



中华人民共和国国家标准

GB/T 16659—2008
代替 GB/T 16659—1996

煤中汞的测定方法

Determination of mercury in coal

(ISO 15237:2003, Solid mineral fuels—
Determination of total mercury content of coal, MOD)

煤质分析整体解决方案专家 【鹤壁市创新仪器仪表有限公司 电话：0392-2622800】

2008-07-29 发布

2009-05-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准修改采用 ISO 15237:2003《固体矿物燃料——煤中总汞的测定》(英文版)。

本标准依据 ISO 15237:2003 重新起草。在附录 A 中列出了本标准章条编号与 ISO 15237:2003 章条编号的对照一览表。

考虑到我国国情,在采用 ISO 15237:2003 时,本标准做了一些修改。有关技术性差异已编入正文并在它们所涉及的条款的页边空白处用垂直单线标识。在附录 B 中给出了这些技术性差异及其原因的一览表以供参考。

本标准代替 GB/T 16659—1996《煤中汞的测定方法》。

本标准与 GB/T 16659—1996 相比,主要变化如下:

——将原标准附录中的测定方法——冷原子吸收分光光度法列为正文方法。

本标准的附录 A、附录 B 均为资料性附录。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:重庆地质矿产研究院、连云港出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:朱振忠、吴扬、杨洁、李金平。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 16659—1996。

煤中汞的测定方法

1 范围

本标准规定了测定煤中汞的冷原子吸收分光光度法和基于原子荧光吸光度测定为原理的测汞仪法。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法 (GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, Water for analytical use—Specification and test methods, MOD)

3 冷原子吸收分光光度法

3.1 原理

以五氧化二钒为催化剂,用硝酸-硫酸分解煤样,使煤中汞转化为二价汞离子,再将汞离子还原为汞原子蒸气,用冷原子吸收分光光度计测定汞的含量。

3.2 试剂

3.2.1 本标准所用的水为符合 GB/T 6682 所规定的二级水要求的蒸馏水或者同等纯度的去离子水。

3.2.2 硝酸:优级纯,相对密度 1.42。

3.2.3 硫酸:优级纯,相对密度 1.84。

3.2.4 盐酸:优级纯,相对密度 1.19。

3.2.5 高锰酸钾。

3.2.6 过氧化氢。

3.2.7 五氧化二钒。

3.2.8 无水乙醇。

3.2.9 无水氯化钙。

3.2.10 硝酸溶液:1+1。

3.2.11 氯化亚锡溶液:0.2 g/mL。

称取 20 g 氯化亚锡(GB/T 638)于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(3.2.4)溶解后,用水稀释至 100 mL,摇匀。

3.2.12 重铬酸钾溶液:0.05 g/mL。

称取 5 g 优级纯重铬酸钾(GB/T 642)于 150 mL 烧杯中,加少量水溶解后,用水稀释至 100 mL,摇匀。

3.2.13 固定溶液:0.5 g/L。

吸取 10 mL 重铬酸钾溶液(3.2.12)于 1 L 容量瓶中,加入适量水,再加入 50 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至 1 L,摇匀。

3.2.14 汞标准贮备溶液:100 μ g/mL。

准确称取 0.135 4 g $\pm 0.000 2$ g 已在干燥器中充分干燥的优级纯二氯化汞于 100 mL 烧杯中,用固定溶液溶解后,移入 1 L 容量瓶中,再用固定溶液稀释至刻度,摇匀。

3.2.15 汞标准中间溶液:1 $\mu\text{g/mL}$ 。

准确吸取 5 mL 汞标准贮备溶液(3.2.14)于 500 mL 容量瓶中,用固定溶液稀释至刻度,摇匀。

3.2.16 汞标准工作溶液:0.1 $\mu\text{g/mL}$ 。

准确吸取 10 mL 汞标准中间溶液(3.2.15)于 100 mL 容量瓶中,用固定溶液稀释至刻度,摇匀。

3.2.17 高锰酸钾-硫酸溶液:0.01 g/mL。

称取 1 g 高锰酸钾(3.2.5)于 150 mL 烧杯中,加水约 60 mL 使之溶解,在不断搅拌下缓慢加入 10 mL 硫酸,溶液冷却后用水稀释至 100 mL。

