентрацию газообразной ртути определяют с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) или атомно-флуоресцентной спектрометрии (АФС) после выделения ртути путем нагревания золотосодержащей амальгамационной ловушки. Отдельно твердые частицы ртути собирают изокинетически на фильтре, и концентрация определяется с использованием ААС холодного пара или АФС холодного пара после растворения твердых частиц ртути в растворе.

Общая концентрация ртути в дымовых газах выражается как сумма концентрации ртути в газовой и твердой фазах.

Метод амальгамирования золотом предназначен для краткосрочных (периодических) измерений газообразной ртути в диапазоне от 0,01 до 100 мкг/м^3 с объемами отбора проб от 0,005 до 0,1 м^3 и расходом газа пробы от 0,2 до 1 дм^3/мин. Диапазон измерения твердых частиц ртути обычно составляет от 0,01 до 100 мкг/м^3 с объемом отбора от 0,05 до 1 м^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения)]:

ISO 3696, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для аналитического лабораторного использования. Спецификация и методы испытаний)

ISO 9096, Stationary source emissions — Manual determination of mass concentration of particulate matter (Выбросы стационарных источников. Ручное определение массовой концентрации твердых частиц)

ISO 10396, Stationary source emissions — Sampling for the automated determination of gas emission concentrations for permanently-installed monitoring systems (Выбросы стационарных источников. Отбор проб для автоматического определения концентраций выбросов газов для стационарных систем мониторинга)

Издание официальное

ISO 12141, Stationary source emissions — Determination of mass concentration of particulate matter (dust) at low concentrations — Manual gravimetric method [Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации твердых частиц (пыли) при низких концентрациях. Ручной гравиметрический метод]

ISO 12846:2012, Water quality — Determination of mercury — Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment [Качество воды. Определение ртути. Метод с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) с обогащением]

ISO 16911-1, Stationary source emissions — Manual and automatic determination of velocity and volume flow rate in ducts — Part 1: Manual reference method (Выбросы стационарных источников. Ручное и автоматическое определение скорости и объемного расхода в воздуховодах. Часть 1. Ручной эталонный метод)

ISO 17852:2006, Water quality — Determination of mercury — Method using atomic fluorescence spectrometry (Качество воды. Определение содержания ртути. Метод с использованием атомно-флуоресцентной спектрометрии)

ISO 20988, Air quality — Guidelines for estimating measurement uncertainty (Качество воздуха. Рекомендации по оценке неопределенности измерений)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями.

ИСО и МЭК ведут терминологические базы данных для использования в стандартизации по следующим адресам:

- платформа онлайн-просмотра ИСО: доступна по адресу gost.e-ecolog.ru
- Электропедия МЭК: доступна по адресу gost.e-ecolog.ru

3.1 **газообразная ртуть** (gaseous mercury): Ртуть, существующая как в элементарной, так и в окисленной формах, проходящая через фильтр с эффективностью улавливания не менее 99,5 % для частиц диаметром 0,3 мкм.

3.2 **ртуть в виде твердых частиц** (particulate mercury): Ртуть, присутствующая как в элементарной, так и в окисленной формах, содержащаяся в частицах твердой фазы, отбираемых фильтром, имеющим эффективность улавливания не менее 99,5 % для частиц диаметром 0,3 мкм.

3.3 **изокинетический отбор проб** (isokinetic sampling): Отбор проб с такой скоростью потока, чтобы скорость и направление газа, входящего в пробоотборный зонд, были такими же, как и у газа в воздуховоде в *точке отбора проб* (3.4).

3.4 **точка отбора проб** (sampling point): Конкретное место на участке отбора проб, из которого отбирается проба.

3.5 **стандартные условия;** STP (standard conditions for temperature, STP): Нормальные условия при температуре 273,15 К и давлении 101,325 кПа.

4 Обозначения и сокращения

4.1 Обозначения

$M_{A1,Hg}$ — масса Hg в первой золотосодержащей амальгамационной ловушке, мкг;

$M_{A2,Hg}$ — масса Hg во второй золотосодержащей амальгамационной ловушке, мкг;

$C_{R,Hg}$ — концентрация Hg в восстановленной пробе промывочного раствора, линии передачи от корпуса фильтра к соплу импинджера или входу блока каталитического восстановления при отборе проб из основного потока, мкг/см^3 (рисунки 1 и 2);

C_{R1} — концентрация Hg в восстановленной пробе промывочного раствора, линии передачи от корпуса фильтра к тройнику при отборе проб бокового потока, мкг/см^3 (рисунок 3);

C_{R2} — концентрация Hg в восстановленной пробе промывочного раствора, линии подачи после тройника к соплу импинджера или вход блока каталитического восстановления в отборе проб бокового потока, мкг/см^3;

$C_{S,Hg}$ — концентрация Hg в восстановленном растворе пробы для анализа твердых частиц на ртуть, мкг/см^3;

d — плотность раствора реагента, г/см^3;

p_{atm} — атмосферное давление, кПа;

p_{av} — средний перепад давления измеряемого газа перед газовым счетчиком и атмосферным давлением, кПа;

$q_{m,Hg}$ — скорость массового выброса Hg, выраженная через массу элементарной Hg, мг/с;

$q_{V,fg,i}$ — объемный расход дымового газа через плоскость отбора проб при условиях *i* температуры, давления, влажности и содержания кислорода, $м^3$/с;

T_{av} — средняя температура измеряемого газа перед газовым счетчиком, K;

$u(y)$ — стандартная неопределенность, мкг/$м^3$;

V_d — объем сухой пробы дымовых газов, приведенный к стандартным условиям, $м^3$;

V_f — показание счетчика газа в конце отбора проб, $м^3$;

$V_{G,d}$ — объем сухой пробы дымовых газов для анализа газообразной ртути, приведенный к стандартным условиям, $м^3$;

V_i — показание счетчика газа в начале отбора пробы, $м^3$;

V_l — объем воздуха, проходящего через счетчик газа во время любых промежуточных испытаний на герметичность, $м^3$;

V_m — объем сухой пробы дымовых газов, $м^3$;

$V_{main,d}$ — объем пробы сухого дымового газа в основном потоке, приведенный к стандартным условиям, в отборе проб в боковом потоке, $м^3$;

$V_{S,d}$ — объем сухой пробы дымовых газов для анализа твердых частиц на ртуть, приведенный к стандартным условиям, $м^3$;

$V_{side,d}$ — объем сухого дымового газа, отбираемого в боковом потоке, приведенный к стандартным условиям, в боковом потоке отбора проб, $м^3$;

v_R — объем восстановленной пробы промывочного раствора, линии передачи от корпуса фильтра к соплу импинджера раствора хлорида олова или к входу блока каталитического восстановления при отборе проб в основном потоке, $см^3$ (рисунки 1 и 2);

v_{R1} — объем восстановленной пробы промывочного раствора, линии с фильтра корпуса к тройнику в боковом потоке отбора проб, $см^3$ (рисунок 3);

v_{R2} — объем восстановленной пробы промывочного раствора, линии подачи после тройника к соплу импинджера раствора хлорида олова или вход блока каталитического восстановления в отборе проб бокового потока, $см^3$ (рисунок 3);

v_S — объем приготовленного раствора пробы для анализа твердых частиц на ртуть, $см^3$;

w_W — среднее содержание влаги в дымовых газах в плоскости отбора проб за период отбора проб, %;

$y_{1,j}$ — *j*-е значение концентрации первой измерительной системы, мкг/$м^3$;

$y_{2,j}$ — *j*-е значение концентрации второй измерительной системы, мкг/$м^3$;

$\rho_{G,Hg,dry}$ — массовая концентрация газообразной Hg в сухом виде, выраженная в виде элементарной Hg в дымовых газах, приведенная к стандартным условиям, мкг/$м^3$;

$\rho_{S,Hg,dry}$ — сухая массовая концентрация Hg в виде твердых частиц, выраженная в виде элементарной Hg в дымовых газах, приведенная к стандартным условиям, мкг/$м^3$;

$\rho_{Hg,dry}$ — массовая концентрация общей Hg, выраженная как элементарная Hg в дымовых газах на сухой основе при стандартном расходе Hg, мкг/$м^3$;

$\rho_{Hg,dry,O}$ — массовая концентрация Hg, выраженная как элементарная Hg в дымовых газах, в пересчете на сухое вещество при стандартном давлении и эталонной концентрации кислорода, мкг/$м^3$;

$\rho_{Hg,i}$ — массовая концентрация Hg, выраженная в элементарной ртути при условиях *i* температуры, давления, кислорода и влажности, мкг/$м^3$;

$\rho_{Hg,wet}$ — массовая концентрация Hg, выраженная как элементарная Hg в дымовых газах на влажной основе, приведенная к стандартным условиям, мкг/$м^3$;

$\rho_{Hg,wet,O}$ — массовая концентрация Hg, выраженная в виде элементарной ртути в дымовых газах на влажной основе при стандартном давлении и эталонной концентрации кислорода, мкг/$м^3$;

$\varphi_{O,d}$ — объемная доля кислорода в пересчете на сухое вещество, измеренная во время отбора проб, %;

φ_O — справочная объемная доля эталонного кислорода для процесса, %.

4.2 Сокращения

ААС — атомно-абсорбционная спектрометрия;
АФС — атомно-флуоресцентная спектрометрия;
ФЭП — перфтор(этилен/пропилен), тетрафторэтилен/гексафторпропилен;
ПФА — перфторалкоксиалкан;
ПТФЭ — политетрафторэтилен.

5 Основные принципы

В дымовых газах ртуть обычно присутствует как в газовой, так и в твердой фазах. Ртуть в виде твердых частиц улавливают фильтром, а газообразная ртуть поглощается золотосодержащей амальгамационной ловушкой. Общая концентрация ртути в дымовых газах выражается как сумма массовой концентрации ртути в газовой и в твердой фазе.

Для определения содержания ртути в виде твердых частиц в дымовых газах пробу отбирают изокинетическим методом и частицы улавливают на фильтре в соответствии с ИСО 9096 или ИСО 12141. Ртуть, отобранную на фильтре, растворяют и определяют концентрацию с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара (ААС ХП, ИСО 12846) или атомно-флуоресцентной спектрометрии холодного пара (АФС ХП, ИСО 17852). После подготовки пробу (см. 9.2) следует сразу проанализировать.

Газообразную ртуть в дымовых газах, прошедшую через фильтр, улавливают золотосодержащей амальгамационной ловушкой, далее ртуть восстанавливают с использованием раствора хлорида олова или подогреваемого блока каталитического восстановления. Ртуть, амальгамированная золотом, высвобождается при нагревании ловушки, и ее определяют с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) или атомно-флуоресцентной спектрометрии (АФС).

Если скорости потока и общие объемы отбора проб для измерений твердых частиц и газообразной ртути совпадают, то отбор проб выполняют одновременно с помощью процедуры изокинетического отбора проб.

6 Реагенты

6.1 Общие положения

Для проведения данного метода требуются следующие реагенты признанной аналитической чистоты.

6.2 Вода

Соответствует степени 1, указанной в ИСО 3696, для всех проб и разбавлений.

6.3 Азотная кислота

w (HNO_3) = 65 %, d (HNO_3) = 1,4 г/см^3.

Примечание — Используют азотную кислоту разной концентрации: d (HNO_3) = 1,40 г/см^3 [w (HNO_3) = = 650 г/кг], так и d (HNO_3) = 1,42 г/см^3 [w (HNO_3) = 690 г/кг].

6.4 Серная кислота

c (H_2SO_4) = 0,5 моль/дм^3.

Медленно при охлаждении и перемешивании вносят 28 см^3 концентрированной серной кислоты [d (H_2SO_4) = 1,84 г/см^3] в мерную колбу на 1000 см^3, содержащую примерно 500 см^3 воды, а затем при перемешивании добавляют воду до метки.

6.5 Раствор хлорида олова (II)

ρ ($SnCl_2$) = 100 г/дм^3.

Добавляют 60 см^3 серной кислоты (6.4) к 10 г дегидрата хлорида олова (II) и при перемешивании нагревают до растворения. После охлаждения добавляют серную кислоту (6.4) до объема 100 см^3. Перед использованием этот раствор следует продуть инертным газом, таким как аргон или азот, для удаления следов Hg. Раствор хранят не более одной недели после приготовления.

6.6 Фосфатный буферный раствор

c (KH_2PO_4) = 0,025 моль/дм^3 и c (Na_2HPO_4) = 0,025 моль/дм^3, pH 6,86 при 298 К.

Помещают 3,39 г дигидрофосфата калия и 3,54 г гидрофосфата натрия в стакан и добавляют воду для растворения. Переносят раствор из химического стакана в мерную колбу на 1000 см^3 и добавляют воду до метки. Хранят его во фторопластовой емкости или в емкости из другого инертного материала (ПТФЭ, ПФА или ФЭП). Раствор хранят не более одной недели после приготовления.

6.7 Плавиковая кислота

w (HF) = 40 %, d (HF) = 1,16 г/см^3.

6.8 Соляная кислота

w (HCl) = 37 %, d (HCl) = 1,19 г/дм^3.

6.9 Стандартный раствор ртути

Стандартный раствор ртути в соответствии с ИСО 12846 и ИСО 17852.

6.10 Раствор для промывания

w (HNO_3) = 50 г/кг.

Помещают 77 г азотной кислоты [w (HNO_3) = 650 г/кг] или 72 г азотной кислоты [w (HNO_3) = = 690 г/кг] во фторопластовую бутылку или из ПТФЭ, ПФА или ФЭП и добавляют воды до общего веса 1 кг. Раствор хранят не более одной недели после приготовления.

6.11 Осушитель анализируемого газа

Крупнозернистый силикагель с самоиндикацией.

6.12 Улавливающий агент для ртути

В качестве улавливающего агента для ртути используют материалы, такие как диатомовая земля и гранулы диоксида кремния, покрытые тонким слоем золота или наночастицами золота. Поскольку способность амальгамирования зависит от площади поверхности золота, следует выбирать вспомогательные материалы и метод покрытия золотом, который дает достаточную площадь поверхности для целевого диапазона определения ртути. Улавливающие агенты коммерчески доступны[1)] или могут быть приготовлены в лаборатории.

Пример приготовления улавливающего агента: в 3 г диатомовой земли с размером зерна от 420 до 590 мкм добавляют раствор, полученный растворением 1 г тетрахлороауриновой (III) кислоты в 20—30 см^3 воды, и смешивают их до однородной смеси. Вначале смесь нагревают примерно до 353 К, после помещают в печь и нагревают примерно до 1073 К в течение 30 мин, до осушения. Для приготовления улавливающего агента, а также тетрахлороауриновой (III) кислоты используют наночастицы золота (средний диаметр; приблизительно 10 нм), диспергированные в воде или этаноле. В этом случае используют раствор, приготовленный путем добавления 0,3 г водного или этанолового раствора наночастиц золота с концентрацией 10 % в 20 см^3 к 30 см^3 воды вместо раствора тетрахлороауриновой (III) кислоты. В целом, материалы носителя, покрытые наночастицами золота, способны собирать большее количество ртути, чем те, которые покрыты тонким слоем золота, приготовленным с использованием тетрахлороауриновой (III) кислоты.

7 Оборудование

7.1 Основные положения

Используют два типа систем отбора проб: основная и боковая. В системе с основным потоком весь отобранный дымовой газ проходит через золотосодержащую амальгамационную ловушку, в то время как в устройстве с боковым потоком только часть отобранного дымового газа проходит через ловушку. Отбор проб из основного потока используют, когда скорость потока и общий объем отбора проб для измерений ртути в газообразной и твердой фазе одинаковы. Отбор проб в боковом потоке ис-

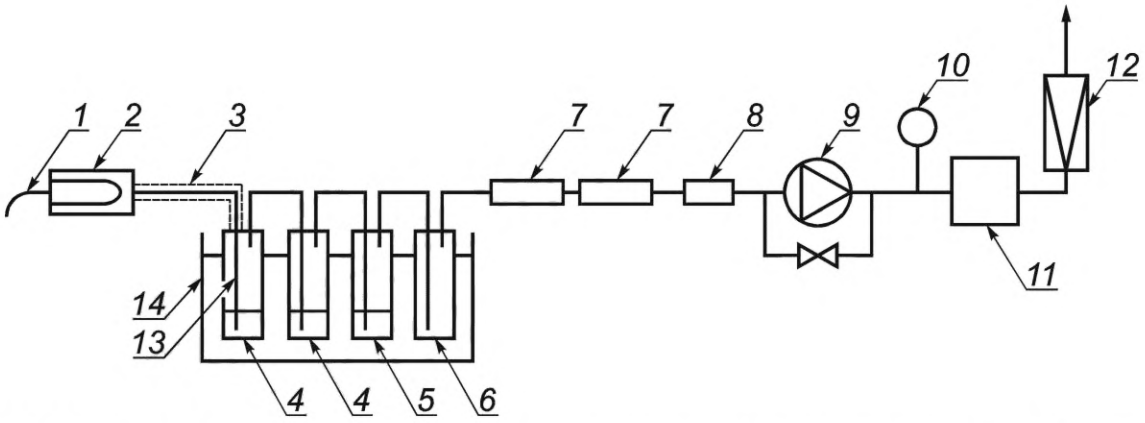
[1)] Допускается использование аналогов улавливающих агентов ртути, распространенных и доступных в Российской Федерации.

пользуют, когда расход или общий объем отбора проб для измерений ртути в газообразной и твердой фазе различаются.

При этом используют две линии отбора проб одну для твердых частиц ртути и одну для газообразной ртути, даже если скорость потока или общий объем отбора проб различны. Две форсунки для отбора проб, соответственно для твердых частиц и газообразной ртути, размещают в соседних точках, в которых физико-химические параметры, такие как концентрация ртути и расход газа, считаются эквивалентными. Твердые частицы ртути собирают на фильтр изокинетически. Газообразную ртуть улавливают золотосодержащей амальгамационной ловушкой неизокинетическим способом после удаления частиц. Неизокинетический отбор газообразной ртути возможен только в том случае, если в дымовых газах отсутствуют капли воды.

7.1.1 Отбор проб из основного потока

Принципиальная схема системы отбора проб в основном потоке с использованием установки восстановления хлорида олова приведена на рисунке 1. Устройство состоит из пробоотборного зонда, включающего сопло и корпус фильтра, который при необходимости может быть нагрет, нагретую передающую линию, два импинджера, содержащих хлорид олова, раствор для восстановления Hg^{2+} до Hg^0, импинджер для промывки газа, содержащий фосфатный буферный раствор, осушающий импинджер (пустой), две золотосодержащие амальгамационные ловушки для улавливания газообразной ртути, сушильную установку, содержащую силикагель, насос, газовый счетчик и систему измерения расхода анализируемого газа. В пробоотборную линию должны быть включены термометр и манометр для измерения температуры и давления измеряемого газа. Для измерения атмосферного давления во время испытания необходимо использовать барометр, чтобы объем отбираемого газа можно было привести к стандартным условиям 273,15 К и 101,325 кПа.



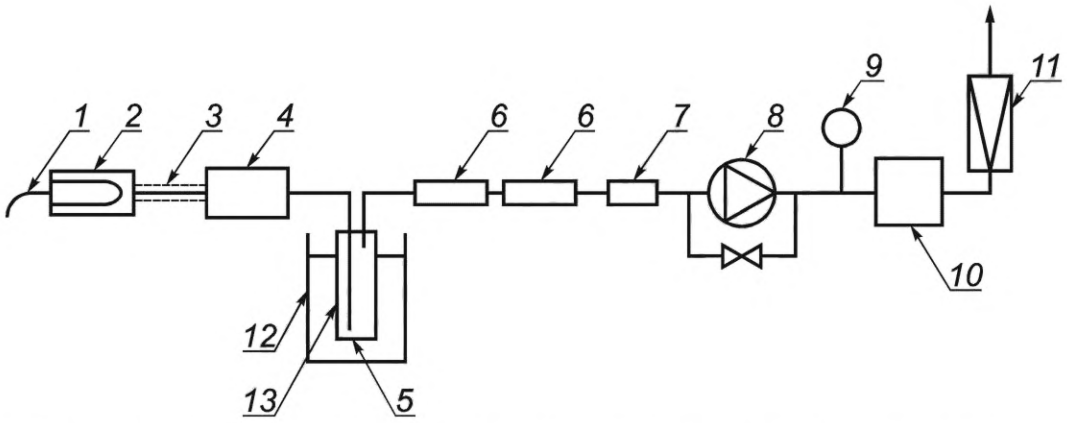
1 — пробоотборный зонд; *2* — собранный фильтр; *3* — линия передачи с подогревом; *4* — импинджер с $SnCl_2$; *5* — импинджер для очистки газа; *6* — осушающий импинджер (пустой); *7* — золотосодержащая амальгамационная ловушка; *8* — сушильная установка (силикагель); *9* — насос; *10* — термометр и манометр; *11* — газовый счетчик; *12* — расходомер; *13* — сопло импинджера; *14* — охлаждающая ванна

Рисунок 1 — Принципиальная схема основной линии отбора проб с установкой восстановления раствором хлорида олова

Принципиальная схема системы отбора проб из основного потока с использованием подогреваемой установки каталитического восстановления приведена на рисунке 2. Для восстановления Hg^{2+} до Hg^0 вместо раствора хлорида олова используют твердый восстановитель. Импинджер для промывки газов, содержащий фосфатный буферный раствор, не требуется, поскольку твердый восстановитель также удаляет мешающие газы, такие как SO_2, NO_x и HCl. Пустой импинджер используется для удаления влаги.

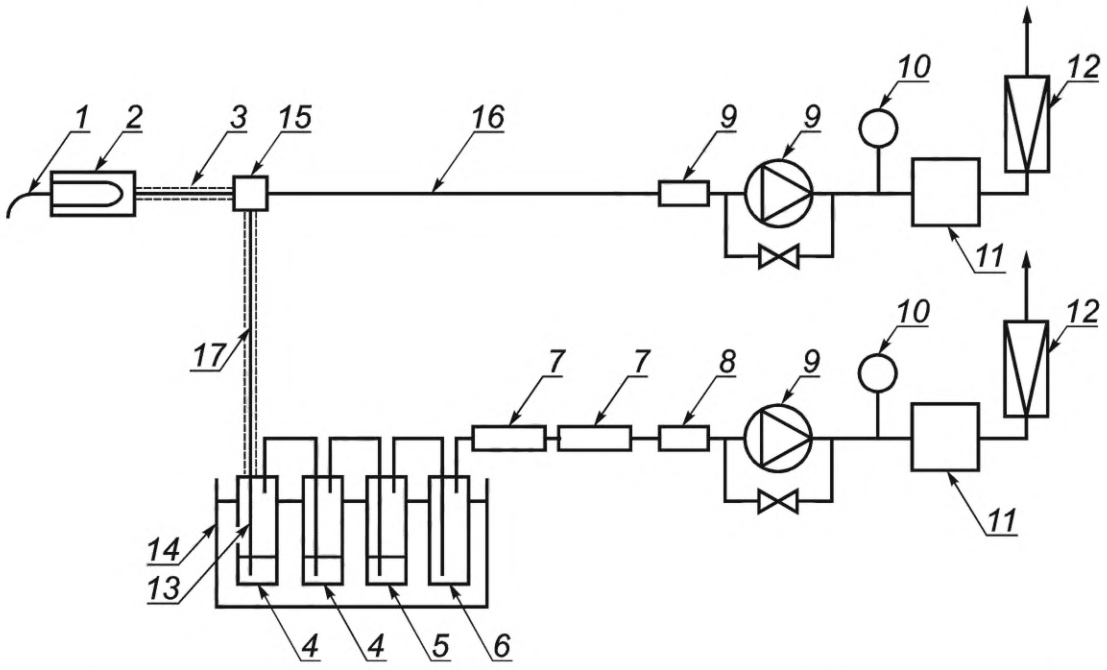
7.1.2 Отбор проб из бокового потока

Принципиальная схема системы отбора проб в боковом потоке с использованием установки восстановления хлорида двухвалентного олова приведена на рисунке 3. Устройство состоит почти из тех же компонентов, за исключением тройника, который разделяет поток газа для получения соответствующего расхода газа в пределах от 0,2 до 1,0 $дм^3$/мин для отбора проб газообразной ртути. Также используют установку с подогревом каталитического восстановления вместо установки восстановления хлорида двухвалентного олова.