3.3 仪器设备

3.3.1 分析天平:感量 0.1 mg。

3.3.2 冷原子吸收分光光度计或与冷蒸汽汞分析系统组成封闭式循环系统或开放式单向系统的原子吸收分光光度计。

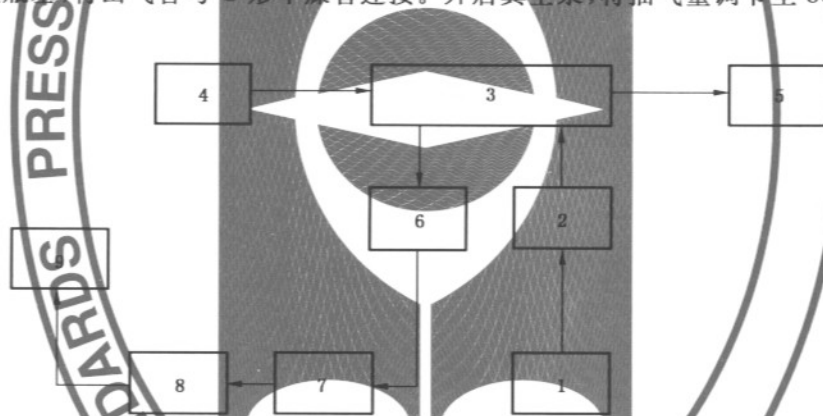
3.3.3 电热板:带调温装置。

3.3.4 汞蒸气发生瓶:带刻度的 50 mL 锥形瓶,带有配合紧密的塞,塞上有进、出气管,进气管末端距瓶底 5 mm~10 mm。

3.4 分析步骤

3.4.1 仪器调节

将吸收池安装在原子吸收分光光度计光路中,参考图 1 连接气路。加 30 mL 水于汞蒸气发生瓶(3.3.4)中,塞上瓶塞,将出气管与 U 形干燥管连接。开启真空泵,将抽气量调节至 800 mL/min 左右。关闭真空泵。



- 1——汞蒸气发生瓶;
- 2——U 形干燥管(内盛氯化钙);
- 3——吸收池;
- 4——汞元素空心阴极灯;
- 5——原子吸收分光光度计检测器;
- 6——流量计;
- 7——余汞吸收瓶(内盛约 15 mL 硫酸-高锰酸钾吸收液);
- 8——气体缓冲瓶;
- 9——真空泵。

图 1 气路连接方框示意图

3.4.2 煤样处理

3.4.2.1 称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样约 0.1 g,称准到 0.000 2 g,于汞蒸气发生瓶中。

3.4.2.2 加入 50 mg 五氧化二钒(3.2.7)、数滴无水乙醇(3.2.8)使煤样润湿,再加入 10 mL 硝酸(3.2.2),立即用瓷盖盖上汞蒸气发生瓶,放置过夜后加入 4 mL 硫酸(3.2.3)并置于电热板上,先在约 120 $^{\circ}\text{C}$ 温度下加热约 1.5 h;然后逐渐升高温度至 160 $^{\circ}\text{C}$ 左右继续加热至刚冒三氧化硫烟雾。如发现有

黑色颗粒,说明煤样尚未分解完全,可补加 3 mL~5 mL 硝酸,再继续加热至刚冒三氧化硫烟雾。取下汞蒸气发生瓶,冷却。加入 20 mL 水、2 mL 过氧化氢(3.2.6),放置 5 min,置于电热板上加热煮沸,此时溶液应呈蓝色,若溶液为棕红色须补加过氧化氢再煮沸,取下汞蒸气发生瓶,冷却。

3.4.3 测定

3.4.3.1 测定条件

3.4.3.1.1 测定应在温度高于 10 ℃的室内进行。

3.4.3.1.2 测定用过的玻璃器皿应用硝酸溶液(3.2.10)浸泡 24 h,然后用水洗净。

3.4.3.2 工作曲线绘制

3.4.3.2.1 分别准确移取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL 和 1.50 mL 汞标准工作溶液(3.2.16)于 5 个汞蒸气发生瓶中,滴加重铬酸钾溶液(3.2.12)至溶液呈黄色,加 2 mL 无水乙醇,用水将溶液体积调至 30 mL,加入 1 mL 氯化亚锡溶液(3.2.11),立即塞上瓶塞,摇匀,放置片刻后将汞蒸气发生瓶接入冷原子吸收分光光度计。测定并记录最大吸收值。

3.4.3.2.2 以标准溶液的吸收值为纵坐标,其相应的汞质量为横坐标绘制工作曲线。每批测定均应同时绘制工作曲线。

3.4.3.3 煤样测定

用 3.4.2.2 所述的煤样处理液,除不加标准汞溶液外其他按 3.4.3.2 所述步骤测定并记录最大吸收值。从工作曲线上查得汞的质量。

3.4.3.4 空白试验

每测一批煤样,按 3.4.2.2 制备两个空白溶液(不加煤样)。按 3.4.3.3 步骤测定空白溶液中的汞含量,以其平均值作为空白值。

3.5 结果计算

煤中汞的含量按式(1)计算:

$$Hg_{ad} = \frac{m_1 - m_2}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- Hg_{ad} ——空气干燥煤样中汞的含量,单位为微克每克($\mu g/g$);
- m_1 ——从工作曲线上查出的汞的质量,单位为微克(μg);
- m_2 ——空白试验测定的汞的质量,单位为微克(μg);
- m ——空气干燥煤样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后三位。