1 — пробоотборный зонд; *2* — собранный фильтр; *3* — линия передачи с подогревом; *4* — твердый восстановитель; *5* — осушающий импинджер (пустой); *6* — золотосодержащая амальгамационная ловушка; *7* — сушильная установка (силикагель); *8* — насос; *9* — термометр и манометр; *10* — газовый счетчик; *11* — расходомер; *12* — охлаждающая ванна; *13* — сопло импинджера

Рисунок 2 — Принципиальная схема основной линии отбора проб с обогреваемой установкой каталитического восстановления



1 — пробоотборный зонд; *2* — собранный фильтр; *3* — линия передачи с подогревом; *4* — импинджер с $SnCl_2$; *5* — импинджер для очистки газа; *6* — осушающий импинджер (пустой); *7* — золотосодержащая амальгамационная ловушка; *8* — сушильная установка (силикагель); *9* — насос; *10* — термометр и манометр; *11* — газовый счетчик; *12* — расходомер; *13* — сопло импинджера; *14* — охлаждающая ванна; *15* — тройник; *16* — основной поток; *17* — боковой поток (с подогревом)

Рисунок 3 — Принципиальная схема линии бокового отбора проб с установкой восстановления хлорида олова

7.2 Пробоотборный зонд

Диаметр выбирают таким образом, чтобы он соответствовал требуемому расходу газа при отборе проб. Выбор пробоотборного зонда должен соответствовать ИСО 12141.

Пробоотборный зонд должен выдерживать температуру в воздуховоде. Он должен быть устойчивым к химическому воздействию различных загрязняющих веществ в воздуховоде. Подходящими материалами для отбора проб ртути являются кварцевое стекло, ПТФЭ и титан.

Зонд необходимо тщательно очищать перед каждым анализом пробы, промывая его промывочным раствором (6.10) и дистиллированной водой. Ополаскивание следует повторять до тех пор, пока в промывочной воде не останется твердых частиц.

7.3 Фильтр

Фильтр должен выдерживать продолжительное воздействие температуры до 40 К выше температуры в канале для отбора проб, чтобы предотвратить изменение качества фильтра. Эффективность фильтра должна быть выше 99,5 % для испытательного аэрозоля со средним диаметром частиц 0,3 мкм при максимальной ожидаемой скорости потока. Максимальное содержание ртути в исходном фильтре должно быть менее 10 % соответствующего количества, которое рассчитывают из нижнего диапазона определения. Перед отбором фильтр необходимо высушить и взвесить в соответствии с ИСО 9096 или ИСО 12141.

Фильтр из кварцевого волокна помещают в канал между зондом и передающей линией (фильтрация внутри трубы). Рекомендуются фильтры из кварцевого волокна без связующих. Держатель фильтра должен иметь герметичное уплотнение от протечек. Если температура дымовых газов ниже точки росы или корпус фильтра не может быть вставлен в канал, корпус фильтра должен быть размещен вне канала (фильтрация вне трубы) в соответствии с ИСО 9096 или ИСО 12141. Корпус фильтра тщательно очищают промывочным раствором (6.10) и дистиллированной водой в указанном порядке и тщательно высушивают перед отбором пробы.

Примечание — Распределение ртути в газовой фазе и в твердой фазе зависит от температуры фильтрации и адсорбции газообразной ртути и повторного испарения ртути в виде твердых частиц на фильтре. Поэтому, особенно если используется фильтрация вне дымовой трубы, точное определение ртути в виде твердых частиц и газообразной ртути в том виде, в котором они существуют в условиях дымовой трубы, затруднено, но общую концентрацию ртути все же можно определить.

7.4 Линия передачи

Линия передачи должна быть стойкой к химическому воздействию газов и аэрозолей, присутствующих в анализируемом газе. Подходящими материалами для отбора проб газообразной ртути являются кварцевое стекло, ПТФЭ и титан. При использовании линии передачи из титана температура газа должна поддерживаться выше 453 К, поскольку ртуть образует амальгаму с титаном при температуре ниже 453 К.

Линия передачи должна быть тщательно очищена с использованием промывочного раствора (6.10) и дистиллированной воды в указанном порядке и тщательно высушена перед отбором проб.

Линия передачи должна иметь систему обогрева, способную поддерживать температуру газа на выходе не менее 423 К или более 20 К выше температуры точки росы, в зависимости от того, что выше.

7.5 Блок предварительной обработки

Окисленная ртуть (Hg^{2+}) в газовой фазе должна быть преобразована в элементарную ртуть (Hg^0), и мешающие газы, которые ухудшают эффективность золотосодержащей амальгамационной ловушки, должны быть удалены. Установка предварительной обработки для этих целей состоит из серии импинджеров или подогреваемой установки каталитического восстановления.

При использовании импинджеров первый и второй должны содержать раствор хлорида олова (6.5) для восстановления Hg^{2+} до Hg^0. Третий импинджер для промывки газа, содержащий фосфатный буферный раствор (6.6), используют, если дымовой газ содержит кислые газы, такие как HCl, содержание которых более 10 мг/дм^3. Диоксид серы (SO_2) при концентрации 1000 мг/дм^3, NO_x при концентрации 500 мг/дм^3 и CO при концентрации 100 мг/дм^3 не влияют на эффективность ловушки независимо от наличия или отсутствия импинджера для промывки газа. Четвертый импинджер должен быть пустым, чтобы улавливать любые выбросы импинджера для газовой очистки. Этот импинджер также удаляет влагу. Импинджеры должны храниться в охлаждающей ванне, как показано на рисунке 1.

Для высокой эффективности восстановления и удаления рекомендуется распределять газовый поток в этих растворах как можно более однородно и иметь достаточно длительное время контакта между газом и раствором. Эти растворы не должны переноситься газовым потоком к следующему импинджеру. На практике достаточное свободное пространство также разрушит любую пену, которая может образоваться, при барботировании газа через раствор. Типичный объем импинджеров составляет 250 см^3, а оптимальный объем этих растворов — 100 см^3. Сопло импинджера имеет наконечник из фриттованного стекла или ПТФЭ.

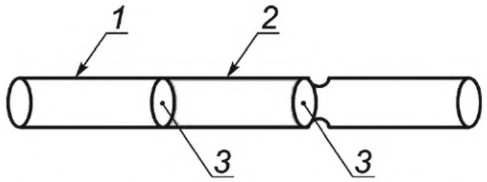
Импинджеры могут быть изготовлены из кварцевого стекла, боросиликатного стекла или ПТФЭ и должны быть промыты и очищены промывочным раствором (6.10) и дистиллированной водой в указанной последовательности и должны быть тщательно высушены перед отбором проб.

При использовании установки каталитического восстановления применяют твердый восстановитель для восстановления Hg^{2+} до Hg^0. В качестве восстановителя обычно используют сульфит или фосфат щелочных металлов (Na или K) или щелочноземельных металлов (Mg или Ca), он также удаляет мешающие газы, такие как SO_2, NO_x и HCl. Твердый восстановитель, как правило, работает при повышенных температурах от 573 до 773 K, чтобы обеспечить термическое преобразование окисленной ртути в элементарную ртуть. Осушающий импинджер (пустой), содержащийся в охлаждающей ванне, или электрическая охлаждающая установка должны быть подключены для удаления влаги, как показано на рисунке 2.

7.6 Золотосодержащая амальгамационная ловушка

Для эффективного улавливания ртути используют две золотосодержащие амальгамационные ловушки, размещенные последовательно. Ловушки могут быть изготовлены из кварцевого стекла. Геометрия ловушек и количество материалов для амальгамирования должны быть такими, чтобы эффективность улавливания элементарной ртути составляла не менее 95 % при выбранной скорости потока проб и в исследуемом диапазоне концентраций. Если абсолютное количество ртути, захваченной второй ловушкой, превышает 5 % от количества ртути, уловленной первой ловушкой, то общий результат не принимается. Золотые ловушки коммерчески доступны, или они могут быть сконструированы в лаборатории.

Пример золотосодержащей амальгамационной ловушки приведен на рисунке 4. Для приготовления ловушки помещают кремнеземную вату, от 80 до 200 мг улавливающего ртуть агента (6.12) и кремнеземную вату в указанном порядке в трубку из кварцевого стекла, которая имеет выемку. Нагревают золотосодержащую амальгамационную ловушку при 873 K до 1073 K в течение 5 мин, пока в нее пропускается не содержащий ртути газ-носитель со скоростью от 0,2 до 0,5 $дм^3$/мин, а затем помещают ловушку в стеклянную пробирку, герметично закрывают пробкой из бутилкаучука для хранения. После длительного хранения ловушку следует очистить путем нагревания перед использованием ее для отбора проб, особенно при анализе ртути при очень низких значениях концентрации. Срок хранения — 6 мес с момента ее изготовления.



1 — кремнеземная трубка; *2* — улавливающий ртуть агент; *3* — кремнеземная вата

Рисунок 4 — Золотосодержащая амальгамационная ловушка (пример)

7.7 Сушильная установка

Сушильную установку заполняют 200—300 г силикагеля (6.11) для сушки пробы газа перед насосом, счетчиком газа и расходомером.

7.8 Пробоотборный насос

Насос используется для отбора пробы через линию отбора проб. Он должен быть герметичным, способным поддерживать выбранную скорость потока проб в течение всего периода отбора проб, и его необходимо регулировать с помощью регулятора расхода.

7.9 Термометр

Он должен быть встроен в линию отбора проб между сушильной установкой и газовым счетчиком. Термометр должен обеспечивать измерение абсолютной температуры.

7.10 Манометр

Он должен использоваться для измерения разницы давлений между газом, поступающим в счетчик газа, и атмосферой. Он должен быть способен измерять перепад давления с точностью до 1 % от перепада давления, с точностью до 1 % от абсолютной температуры.

7.11 Счетчик газа

Объем осушенной пробы газа следует измерять с помощью калиброванного газового счетчика. Газовый счетчик должен иметь точность в пределах 2 % при объеме, определяемом по расходу системы отбора проб.

7.12 Расходомер

Расходомер должен быть способен измерять расход с точностью ±10 % от общего значения.

7.13 Барометр

Он должен использоваться для измерения местного атмосферного давления в килопаскалях (кПа) с точностью до 1 % от абсолютного давления.

8 Отбор проб

8.1 Общие положения

Отбор проб твердых частиц ртути осуществляют изокинетическим методом, а отбор проб газообразной ртути — изокинетическим или неизокинетическим. Когда скорости потока или общие объемы отбора проб для измерения газообразной и дисперсной ртути различаются, пробы ртути в виде частиц и газообразной ртути отбираются отдельно с использованием линии отбора проб в боковом потоке или двух линий отбора проб (7.1).

В месте отбора проб должна быть предусмотрена безопасная рабочая платформа, чтобы все точки отбора проб могли быть доступны в соответствии с ИСО 10396.

8.2 Положение и точка отбора проб

Отбор проб проводится в месте, отвечающем требованиям ИСО 9096 или ИСО 12141. Отбор проб должен проводиться посредством подходящего порта доступа, через которое пробоотборник может быть введен в трубу. Порт должен быть запломбирован, когда он не используется. При использовании двух линий отбор проб газообразной ртути должен производиться в точке, смежной с точкой отбора проб твердых частиц, в которой физико-химические параметры, такие как концентрация ртути и скорость потока газа, считаются эквивалентными.

8.3 Продолжительность отбора проб и объем пробы

Минимальный период отбора проб и количество отобранных проб зависят от характера процесса, приводящего к выбросам. Если должны быть измерены выбросы от циклического процесса, общий период отбора проб должен охватывать как минимум один цикл технологической операции.

Минимальная продолжительность отбора проб также должна учитывать нижний предел определения аналитического метода. Если процесс работает в установившемся режиме, минимальное время и объем отбора проб можно рассчитать до отбора проб, используя ожидаемую концентрацию.

С другой стороны, максимальная продолжительность отбора проб зависит от верхнего предела определения аналитического метода. Верхний предел определения абсолютной массы ртути, как правило, составляет не менее 500 нг с использованием ААС и АФС. Исходя из этого при 100 мкг/м^3 ртути потребуется верхний объем пробы 0,005 м^3, что означает продолжительность отбора пробы менее 25 мин при скорости потока пробы 0,2 дм^3/мин.

При максимальной продолжительности отбора проб также необходимо учитывать срок службы восстановителя хлорида олова и промывочного раствора для газа (фосфатный буфер). Учитывая этот фактор, метод, как правило, подходит для краткосрочного отбора проб менее 200 мин. Для источников с долгосрочным изменением концентрации ртути более 200 мин может оказаться полезным повторный периодический отбор проб и анализ, чтобы узнать среднюю концентрацию выбросов. Хлорид двухвалентного олова и газоочистные растворы следует заменять для каждой пробы. Также полезно использовать автоматизированную систему обмена $SnCl_2$ и газопромывных растворов и параллельно расположенные золотосодержащие амальгамационные ловушки. Хотя твердые восстановители имеют длительный срок службы по сравнению с раствором $SnCl_2$ и они могут использоваться повторно определенное количество раз, пользователи должны проконсультироваться с производителями о сроке службы перед использованием, а максимальное количество повторных использований не должно превышать 10 раз.

8.4 Дополнительные измерения, которые необходимо выполнить перед отбором проб

8.4.1 Объемный расход газа через трубу в плоскости отбора проб

Измерение объемного расхода газа в плоскости отбора проб необходимо, если результаты должны быть представлены в виде массы загрязнителя, выбрасываемого в единицу времени. Измерения проводят в соответствии с ИСО 16911-1.

8.4.2 Содержание влаги

Содержание влаги в дымовых газах необходимо для расчета концентрации ртути с учетом влажности и изокинетической скорости потока.

8.4.3 Содержание кислорода в газе

Если результаты должны быть представлены после корректировки на конкретную концентрацию кислорода, измерение концентрации кислорода в дымовых газах необходимо проводить во время всего периода отбора проб.

8.5 Сборка пробоотборного устройства

Собирают оборудование для отбора проб, как показано на рисунках 1, 2 или 3. Оборудование для отбора проб нагревают до рабочей температуры, затем проверяют систему на утечки, как приведено в 8.7.

8.6 Отбор проб

Осторожно вставляют зонд в трубу так, чтобы сопло было направлено навстречу газовому потоку, избегая контакта с любыми частями трубы. Закрывают отверстие порта доступа, чтобы минимизировать попадание воздуха.

Записывают время и текущие показания газового счетчика V_i. Поворачивают пробоотборный зонд до тех пор, пока входное сопло не будет направлено по направлению с газовым потоком в пределах ±10°, открывают запорный клапан, включают насос и регулируют скорость потока, чтобы получить изокинетический отбор проб. При перемещении точек необходимо, чтобы насос оставался включенным, а изокинетический расход немедленно проверялся и при необходимости корректировался. Скорость потока для отбора проб должна быть достаточной, чтобы обеспечить сильное образование пузырьков внутри трех импинджеров блока предварительной обработки, но не настолько сильной, чтобы раствор переходил к следующему импинджеру. Постоянный расход отбора проб должен поддерживаться в пределах диапазона, описанного в 8.8. Следует периодически регистрировать измеряемую температуру и давление окружающей среды.

В конце периода отбора проб регулирующий клапан должен быть закрыт, а насос для отбора проб выключен. Показания газового счетчика должны быть сняты V_f. Затем следует провести испытание оборудования на герметичность.

Примечание — Если используется отбор проб в боковом потоке или пробы ртути в виде твердых частиц и газообразной ртути отбираются отдельно, скорость потока проб газообразной ртути от 0,2 до 1,0 дм^3/мин может быть достаточной для обеспечения эффективного снижения Hg^{2+} и отбора Hg^0. Если продолжительность отбора проб газообразной ртути и ртути в виде твердых частиц значительно различается, отбор проб меньшей продолжительности может быть повторен в течение большей продолжительности.

8.7 Проверка на герметичность

Перед каждым отбором проб должна выполняться проверка на герметичность при максимальном вакууме, ожидаемом во время отбора проб, а проверка на герметичность после отбора пробы должна выполняться при максимальном вакууме, достигнутом во время отбора проб. Скорость потока утечки, определяемая изменением давления или откалиброванным расходомером с соответствующей шкалой после вакуумирования поезда при максимальном вакууме, должна быть ниже 2 % от нормального расхода. Во время отбора проб можно контролировать проверку на утечку путем непрерывного измерения концентрации соответствующего газового компонента (O_2 и т.д.) непосредственно в трубе и после линии отбора проб; любая обнаруживаемая разница между этими концентрациями указывает на утечку в частях оборудования для отбора проб, расположенных вне трубы, хотя такая проверка на утечку полезна только для проверки больших утечек. Затем утечка должна быть исследована и устранена.

8.8 Гарантия качества

Перед отбором пробы записывают время и текущие показания газового счетчика. Во время отбора проб необходимо периодически регистрировать расход пробы газа вместе с температурой и давлением на газовом счетчике, чтобы можно было рассчитать среднюю температуру и давление в течение периода отбора проб.

Во время отбора проб периодически проверяют следующее:

- отклонение расхода при отборе проб газа (не более чем на ±10 % от выбранного расхода);
- отклонение скорости потока для отбора проб твердых частиц (в пределах ±10 % согласно ИСО 9096 или от –5 % до +15 % в соответствии с ИСО 12141 в отношении изокинетической скорости отбора проб);
- наличие силикагеля.

При изменении цвета силикагеля насос выключают, а пробоотборник извлекают из канала для проверки на утечки, далее в систему помещают дополнительный силикагель;

- образование осадков и изменение цвета в импинджерах.

Если наблюдается сильное образование осадков или изменение цвета в импинджерах с раствором хлорида двухвалентного олова или газопромывочного раствора (фосфатный буфер), то насос должен быть выключен, а пробоотборник извлечен из воздуховода, для проверки на герметичность перед новым импинджером в систему вводится раствор хлорида олова или газопромывочный раствор. Отбор проб меньшего объема или отбор проб при более низкой скорости потока могут свести к минимуму проблему.

При замене любого из компонентов повторно выполняют испытание на утечки.

Скорость потока утечки, измеренная во время испытания на герметичность, не должна превышать 2 % номинального расхода. В противном случае результат недействителен.

8.9 Восстановление пробы

Выключают насос и вынимают зонд из воздуховода и оставляют до полного охлаждения.

Записывают время и текущие показания газового счетчика V_f. Отсоединяют первое сопло импинджера $SnCl_2$ от передающей линии. Включают насос и вводят 5 $см^3$ промывочного раствора (6.10) через входное отверстие насадки импинджера для промывки адсорбированный Hg^{2+} с внутренних поверхностей. Промытый Hg^{2+} восстанавливают до Hg^0 в растворе хлорида олова и помещают в золотосодержащую амальгамационную ловушку. Для продувки Hg^0 из раствора хлорида олова используют атмосферный воздух. При подозрении на загрязнение атмосферного воздуха ртутью помещают другую ловушку перед соплом импинджера после введения промывочного раствора для очистки атмосферного воздуха. Повторяют процесс промывки не менее двух раз, а затем промывают дистиллированной водой. Выключают насос.

Снимают каждую золотосодержащую амальгамационную ловушку с пробоотборной линии и закрывают оба конца. Вытирают остатки материала снаружи ловушки. Помещают ловушку в хорошо закрытую емкость и хранят в темном прохладном месте.

Снимают фильтр и держатель фильтра с пробоотборной линии, помещают их в хорошо закрытый контейнер и хранят в темном прохладном месте. При извлечении пробы ртути в виде твердых частиц следует заниматься только фильтром и держателем фильтра. Затем промывают зонд, держатель фильтра и передающую линию примерно 10 $см^3$ промывочного раствора (6.10). Повторяют процесс очистки дважды. Если используется длинная линия передачи, увеличивают количество очисток. Затем переливают все растворы для промывания в мерную колбу. Добавляют воду до постоянного объема и записывают объем раствора в мерной колбе. Переливают раствор в емкость из ПТФЭ, ПФА или ФЭП.

Маркируют контейнеры для хранения золотосодержащих амальгамационных ловушек, фильтра, а также промывочного раствора с указанием даты и уникального идентификатора, чтобы можно было проследить пробу до измерения.

Если используют отбор проб в боковом потоке, части от сопла к тройнику и передаточная линия от тройника к первому соплу импинджера раствора хлорида олова должны быть промыты промывочным раствором (6.10) отдельно. Затем переносят каждый раствор для промывания в разные мерные колбы и доливают воду до постоянного объема. Записывают объем раствора в каждой мерной колбе. Восстановленные промывочные растворы должны храниться в каждом контейнере для хранения проб.

8.10 Холостой реагент

Холостой реагент должен быть отобран с каждой партией путем пропускания очищенного воздуха или газообразного азота вместо вытягивания выхлопных газов через оборудование для отбора проб в лаборатории. Ртуть, присутствующая в виде примеси, например в растворе хлорида двухвалентного олова и растворе для промывки газов (фосфатный буфер), улавливается золотосодержащей амальгамационной ловушкой и измеряется, как описано в 10.1. Результаты холостого реагента должны быть указаны вместе с основными пробами. Если значение холостого реагента равно или более минимальной концентрации количественной оценки или более 1/5 концентрации в соответствующих пробах, в зависимости от того, что больше, результаты для соответствующих реагентов могут быть результатом загрязнения. Если есть подозрение на загрязнение холостого реагента, следует определить источник загрязнения и принять меры по исправлению положения.