3.6 精密度

两次重复测定结果的绝对差值应不大于 0.060 $\mu g/g$ 。

4 测汞仪法

4.1 原理

以五氧化二钒为催化剂,用硝酸-硫酸分解煤样,使煤中汞转化为二价汞离子,再将汞离子还原为汞原子蒸气,用基于原子荧光吸光度测定为原理的测汞仪测定汞的含量。

4.2 试剂

分析过程中所用试剂应符合 3.2 的规定。

4.3 仪器设备

测汞仪:灵敏度不低于 0.1 $\mu g/L$ 。

4.4 分析步骤

4.4.1 仪器调节

开启测汞仪,预热 1 h~2 h。加 30 mL 水于汞蒸气发生瓶中,塞上瓶塞。将汞蒸气发生瓶和流量计接入测汞仪气路。开启泵开关,调节空气流速至 800 mL/min 左右。调节测汞仪零点等参数。

4.4.2 煤样处理

按 3.4.2 的要求处理煤样。

4.4.3 测定

4.4.3.1 测定条件

同 3.4.3.1。

4.4.3.2 工作曲线绘制

4.4.3.2.1 按 3.4.3.2.1 的要求在汞蒸气发生瓶中准备好标准系列溶液,摇匀,放置片刻后将汞蒸气发生瓶接入测汞仪。测定并记录最大吸收值。

4.4.3.2.2 以标准溶液的吸收值为纵坐标,其相应的汞的质量为横坐标绘制工作曲线。每批测定均应同时绘制工作曲线。

4.4.3.3 煤样测定

用按 3.4.2.2 处理所得煤样处理液,除不加汞标准溶液外其他按 4.4.3.2.1 所述步骤测定并记录最大吸收值。从工作曲线上查得汞的质量。

4.4.3.4 空白试验

空白试验同 3.4.3.4 的规定。

4.5 结果计算

同 3.5 的规定。

4.6 精密度

同 3.6 的规定。

附 录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 ISO 15237:2003(E)章条编号对照

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ISO 15237:2003(E)章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ISO 15237:2003(E)章条编号对照

本标准章条编号	对应的国际标准的章条编号
1	1
2	2
3.1	3
3.2.1	4.1
3.2.10	4.3
—	4.2、4.6、4.7
3.2.2~3.2.9、3.2.12、3.2.13、3.2.17	—
3.2.11	4.8
3.2.14	4.4
3.2.15、3.2.16	4.5
3.3.1	5.1
3.3.2	5.4
3.3.3~3.3.4	—
—	5.2、5.3
3.4.1	—
3.4.2	7.1、7.2、8
3.4.3.1	9.1
3.4.3.2	9.2
3.4.3.4	8 的第三款
3.5	10
3.6	11
4	—
—	12
附录 A	—
附录 B	—

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 15237:2003(E)技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 15237:2003(E)技术性差异及其原因的一览表。

表 B.1 本标准与 ISO 15237:2003(E)技术性差异及其原因

本标准的章条号	技术性差异	原 因
1	增加了测汞仪测定煤中汞的方法;增加了本标准适用于褐煤、烟煤、无烟煤标准范围说明	测汞仪测汞是目前国内常用测汞方法。增加的标准范围说明使标准的使用范围更明确
3.1	增加了化学法分解煤样的表述,删除了氧弹燃烧法分解煤样的表述	国内一般采用化学分解法分解煤样
3.2.1	增加了分析用水满足 GB/T 6682 的表述,删除了满足 ISO 3696 的表述	用水要求有国家标准,故采用国家标准
3.2.2~3.2.9、3.2.12、 3.2.13、3.2.17	增加的关于试剂和溶液的条款	根据惯例增加了配制溶液所用市售试剂的要求。由于分解煤样所用方法的差异,增加了相应试剂或者溶液
—	删除 ISO 15237:2003(E)4.2、4.6、4.7 的内容	化学法分解煤样不需要这三个条款所述试剂
3.2.11	删除了对溶液汞含量的要求	对配制溶液用市售试剂的纯度提出了要求,不再对配制后的溶液提要求
3.2.14、3.2.15、3.2.16	标准贮备液和标准溶液配制称样量和过程有差异	国际标准用高纯汞配制,国家标准用优级纯二氯化汞配制,故称样量和配制过程有差异
3.3.3、3.3.4	增加了分析用器具的要求	对分析中所用专门器具提出了明确要求
—	删除 ISO 15237:2003(E)5.2、5.3 的内容	化学法分解煤样后的检测不需要这两个条款所述的器具
3.4.1	增加了气路连接和仪器调节要求	对检测气路连接和仪器调节的要求更明确清晰
3.4.2	删除了氧弹燃烧法分解煤样的方法;增加了化学法分解煤样的方法	目前国内常用化学法分解煤样
3.4.3.2	标准系列标准配制个数由国际标准的 3 个增加为国家标准的 5 个	标准配制个数的增加更有利于标准曲线实际应用

表 B. 1 (续)

本标准的章条号	技术性差异	原 因
3.6	采用原国家标准中对精密度的要求	原国家标准精密度的确定有相应试验数据支持
4	增加了汞测定仪测定煤中汞的方法	该方法是国内常用的方法,也是原国家标准方法
—	删除 ISO 15237:2003(E)12 的内容	国内有一般规定标准明确对检测报告的要求

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
煤中汞的测定方法
GB/T 16659—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2008年11月第一版 2008年11月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-34276 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 16659-2008