8.11 Холостая проба

Холостая проба должна быть сделана на каждом участке, на котором проводятся измерения, путем выполнения всех этапов процедуры отбора проб газа, но без пропуска выхлопных газов через оборудование для отбора проб. Полученный фильтр, золотосодержащая амальгамационная ловушка и промывочный раствор следует обрабатывать и маркировать так же, как и с основными пробами. Результаты для холостой пробы должны быть сообщены вместе с пробами с этого места. Если значение холостой пробы равно или более минимального значения количественного определения или более 1/5 значения концентрации в связанных пробах, в зависимости от того, какое из значений больше, результаты для связанных проб могут быть результатом загрязнения. Если существует подозрение на загрязнение холостой пробы, следует определить источник загрязнения и принять меры по исправлению положения.

9 Подготовка проб

9.1 Общие положения

Методы, приведенные для анализа ртути в твердых частицах, применимы для плоских фильтров, содержащих приблизительно 100 мг на фильтр и максимум 10 мг твердых частиц, собранных на фильтре. Если фактические показатели существенно отличаются от этих значений, то количество растворов HNO_3/HF или HNO_3/HCl, описанных в 9.2, соответственно должно изменяться пропорционально.

9.2 Подготовка проб для анализа твердых частиц ртути

Осушают фильтр и держатель фильтра без нагрева (не нагревают фильтры для ускорения сушки), а затем взвешивают высушенную пробу.

Помещают высушенную пробу в закрытую емкость из фторопласта под давлением из ПТФЭ, ПФА или ФЭП. Добавляют в емкость 2 $см^3$ концентрированной HNO_3 (6.3) и 3 $см^3$ концентрированной HF (6.7). Нагревают закрытую емкость под давлением при 383 К в течение 1 ч. В качестве альтернативы смеси HNO_3 и HF может использоваться царская водка из 1 $см^3$ концентрированной HNO_3 (6.3) и 3 $см^3$ концентрированной HCl (6.8).

Раствор фильтруют с помощью кислотостойкой фильтровальной бумаги (0,45 мкм). Разбавляют водой до 25 $см^3$ (или соответствующего объема для ожидаемой концентрации ртути). Записывают объем пробы.

При приготовлении и анализе проб, содержащих плавиковую кислоту, использовать стеклянную посуду для фильтрующего аппарата и мерной колбы не допускается.

10 Аналитическая процедура

10.1 Аналитическая процедура для ртути, отобранной с помощью золотосодержащей амальгамационной ловушки

Стандартным методом определения ртути, отобранной с помощью золотосодержащей амальгамационной ловушки, является термодесорбция с последующей атомно-абсорбционной спектрометрией (ААС) или атомно-флуоресцентной спектрометрией (АФС). Типичная процедура с ААС выглядит следующим образом.

Помещают ловушку для пробы внутри нагревательной печи приведенной на рисунке 5, для испарения, нагревают ее при температуре от 873 до 1073 К в течение примерно 3 мин, пока газ-носитель прокачивают со скоростью от 0,2 до 0,5 дм^3/мин, и собирают образовавшуюся ртуть, используя трубку повторного улавливания с улавливающим реагентом (6.12), работающую при температуре приблизительно 423 К. Включают трехходовой запорный кран, чтобы ввести газ-носитель в абсорбционную ячейку. Нагревают трубку повторного улавливания до заданной температуры от 773 до 1073 К и вводят образовавшуюся ртуть в абсорбционную ячейку. Измеряют высоту пика или площадь пика по поглощению на длине волны 253,7 нм. Изменение состояния уплотнения улавливающего ртуть реагента (6.12) в ловушке вызывает изменение скорости десорбции ртути. Для компенсации отклонений используют трубку повторного улавливания с постоянной десорбционной способностью. Некоторые органические соединения дают поглощение на длине волны измерения ртути. Для удаления этих органических соединений трубка повторного улавливания должна быть нагрета примерно до 423 К при повторном улавливании ртути. Захватывающую трубку допускается использовать без изменений для проведения более 500 анализов. При обнаружении ухудшения формы пика стандартного газа для калибровки заменяют его новой трубкой для повторного улавливания.

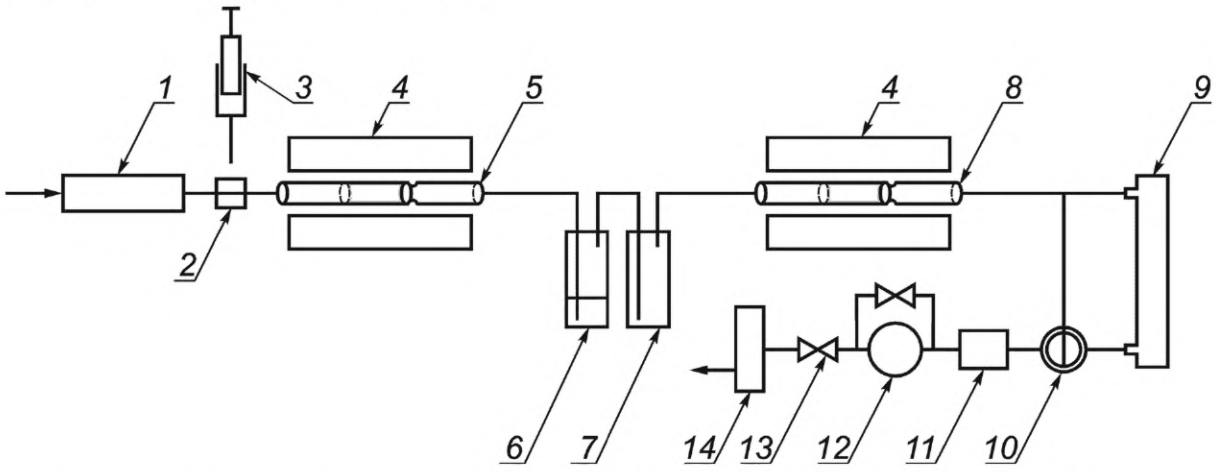
Для измерения холостого реагента и холостой пробы помещают золотосодержащую амальгамационную ловушку, используемую для холостого опыта реагента и холостой пробы соответственно, выполняют те же процедуры, что и с пробой, для получения значения этих холостых тестов.

Определяют массу ртути на полученном градуировочном графике и вычисляют массу ртути в золотосодержащей амальгамационной ловушке.

Градуировочный график получают следующим образом.

Поэтапно берут от 0,1 до 10 см^3 эталонного газа ртути из устройства, показанного на рисунке А.1 приложения А, с помощью газонепроницаемого шприца и вводят его в золотосодержащую амальгамационную ловушку через отверстие для впрыска, показанное на рисунке 5, при рабочем всасывающем насосе. Выполняют те же процедуры, что и с пробой. Строят график зависимости между массой ртути и измеренным значением. После определения пробы подготавливают рабочую кривую.

Примечание — Вместо устройства (показанного на рисунке А.1 приложения А) для эталонного газа ртути допускается использовать устройство для производства газа ртути (показанное на рисунке А.2 приложения А). Оно состоит из газового насоса и импинджера раствора хлорида олова, в который добавляется стандартный раствор ртути, содержащий известное ее количество.



1 — установка удаления ртути; *2* — порт ввода эталонного газа ртути; *3* — газонепроницаемый шприц; *4* — нагревательная печь; *5* — золотосодержащая амальгамационная ловушка; *6* — газоочистной импинджер; *7* — осушающий импинджер (пустой); *8* — трубка для повторного улавливания ртути; *9* — абсорбционная ячейка; *10* — трехходовой кран; *11* — устройство для удаления ртути; *12* — всасывающий насос; *13* — регулирующий клапан для расхода; *14* — расходомер

Рисунок 5 — Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра термического испарения

10.2 Методика анализа ртути в промывочном и гидролизном растворах

Стандартным методом определения ртути в промывочном и гидролизном растворах является ААС холодного пара (ХП ААС) и АФС холодного пара (ХП АФС).

После подготовки (9.2) пробы их следует сразу проанализировать.

Атомно-абсорбционная спектрометрия
Анализ концентрации ртути в пробах в соответствии с ИСО 12846.
Атомно-флуоресцентная спектрометрия
Анализ концентрации ртути в пробах в соответствии с ИСО 17852.

11 Выражение результатов

11.1 Расчет объема сухого дымового газа, отобранного в условиях отбора проб

Объем пробы сухого дымового газа V_m рассчитывают путем вычитания начального показания газового счетчика V_i из окончательного показания газового счетчика V_f с поправкой на воздух, проходящий через газовый счетчик во время проверки герметичности V_l при замене оборудования или между отборами проб. Объем газа вычисляют в сухом виде:

$$V_m = V_f - V_i - V_l, \quad (1)$$

где V_m — объем сухой пробы дымовых газов, м^3;
V_f — окончательное показание счетчика газа в конце отбора проб, м^3;
V_i — начальное показание газового счетчика в начале отбора проб, м^3;
V_l — объем воздуха, проходящего через счетчик газа во время любых промежуточных испытаний на герметичность, м^3.

11.2 Расчет объема сухой пробы дымового газа, приведенный к стандартным условиям

Рассчитывают объем пробы сухого дымового газа, приведенный к стандартным условиям, V_d, по формуле

$$V_d = V_m \cdot \frac{(p_{atm} + p_{av}) \cdot 273{,}1}{T_{av} \cdot 101{,}325}, \quad (2)$$

где V_d — объем пробы сухого дымового газа, приведенный к стандартным условиям, м^3;
V_m — объем сухой пробы дымовых газов, м^3;
p_{atm} — атмосферное давление, кПа;
p_{av} — средний перепад давления между измеряемым газом перед газовым счетчиком и атмосферным давлением, кПа;
T_{av} — средняя температура измеряемого газа перед газовым счетчиком, К.

11.3 Массовая концентрация ртути, выраженная в виде элементарной ртути в дымовых газах, в пересчете на сухое вещество при стандартных условиях

Массовую концентрацию общей ртути рассчитывают как сумму концентраций ртути в газах и твердых частицах

$$\rho_{Hg,dry} = \rho_{G,Hg,dry} + \rho_{S,Hg,dry}. \quad (3)$$

Для расположения основного потока

$$\rho_{G,Hg,dry} = \frac{M_{A1,Hg} + M_{A2,Hg} + C_{R,Hg} \cdot v_R}{V_{G,d}}; \quad (4)$$

$$\rho_{S,Hg,dry} = \frac{C_{S,Hg} \cdot v_S}{V_{S,d}}, \quad (5)$$

где $\rho_{Hg,dry}$ — массовая концентрация общей ртути, выраженная в виде элементарной ртути, в дымовых газах в пересчете на сухое вещество при стандартных условиях, мкг/м^3;
$\rho_{G,Hg,dry}$ — массовая концентрация газообразной ртути, выраженная в виде элементарной ртути в дымовых газах в пересчете на сухое вещество при стандартных условиях, мкг/м^3;
$\rho_{S,Hg,dry}$ — массовая концентрация ртути в виде твердых частиц, выраженная в виде элементарной ртути в дымовых газах в пересчете на сухое вещество при стандартных условиях, мкг/м^3;
$M_{A1,Hg}$ — масса ртути в первой золотосодержащей амальгамационной ловушке, мкг;

$M_{A2,Hg}$ — масса ртути во второй золотосодержащей амальгамационной ловушке, мкг;

$C_{R,Hg}$ — концентрация ртути в подготовленной пробе промывочного раствора, пробоотборной линии от корпуса фильтра к соплу импинджера раствора хлорида олова при отборе проб из основного потока (см. 8.9), мкг/см^3;

$C_{S,Hg}$ — концентрация ртути в востановленном растворе пробы для анализа твердых частиц ртути (см. 9.2), мкг/см^3;

v_R — объем восстановленной пробы промывочного раствора, пробоотборной линии от корпуса фильтра к соплу импинджера раствора хлорида олова при отборе проб из основного потока (см. 8.9), см^3;

v_S — объем приготовленного раствора пробы для анализа твердых частиц ртути (см. 9.2), см^3;

$V_{G,d}$ — объем сухой пробы дымовых газов для анализа газообразной ртути, приведенный к стандартным условиям, м^3;

$V_{S,d}$ — объем сухой пробы дымового газа для анализа твердых частиц ртути, приведенный к стандартным условиям, м^3.

Для расположения бокового потока

$$\rho_{G,Hg,dry} = \frac{M_{A1,Hg} + M_{A2,Hg} + C_{R2,Hg} \cdot v_{R2}}{V_{side,d}} + \frac{C_{R1,Hg} \cdot v_{R1}}{V_{main,d} + V_{side,d}}, \quad (6)$$

$$\rho_{S,Hg,dry} = \frac{C_{S,Hg} \cdot v_S}{V_{main,d} + V_{side,d}}, \quad (7)$$

где $M_{A1,Hg}$ — масса ртути в первой золотосодержащей амальгамационной ловушке, мкг;

$M_{A2,Hg}$ — масса ртути во второй золотосодержащей амальгамационной ловушке, мкг;

$C_{R1,Hg}$ — концентрация ртути в восстановленной пробе промывочного раствора, линии передачи от корпуса фильтра к тройнику при отборе проб бокового потока, мкг/см^3;

$C_{R2,Hg}$ — концентрация ртути в восстановленной пробе промывочного раствора, линии подачи после тройника к соплу импинджера раствора хлорида олова при отборе проб бокового потока, мкг/см^3;

$C_{S,Hg}$ — концентрация ртути в подготовленном растворе пробы для анализа твердых частиц ртути, мкг/см^3;

v_{R1} — объем приготовленного раствора пробы для анализа твердых частиц ртути, см^3;

v_{R2} — объем восстановленной пробы промывочного раствора, линии подачи после тройника к соплу импинджера раствора хлорида олова, см^3;

v_S — объем приготовленного раствора пробы для анализа твердых частиц ртути, см^3;

$V_{main,d}$ — объем пробы сухого дымового газа в основном потоке, приведенный к стандартным условиям, м^3;

$V_{side,d}$ — объем пробы сухого дымового газа в боковом потоке, приведенный к стандартным условиям, м^3.

11.4 Массовая концентрация ртути, выраженная в виде элементарной ртути в дымовых газах, в пересчете на сухое вещество при стандартном рабочем давлении и эталонной объемной доле кислорода

Рассчитывают $\rho_{Hg,dry,O}$ по формуле

$$\rho_{Hg,dry,O} = \rho_{Hg,dry} \cdot \left(\frac{20,9 - \varphi_{O,ref}}{20,9 - \varphi_{O,d}} \right), \quad (8)$$

где $\rho_{Hg,dry,O}$ — массовая концентрация ртути, выраженная в виде элементарной ртути в дымовых газах, в пересчете на сухое вещество при стандартном давлении и эталонной концентрации кислорода, мкг/м^3;

$\varphi_{O,ref}$ — объемная доля эталонного кислорода, %;

$\varphi_{O,d}$ — объемная доля среднего содержания кислорода в сухом остатке, измеренная во время отбора проб, %.

11.5 Скорость массового выброса ртути, выраженная в виде элементарной ртути

Скорость выброса определяют по произведению концентрации ртути в стандартных условиях в микрограммах на кубический метр на средний расход в газоходе в стандартных условиях

$$q_{m,\mathrm{Hg}} = \frac{\rho_{\mathrm{Hg},i} \cdot q_{V,fg,i}}{1000}, \quad (9)$$

где $q_{m,\mathrm{Hg}}$ — скорость массового выброса ртути, выраженная в виде элементарной ртути, мг/с;

$\rho_{\mathrm{Hg},i}$ — массовая концентрация ртути, выраженная в виде элементарной ртути в условиях *i* температуры, давления, кислорода и влажности, мкг/м^3;

$q_{V,fg,i}$ — объемный расход дымового газа через плоскость отбора проб при условиях *i* температуры, давления, влажности и содержании кислорода, м^3/с.

11.6 Массовая концентрация ртути, выраженная в виде элементарной ртути в дымовых газах во влажной среде при стандартных условиях

Рассчитывают $\rho_{\mathrm{Hg},wet}$ по формуле

$$\rho_{\mathrm{Hg},wet} = \rho_{\mathrm{Hg},dry} \cdot \frac{(100 - w_W)}{100}, \quad (10)$$

где $\rho_{\mathrm{Hg},wet}$ — массовая концентрация ртути, выраженная в виде элементарной ртути в дымовых газах во влажной среде при стандартных условиях, мкг/м^3;

w_W — среднее содержание влаги в дымовых газах в плоскости отбора проб за период отбора проб, %.

11.7 Массовая концентрация ртути в дымовых газах, выраженная в виде элементарной ртути, во влажной среде при стандартном давлении и эталонной концентрации кислорода

Рассчитывают $\rho_{\mathrm{Hg},wet,O}$ по формуле

$$\rho_{\mathrm{Hg},wet,O} = \rho_{\mathrm{Hg},wet} \cdot \left(\frac{20{,}9 - \varphi_{O,ref}}{20{,}9 - \varphi_{O,d}} \right), \quad (11)$$

где $\rho_{\mathrm{Hg},wet,O}$ — массовая концентрация ртути, выраженная в виде элементарной ртути в дымовых газах во влажной среде при стандартных условиях и эталонной концентрации кислорода, мкг/м^3;

$\rho_{\mathrm{Hg},wet}$ — массовая концентрация ртути, выраженная в виде элементарной ртути в дымовых газах во влажной среде при стандартных условиях, мкг/м;

$\varphi_{O,ref}$ — объемная доля эталонного кислорода, %;

$\varphi_{O,d}$ — объемная доля среднего содержания кислорода в сухом остатке, измеренная во время отбора проб, %.

12 Эксплуатационные характеристики

12.1 Пределы обнаружения

Пределы инструментального обнаружения газообразной ртути при термодесорбции ААС и АФС составляют порядка 0,01 и 0,001 нг соответственно. Пределы инструментального обнаружения твердых частиц ртути в холодных парах ААС и АФС составляют порядка 0,1 и 0,01 нг соответственно. С другой стороны, пределы обнаружения метода зависят не только от инструментальных пределов обнаружения, но также от холостого опыта реагента и холостой пробы, а также от объема отобранных дымовых газов и части подготовленного раствора пробы, представленной на анализ. С учетом этих факторов диапазон определения, установленный в настоящем методе для газообразной ртути, от 0,01 до 100 мкг/м^3 (объемы отбора проб от 0,005 до 0,1 м^3), а для ртути в виде твердых частиц — от 0,01 до 100 мкг/м^3 (объем пробы от 0,05 до 1 м^3) можно легко получить.

12.2 Оценка неопределенности измерения

Рассчитывают неопределенность измерения в соответствии с ИСО 20988 или Руководством ИСО/МЭК 98-3 (см. приложение В).

13 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать ссылку на настоящий стандарт и включать, по крайней мере, следующую информацию:

a) идентификация места отбора проб, в том числе:

- дату;
- время и продолжительность отбора проб;
- персонал лаборатории;

b) описание условий эксплуатации установки или технологического процесса, включая:

- любые изменения в процессе, произошедшие во время отбора проб;
- нагрузку на установку при мониторинге;
- режим максимальной загрузки установки;

c) идентификация места отбора проб, включая:

- размеры воздуховода;
- позицию отбора проб;

d) характеристики дымовых газов в месте отбора проб, включая:

- скорость дымовых газов;
- статическое давление дымовых газов;
- профили температуры и кислорода;
- содержание водяного пара в дымовых газах;

e) методика измерения:

- производился ли отбор проб изокинетически, в точках отбора проб в соответствии с ИСО 9096 или ИСО 12141 с обоснованием;
- диаметр входного порта;
- расположение фильтра;
- температура фильтрации;
- продолжительность каждого отбора проб;

f) результаты испытания:

- отобранный объем дымовых газов в условиях отбора проб;
- средний расход измеряемого газа, любые особые обстоятельства или происшествия;
- переданная на анализ порция приготовленного раствора пробы;
- концентрация ртути в пробе, измеренная в лаборатории;
- скорректированная концентрация при стандартных условиях;

g) обеспечение качества:

- результат проверки на герметичность;
- холостой реагент;
- холостая проба;
- информация о неопределенности измерения;
- эффективность отбора;

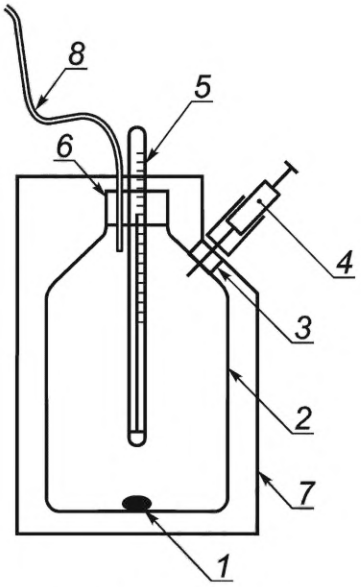
h) комментарии:

- любые особые обстоятельства, которые могли повлиять на результаты;
- отчет о любых изменениях метода.

Приложение А
(справочное)

Приготовление эталонного газа ртути

На рисунке А.1 приведен пример подготовки аппарата для эталонного газа ртути. Помещают небольшое количество ртути в емкость и дают ей постоять при постоянной температуре не менее 1 ч. Считают температуру в контейнере с помощью термометра и определяют концентрацию ртути в емкости, используя таблицу А.1. Отбирают определенный объем этого газа с помощью газонепроницаемого шприца и считают его эталонным газом ртути.



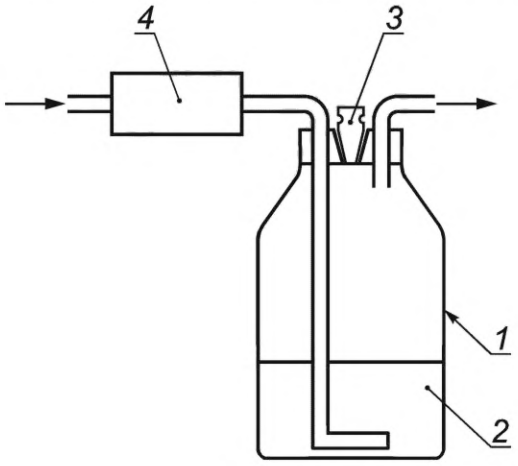
1 — ртуть; *2* — емкость (от 500 до 1000 $см^3$); *3* — силиконовая пробка; *4* — газонепроницаемый шприц; *5* — термометр (с наименьшей градуировкой 0,1 °С); *6* — силиконовая пробка; *7* — теплоизоляционный материал; *8* — капилляр для выравнивания давления

Рисунок А.1 — Аппарат для приготовления эталонного газа ртути (пример)

Таблица А.1 — Таблица концентрации паров ртути в калибровочном аппарате

Температура, °С	Концентрация ртути, нг/см^3	Температура, °С	Концентрация ртути, нг/см^3	Температура, °С	Концентрация ртути, нг/см^3	Температура, °С	Концентрация ртути, нг/см^3	Температура, °С	Концентрация ртути, нг/см^3
0,0	2,179	0,2	2,225	0,4	2,271	0,6	2,319	0,8	2,368
1,0	2,417	1,2	2,465	1,4	2,514	1,6	2,564	1,8	2,614
2,0	2,666	2,2	2,716	2,4	2,766	2,6	2,818	2,8	2,871
3,0	2,924	3,2	2,978	3,4	3,033	3,6	3,089	3,8	3,146
4,0	3,204	4,2	3,264	4,4	3,325	4,6	3,388	4,8	3,451
5,0	3,516	5,2	3,583	5,4	3,650	5,6	3,719	5,8	3,789
6,0	3,861	6,2	3,933	6,4	4,007	6,6	4,083	6,8	4,159
7,0	4,237	7,2	4,316	7,4	4,396	7,6	4,478	7,8	4,561
8,0	4,645	8,2	4,731	8,4	4,817	8,6	4,905	8,8	4,994
9,0	5,085	9,2	5,178	9,4	5,273	9,6	5,369	9,8	5,467
10,0	5,567	10,2	5,666	10,4	5,767	10,6	5,870	10,8	5,974
11,0	6,079	11,2	6,187	11,4	6,296	11,6	6,407	11,8	6,519
12,0	6,633	12,2	6,751	12,4	6,870	12,6	6,992	12,8	7,115
13,0	7,240	13,2	7,369	13,4	7,501	13,6	7,635	13,8	7,771
14,0	7,909	14,2	8,049	14,4	8,191	14,6	8,335	14,8	8,481
15,0	8,630	15,2	8,781	15,4	8,935	15,6	9,092	15,8	9,251
16,0	9,412	16,2	9,575	16,4	9,742	16,6	9,910	16,8	10,081
17,0	10,255	17,2	10,429	17,4	10,604	17,6	10,783	17,8	10,964
18,0	11,148	18,2	11,337	18,4	11,529	18,6	11,724	18,8	11,922
19,0	12,123	19,2	12,328	19,4	12,536	19,6	12,747	19,8	12,961
20,0	13,179	20,2	13,400	20,4	13,623	20,6	13,851	20,8	14,081
21,0	14,315	21,2	14,553	21,4	14,795	21,6	15,040	21,8	15,289
22,0	15,542	22,2	15,800	22,4	16,061	22,6	16,326	22,8	16,569
23,0	16,869	23,2	17,148	23,4	17,431	23,6	17,718	23,8	18,101
24,0	18,306	24,2	18,606	24,4	18,911	24,6	19,220	24,8	19,534
25,0	19,852	25,2	20,174	25,4	20,500	25,6	20,830	25,8	21,166
26,0	21,506	26,2	21,853	26,4	22,204	26,6	22,560	26,8	22,922
27,0	23,289	27,2	23,660	27,4	24,036	27,6	24,418	27,8	24,805
28,0	25,198	28,2	25,598	28,4	26,033	28,6	26,415	28,8	26,832
29,0	27,255	29,2	27,685	29,4	28,121	29,6	28,564	29,8	29,012
30,0	29,467	30,2	29,928	30,4	30,395	30,6	30,868	30,8	31,348
31,0	31,835	31,2	32,329	31,4	32,830	31,6	33,339	31,8	33,854
32,0	34,376	32,2	34,908	32,4	35,448	32,6	35,995	32,8	36,549
33,0	37,111	33,2	37,681	33,4	38,258	33,6	38,843	33,8	39,437
34,0	40,038	34,2	40,647	34,4	41,264	34,6	41,889	34,8	42,523
35,0	43,165	35,2	43,819	35,4	44,481	35,6	45,152	35,8	45,832
Справочник по химии и физике, 53-е издание, с. 150 (1972).									

На рисунке А.2 приведен еще один пример устройства для введения определенного количества ртути в золотосодержащую амальгамационную ловушку. Подсоединяют трубку импинджера, содержащего соответствующий объем раствора хлорида олова, к отверстию для ввода эталонного газа ртути. Включают всасывающий насос и добавляют раствор хлорида ртути с известным количеством ртути к раствору хлорида олова с помощью микропипетки. Помещают образовавшиеся пары ртути в золотосодержащую амальгамационную ловушку.



1 — импинджер; *2* — раствор хлорида олова; *3* — порт для ввода раствора хлорида ртути; *4* — блок удаления ртути

Рисунок А.2 — Аппарат для производства эталонного газа ртути (пример)

Приложение В
(справочное)

Результат оценки неопределенности измерений

Стандартная и расширенная неопределенности измерений были рассчитаны на основе результатов парных измерений дымовых газов, образующихся при сжигании угля, с использованием формулы (А.1) в соответствии с ИСО 20988:2007. Оба пробоотборных зонда были размещены в соседних точках на плоскости отбора проб, отбор проб проводился одновременно.

$$u(y)=\sqrt{\frac{1}{2n}\sum_{j=1}^{n}\left(y_{1,j}-y_{2,j}\right)^2}, \qquad (B.1)$$

где $u(y)$ — стандартная неопределенность;

$y_{1,j}$ — j-е значение концентрации первой измерительной системы;

$y_{2,j}$ — j-е значение концентрации второй измерительной системы;

n — количество парных измеренных значений.

Результаты анализа неопределенности для газообразной ртути приведены в таблице В.1. Оцененные входные данные получают с помощью двух серий основного отбора проб, которые представлены в таблице В.2. В качестве метода восстановления использовался блок раствора хлорида олова в измерениях 1—12, а блок твердого каталитического восстановления с подогревом использовался в измерениях 13—15. Все концентрации ртути в виде твердых частиц были ниже нижнего диапазона измерения (0,01 мкг/м^3).

Таблица В.1 — Рабочие этапы и результаты анализа газообразной ртути

Шаг	Элемент	Инструкция	Результат
1	Спецификация проблемы		
	Оценочное количество	Результат измерения	y
	Требуемые параметры неопределенности	Стандартная неопределенность y Расширенная 95 % неопределенность y	$u(y)$ $U0{,}95(y)$
	Входные данные	Серия наблюдений $y_{1,j}$ и $y_{2,j}$ с j = от 1 до n, полученная при парном применении двух идентичных измерительных систем, работающих независимо друг от друга	См. таблицу В.2
	Справочные значения	Средние значения $y_{Rj}=\left(y_{1,j}+y_{2,j}\right)/\sqrt{2}$	См. таблицу В.2
	Дополнительная информация	Стандартная неопределенность $u(y)$ Стандартная неопределенность несмещенных эталонных значений $u(y_R)=u(y)/\sqrt{2}$	Постоянный Постоянный
	Представительность	Оцененные исходные данные считаются представительными для применения рассматриваемого метода измерения на двух типах стационарных источников	—
2	Обработка данных		
	Уравнение модели	$y_{1,j}=y_{Rj}+e_{1,j}$ с отклонением $e_{1,j}=(y_{1,j}-y_{2,j})/2$	—
	Уравнение дисперсии	$\mathrm{var}\left(y_{1,j}\right)=\frac{\mathrm{var}\left(y_{1,j}\right)}{2}+\frac{1}{4\cdot n}\sum_{j=1}^{n}\left(y_{1,j}-y_{2,j}\right)^2$ $\mathrm{var}(y_{2,j})=\mathrm{var}\,(y_{1,j})$	—
	Ковариация	$\mathrm{cov}(y_{R,j},e_{k,j})$	0

Окончание таблицы В.1

Шаг	Элемент	Инструкция	Результат
2	Смещение	$u_B(y) = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\left(y_{1,j} - y_{2,j}\right)$	-0,033 мкг/м^3
3	Результаты анализа неопределенности		
	Стандартная неопределенность y	$u(y) = \sqrt{\frac{1}{2n}\sum_{j=1}^{n}\left(y_{1,j} - y_{2,j}\right)^2}$	0,53 мкг/м^3
	Количество степеней свободы	$v = n$ since $u_B(y) \le 0{,}5 \cdot u(y)$	15
	Коэффициент охвата	$k_{0,95}$	2,14
	Расширенная неопределенность y	$u_{0,95}(y) = k_{0,95} \cdot u(y)$	1,13 мкг/м^3
	Область применения	$\min(y) \le y \le \max(y)$	$1{,}02 \le y \le$ $\le 23{,}3$ мкг/м^3

Таблица В.2 — Исходные данные газообразной ртути

Индекс j	Первая измерительная система $y_{1,j}$, мкг/м^3	Вторая измерительная система $y_{2,j}$, мкг/м^3	Замечания
1	3,50	3,64	Завод по сжиганию отходов А NO_x: 70 мг/кг; SO_2: 0,5 мг/кг; CO: 4,5 мг/кг; HCl: 115 мг/кг
2	9,48	8,24	
3	8,72	9,18	
4	9,40	8,78	
5	6,50	5,53	
6	3,86	3,86	
7	3,56	3,89	Завод по сжиганию отходов В NO_x: 22,4 мг/кг; SO_2: не обнаружено; CO: 6,2 мг/кг; CO_2: 9,8 %; O_2: 9,4 %
8	3,47	3,44	
9	2,84	2,78	
10	2,09	1,82	
11	4,90	5,40	Установка сжигания угля NO_x: 271 мг/кг; SO_2: 6,0 мг/кг; CO: 31 мг/кг; CO_2: 14,0 %; O_2: 6,0 %
12	4,00	4,00	
13	1,02	1,06	Завод по сжиганию отходов С NO_x: 161 мг/кг; SO_2: 1,6 мг/кг; CO: 2,5 мг/кг; CO_2: 11,3 %; O_2: 7,6 %
14	21,1	23,3	
15	1,90	1,91	

Приложение С
(справочное)

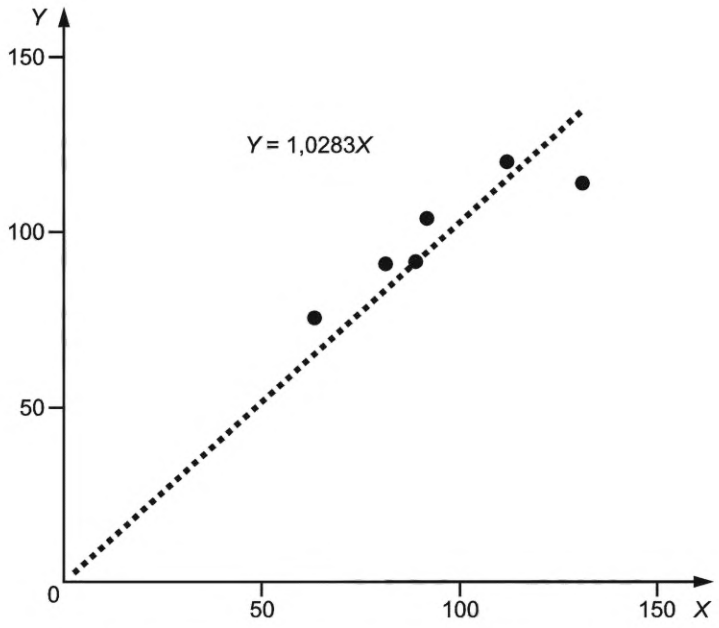
Сравнение аналитических результатов, полученных с применением нагретой твердой установки каталитического восстановления и раствора хлорида олова

Для оценки эффективности восстановления окисленной ртути (Hg^{2+}) с применением нагретой твердой установки каталитического восстановления был проведен эксперимент с использованием стандартного газогенератора для окисленной ртути. Стандартный газ окисленной ртути с концентрацией приблизительно 100 мкг/м^3 был получен путем подачи по каплям стандартного раствора хлорида ртути с концентрацией 3 мкг/см^3, содержащего 1 мкг/см^3 HCl, на нагретую до 673 К пластину, и образовавшаяся окисленная ртуть была смешана с воздухом. Концентрация окисленной ртути регулировалась изменением скорости падения капли стандартного раствора. Нагреваемый блок каталитического восстановления, сделанный из солей щелочных металлов (K_2SO_3), использовался в измерениях 1—3, а другой блок каталитического восстановления с подогревом, сделанный из солей щелочноземельных металлов ($CaSO_3$), использовался в измерениях 4—6. Аналитические результаты были сопоставлены с результатами, полученными на установке раствора хлорида олова.

Сравнение аналитических результатов, полученных с помощью обоих методов, приведенных в таблице С.1 и на рисунке С.1, указывает на приемлемое совпадение. Влияние со стороны HCl было незначительным.

Таблица С.1 — Сравнение аналитических результатов, полученных с применением нагретой твердой установки каталитического восстановления и раствора хлорида олова, г/м^3

№ измерения	1	2	3	4	5	6
Твердое каталитическое восстановление с подогревом	112	131	91,8	63,2	81,3	88,8
Раствор двухлористого олова	120	144	104	75,6	91,1	91,4



X — твердое каталитическое восстановление с подогревом, мкг/м^3; *Y* — восстановление раствором $SnCl_2$, мкг/м^3

Рисунок С.1 — Сравнение аналитических результатов, полученных на нагретой твердой установке каталитического восстановления и установке раствора хлорида олова

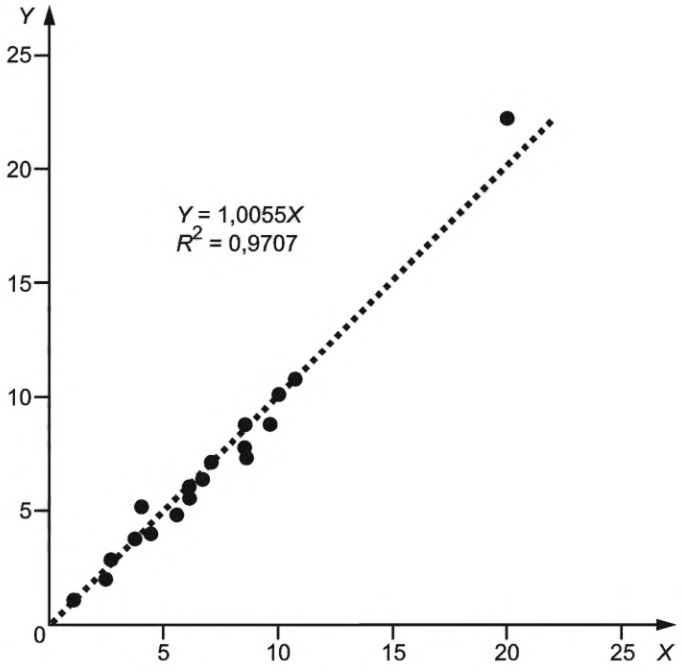
Приложение D
(справочное)

Сравнение аналитических результатов, полученных в соответствии с настоящим стандартом и ЕН 13211

Чтобы оценить достоверность метода с использованием золотосодержащей амальгамационной ловушки, аналитические результаты для дымовых газов от установки для сжигания отходов, печи для плавления шлака, установок для сжигания мусора и установки для сжигания угля были сопоставлены с результатами, полученными в соответствии с ЕН 13211. Дымовой газ, за исключением установки для сжигания угля, был пропущен через фильтр и разделен на три линии передачи (две линии были для этого метода, а одна — для ЕН 13211). В качестве метода восстановления использовался блок раствора хлорида олова в измерениях 1—16, а блок твердого каталитического восстановления с подогревом ($CaSO_3$) использовался в измерениях 17 и 18. В случае установки для сжигания угля отбирали пробы дымового газа из соседних точек в плоскости отбора проб с двумя линиями отбора проб основного потока, и в качестве метода восстановления использовалась установка раствора хлорида олова (измерения 19 и 20). Сводка аналитических результатов для газообразной ртути приведена в таблице D.1 и на рисунке D.1. Все концентрации ртути в твердых частицах были ниже нижнего диапазона измерения (0,01 мкг/м^3). Сравнение аналитических результатов, полученных обоими методами, указывает на приемлемое сопоставление.

Таблица D.1 — Сравнение аналитических результатов, полученных методом с использованием золотосодержащей амальгамационной ловушки и ЕН 13211, мкг/м^3

№ измерения	Данный метод	ЕН 13211	Период отбора проб, мин	Замечания
1	7,14	7,09	60	Установка для сжигания отходов
2	6,04	6,16	62	
3	5,60	6,19	61	
4	4,78	5,58	60	
5	5,61	6,07	65	
6	6,37	6,77	60	Печь для плавки шлака
7	7,33	8,61	60	
8	8,80	8,56	60	
9	3,73	3,76	119	Завод по сжиганию отходов B NO: 22,4 мг/кг; SO_2: (не обнаружено); CO: 6,2 мг/кг; CO_2: 9,8 %; O_2: 9,4 %
10	2,81	2,70	120	
11	1,96	2,47	120	
12	1,04	1,11	56	Завод по сжиганию отходов C NO: 161 мг/кг; SO_2: 1,6 мг/кг; CO: 2,5 мг/кг; CO_2: 11,3 %; O_2: 7,6 %
13	22,2	20,0	58	
14	8,82	9,68	86	Установка для сжигания отходов D NO: 39,8 мг/кг; SO_2: (не обнаружено); CO: 14,8 мг/кг; CO_2: 9,5 %; O_2: 8,9 %
15	10,8	10,7	84	
16	10,1	10,0	81	
17	6,36	6,67	92	
18	7,74	8,51	120	
19	5,15	4,05	97	Угольный комбинат NO_x: 271 мг/кг; SO_2: 6,0 мг/кг; CO: 31 мг/кг; CO_2: 14,0 %; O_2: 6,0 %
20	4,00	4,00	99	



X — ЕН 13211, мкг/м^3; *Y* — метод, мкг/м^3

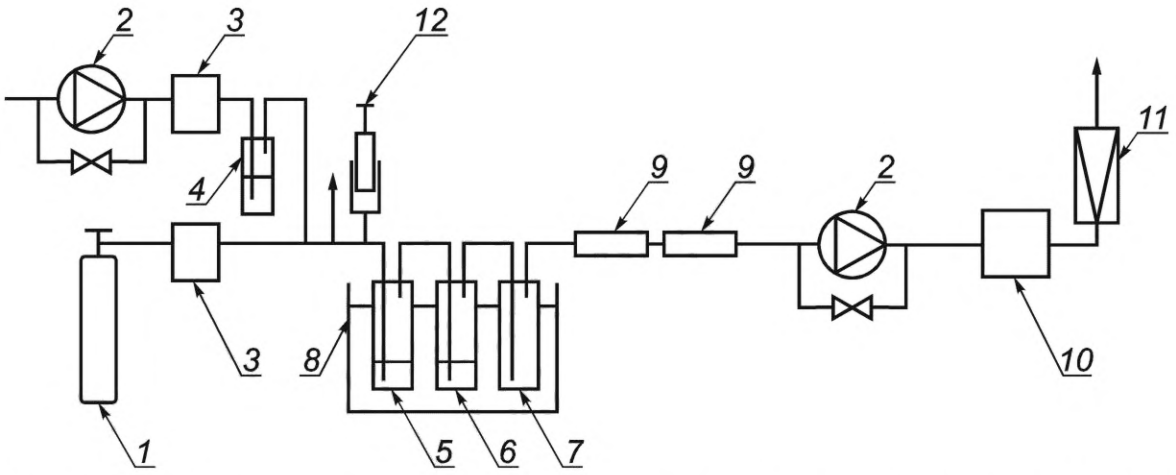
Рисунок D.1 — Сравнение аналитических результатов, полученных с помощью данного метода с использованием золотосодержащей амальгамационной ловушки и ЕН 13211

Приложение Е
(справочное)

Влияние диоксида серы (SO_2) на извлечение элементарной и окисленной ртути

Известно, что диоксид серы (SO_2) восстанавливается до сероводорода (H_2S) и, в конечном итоге, до элементарной серы в растворе хлорида олова, а образующийся H_2S улавливается в виде сульфида (S^{2-}) в фосфатном буферном растворе. Элементарная сера и оставшийся H_2S в растворе хлорида олова или сульфид в фосфатном буферном растворе могут препятствовать восстановлению окисленной ртути или отбору элементарной ртути. Чтобы оценить влияние SO_2 на извлечение ртути, была использована экспериментальная установка, приведенная на рисунке Е.1. Стандартный газ SO_2 смешивали с воздухом и непрерывно вводили в буферные растворы хлорида олова и фосфата и в две золотосодержащие амальгамационные ловушки в течение 270 мин. Через соответствующий интервал в этот период 10 нг элементарной ртути (Hg^0) вводили газонепроницаемым шприцем в поток смешанного газа до раствора хлорида олова или 10 нг раствора окисленной ртути (Hg^{2+}) вводили в хлорид олова раствор микрошприцем. Впрыснутую или образовавшуюся элементарную ртуть собирали на двух ловушках для амальгамирования золота и оценивали степень извлечения. Концентрации SO_2, CO_2 и O_2 в смешанном газе составляли примерно 700 мг/кг, 0,05 об. % и 5 об. % соответственно. Степень извлечения добавленных соединений ртути (Hg^0 или Hg^{2+}) и концентрации SO_2, контролируемые на выходе из второй ловушки, приведены в таблице Е.1.

Эти результаты показали, что степень извлечения элементарной и окисленной ртути не подавлялась при сосуществовании SO_2 приблизительно 700 мг/кг. Результаты также показали, что более 99 % SO_2 было удалено хлоридом олова и фосфатными буферными растворами.



1 — баллон 1000 мкм SO_2/N_2; *2* — насос; *3* — контроллер массового расхода; *4* — импинджер с раствором; *5* — импинджер с $SnCl_2$; *6* — импинджер с фосфатным буфером; *7* — пустой импинджер; *8* — охлаждающая ванна; *9* — золотосодержащая амальгамационная ловушка; *10* — газовый счетчик; *11* — расходомер; *12* — газонепроницаемый шприц

Рисунок Е.1 — Экспериментальная установка для оценки влияния диоксида серы на извлечение элементарной ртути и окисленной ртути

Таблица Е.1 — Скорость извлечения введенных соединений ртути (Hg^0 или Hg^{2+}) и концентрация SO_2, отслеживаемая на выходе из второй ловушки для амальгамирования золота

Время, прошедшее с момента введения SO_2, мин	0	60	90	120	180	240	270
Извлечение добавленной элементарной ртути (Hg^0), %	101	110	101	105	—	102	—
Извлечение добавленной окисленной ртути (Hg^{2+}), %	102	—	—	—	101	—	100
SO_2, мг/кг	—	1,5	1,4	1,5	—	1,5	1,5

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ISO 3696	MOD	ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия»
ISO 9096	IDT	ГОСТ Р ИСО 9096—2006 «Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации твердых частиц ручным гравиметрическим методом»
ISO 10396	IDT	ГОСТ Р ИСО 10396—2012 «Выбросы стационарных источников. Отбор проб при автоматическом определении содержания газов с помощью постоянно установленных систем мониторинга»
ISO 12141	—	*
ISO 12846:2012	—	*
ISO 16911-1	—	*
ISO 17852:2006	—	*
ISO 20988	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты.

Библиография

[1] Dumarey R., Dams R., Hoste J. Comparison of the collection and desorption efficiency of activated charcoal, silver, and gold for the determination of vapor-phase atmospheric mercury. //Anal. Chem., 57, 2638—2643, 1985

[2] Dumarey R., Brown R.J.C., Corns W.T., Brown A.S., Stockwell P.B. Elemental mercury vapour in air: the origins and validation of the «Dumarey equation» describing the mass concentration at saturation. //Accreditation and Quality Assurance, 15, 409—414, 2010

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.40

Ключевые слова: выбросы стационарных источников, дымовые газы, ртуть, твердые частицы ртути, газообразные соединения ртути

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 27.07.2022. Подписано в печать 22.08.2022. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,55.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «РСТ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru