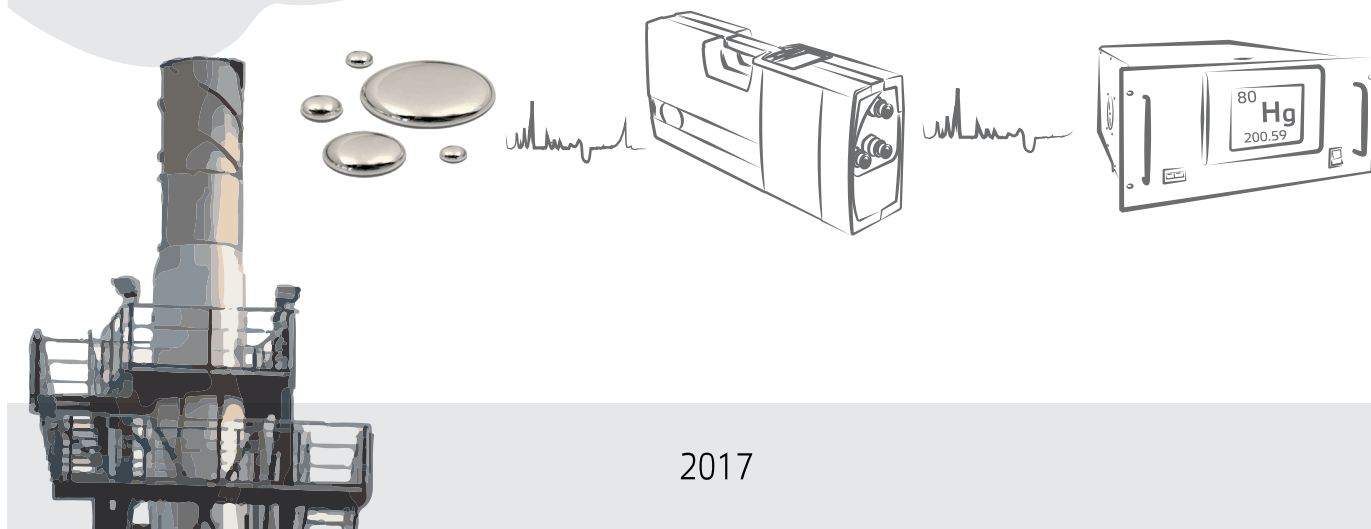




РУКОВОДСТВО

по определению содержания ртути
в дымовых газах с использованием
сорбционных трубок



© АО «Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха» (АО «НИИ Атмосфера»), 2017

© Программа ООН по окружающей среде, 2017

Руководство разработано в рамках «Пилотного проекта по формированию кадастра ртутных загрязнений в Российской Федерации» (грант Программы ООН по окружающей среде и Глобального экологического фонда PCA/2013/030 GFL-2310-2760-4C83), реализованного АО «Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха» (АО «НИИ Атмосфера»), Санкт-Петербург, Российская Федерация (www.nii-atmosphere.ru).

Благодарности

АО «НИИ Атмосфера» выражает благодарность Программе ООН по окружающей среде и персонально Гюннару Футсаэтеру, а также экспертам, которые внесли вклад в разработку данного документа, в особенности авторам, перечисленным ниже, за их ответственность и преданность делу.

Часть 1: Войцеху Жозевичу и Джин Стефенсон, АРКАДИС Ю.С. Инк.

Часть 2: Н.Р. Машьянову, Д.Б. Гладилову, А.Д. Шашко, ООО «Люмэкс-маркетинг» и Джозефу Сиперстейну, Огайо Люмэкс Инк.

Ограничение ответственности

Изложенные материалы и информация являются авторскими; Программа ООН по окружающей среде, Глобальный экологический фонд и АО «Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха» не несут ответственности за любые последствия её использования третьей стороной.

Цитирование

Руководство по определению содержания ртути в дымовых газах с использованием сорбционных трубок. АО "НИИ Атмосфера", Санкт-Петербург. Программа ООН по окружающей среде, Женева. 2017. 48 с.

Материал, представленный в данной публикации, может свободно цитироваться или воспроизводиться при условии указания ссылки на документ.

ISBN - 978-5-9500320-2-8

ISBN 978-5-9500320-2-8



9 785950 032028

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ I ОТБОР ПРОБ НА СОРБЦИОННЫЕ ТРУБКИ	5
I.1 Определения, используемые в данном методе	5
I.2 Оборудование и вспомогательные материалы	6
I.3 Подготовка и калибровка оборудования	10
I.4 Сборка пробоотборной системы и проверка ее герметичности	10
I.5 Калибровка оборудования	13
I.6 Отбор проб	16
I.7 Обеспечение качества и контроль качества	18
I.8 Сбор данных и расчеты	20
I.9 Меры безопасности при отборе проб	22
ЧАСТЬ II АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ ТРУБОК	23
II.1 Сущность метода	23
II.2 Мешающие влияния	23
II.3 Аналитическая система	24
II.4 Подготовительные операции	26
II.5 Градуировка аналитической системы	27
II.6 Критерии функционирования аналитической системы	29
II.7 Анализ рабочих проб	32
II.8 Вычисление и обработка результатов	36
II.9 Обеспечение и контроль качества	37
II.10 Указание по валидации метода	39
II.11 Меры обеспечения безопасности	40

ТАБЛИЦЫ

Таблица I-1: Оборудование для отбора проб и дополнительное/вспомогательное оборудование для метода 30B US EPA	7
Таблица I.2: Критерии для обеспечения и контроля качества в методе 30B US EPA	18
Таблица II-1: Рекомендуемые градуировочные растворы для процедуры внешнего контроля точности измерений (RATA)	27
Таблица II-2: Рекомендуемые градуировочные растворы для систем мониторинга с использованием сорбционных трубок	28
Таблица II-3: Рекомендуемые градуировочные растворы для систем мониторинга с использованием сорбционных трубок	38

РИСУНКИ

Рисунок I-1: Схема отбора проб в методе 30B US EPA	6
Рисунок I-2: Пробоотборный зонд.....	9
Рисунок I-3: Переносная система отбора проб 30B	9
Рисунок I-4: Зажим крепления нагреваемой пробоотборной линии к нагреваемому блоку фильтра	11
Рисунок I-5: Пробоотборный зонд в установленными торцовыми заглушками .	12
Рисунок I-6: Ввод пробоотборного зонда в газоход	17
Рисунок II-1: Анализатор ртути РА-915М (Lumex Instruments) в сборке с пироприставкой ПИРО-915+	24
Рисунок II-2: Определение высоких содержаний ртути при помощи автоматической системы обратной связи	25
Рисунок II-3 Сорбционные трубки (направление потока газа указано стрелками)	26
Рисунок II-4: Нанесение раствора ртути на активированный уголь	29
Рисунок II-5: Вскрытие сорбционной трубки	33
Рисунок II-6: Извлечение содержимого сорбционной трубки	33
Рисунок II-7: Заворачивание извлеченного стекловолокна.....	34
Рисунок II-8: Перенос сорбента в кварцевый дозатор проб	34

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А	41
ПРИЛОЖЕНИЕ В	43
ПРИЛОЖЕНИЕ С	45

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

мкг	микрограмм
мкл	микролитр
%	процент
°C	градус Цельсия
AAC	атомно-абсорбционная спектрометрия
ASTM	American Society of Testing Materials
B	проскок, %
B _{ws}	содержание влаги в анализируемом газе, измеренное в соответствии с методом 4 US EPA, %/100.
C _a	концентрация ртути, определенная за время отбора пробы при помощи сорбционной трубки "а", мкг/м ³
C _b	концентрация ртути, определенная за время отбора пробы при помощи сорбционной трубки "b", мкг/м ³
CCVS	стандарт для оперативной проверки градуировки
C _d	концентрация ртути в пересчете на сухой газ, мкг/м ³
CO ₂	диоксид углерода
C _{rec}	измеренное значение добавки, мкг/м ³
CRM	сертифицированный стандартный образец
C _w	массовая концентрация ртути в пересчете на влажный газ, мкг/м ³
DGM*	счетчик сухого газа
dscm	стандартный кубический метр сухого газа
dscm/min	стандартный кубический метр сухого газа в минуту
Hg	ртуть
Hg ⁺²	окисленная ртуть
Hg ⁰	элементарная ртуть
kPa	килопаскаль
л	литр
л/мин	литр в минуту
MDL	предел обнаружения метода
MFC*	система управления массовым расходом потока газа
мкг	миллиграмм
мм	миллиметр

* В тексте документа на русском языке не используется (Прим. переводчика)

$m_{\text{recovered}}$	массы выделенной ртути при проведении контроля правильности результатов измерений или оценки точности измерений реальных проб, мкг
m_s	общая масса ртути сорбированная в сорбционной трубке с добавкой при проведении оценки точности измерений реальных проб, мкг
м/с	метр в секунду
m_{spiked}	масса внесенной добавки на сорбционную трубку при проведении контроля правильности результатов измерений или оценки точности измерений реальных проб, мкг
m_u	общая масса ртути сорбированная в сорбционной трубке без добавки при проведении оценки точности измерений реальных проб, мкг
ng	нанোগраммы
O ₂	кислород
PM*	взвешенные частицы
QA	обеспечение качества измерений
QC	контроль качества измерений
R	выход добавки, %
RATA	внешний контроль точности измерений
RD	относительное отклонение (между концентрацией ртути на сорбционных трубках "а" и "b"), %
TC*	термопара
Конвенция	Конвенция Минамата по Ртуту (Minamata Convention on Mercury)
US	Соединенные Штаты Америки
US EPA	Агентство по охране окружающей среды США
V_s	объем газа, прошедший через сорбционную трубку с добавкой ртути при проведении оценки точности измерений реальных проб, м ³
V_t	общий объем сухого газа, измеренный за время отбора проб и приведенный к стандартным условиям, м ³ ; для целей данного метода стандартные температура и давления принимаются равными 20° С и 101.3 кПа (760 мм рт. ст.) соответственно;
V_u	объем газа, прошедший через сорбционную трубку без добавки ртути при проведении оценки точности измерений реальных проб, м ³

1 ВВЕДЕНИЕ

Ртуть (Hg) является известным нейротоксином. В основном поступление ртути в организм происходит при потреблении рыбы, загрязненной органической (метилртутью) и при вдыхании паров элементарной ртути. Ртуть поступает в атмосферу от различных промышленных процессов, таких как сжигание угля, производство цемента, хлора и каустической соды, сжигание мусора и выплавка цветных металлов. В угле содержатся следовые количества ртути, которые попадают в атмосферу в различных формах при его сжигании. Ввиду больших объемов угля, потребляемого во всем мире, его сжигание является вторым крупнейшим источником выбросов ртути среди всех антропогенных источников. Ртуть, поступающая в атмосферу, со временем выводится в депонирующие среды, включается в биогеохимические циклы, включающие метилирование и биоаккумуляцию в пищевых цепочках.

Для глобального решения связанных с ртутью проблем в рамках Программы ООН по окружающей среде (UNEP, сейчас UN Environment) была разработана Конвенция Минамата по Ртути (Minamata Convention on Mercury). Статья 8 этой Конвенции направлена на принятие мер по контролю и, где это осуществимо, снижению выбросов ртути и ртутных соединений в атмосферу из конкретных источников в категориях, перечисленных в Приложении D к Конвенции, которые включают в себя угольные электростанции, промышленные угольные котельные, процессы выплавки и обжига цветных металлов, мусоросжигающие предприятия и цементно-klinkерные заводы.

Ввиду токсичности ртути важно знать количество выбросов ртути, выпускаемых такими к виду токсичности ртути важно знать количество ртути, выбрасываемой конкретными источниками. Имеются несколько методов измерения выбросов ртути, которые различаются по уровню сложности, условиям применения и возможностью определения форм ртути (элементарной и окисленной форм ртути). Для определения содержания ртути в дымовых газах широко используются метод 30B Агентства по Охране Окружающей Среды США (US EPA), метод 29 US EPA и Ontario Hydro метод Американского Общества Испытания Материалов (American Society of Testing Materials, ASTM D6784). В следующем разделе будет обсуждаться наиболее распространенный и экономически эффективный метод 30B US EPA «Определение общих выбросов ртути из источников сжигания угля с применением угольных сорбционных трубок».

В рамках этого документа приводится описание методики определения массовой концентрации ртути в дымовом газе с применением угольных сорбционных трубок на основе метода 30B US EPA. Данная методика может использоваться во всех странах мира. Точные требования к эксплуатационным показателям этого метода могут быть получены в электронной форме с сайта <https://www3.epa.gov/ttn/emc/promgate.html>. Необходимо тщательно рассматривать согласование требований метода 30B US EPA с национальными требованиями. Агентство по Охране Окружающей Среды США (US EPA) разработало так называемый «US EPA's Mercury Measurement Toolkit» (Инструментарий US EPA для определения ртути в дымовых газах), который обеспечивает экспрессные и экономичные измерения общего содержания ртути (и её форм) в дымовых газах, угле, летучей золе и других веществах. Такой инструментарий широко используется в проектах Программы ООН по окружающей

среде (UNEP) для проведения контроля по определению содержания ртути в дымовых газах на местах эксплуатации.

Данный документ состоит из двух частей, совместно описывающих необходимые методики определения массовой концентрации паровой фазы ртути в дымовом газе с применением угольных сорбционных трубок. Массовая концентрация полной паровой фазы ртути включает в себя элементарную (Hg^0) и окисленную (Hg^{+2}) формы ртути. В ЧАСТИ I рассматривается воздействие дымового газа на угольные сорбционные трубки, а в ЧАСТИ II анализ угольных сорбционных трубок, прошедших воздействие дымового газа согласно методике, описанной в ЧАСТИ I. Такие трубки могут быть перенесены в лабораторию для анализа. В некоторых случаях анализ угольных сорбционных трубок, прошедших воздействие дымового газа, может быть произведен на месте персоналом, занимающимся отбором проб. Методика, описанная в ЧАСТИ II, должна соблюдаться для анализа проб, полученных в результате выполнения методики ЧАСТИ I, либо персоналом отбора проб, либо лаборатории. В ЧАСТИ II устанавливается порядок извлечения ртути посредством термодесорбции/термического разложения пробы с последующим ее определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Другие методы извлечения ртути могут включать кислотное разложение, минерализацию и термодесорбцию, либо термическое разложение пробы. Аналитическое определение ртути проводится атомно-флуоресцентным, атомно-абсорбционным (с или без осаждения на золотую ловушку) или рентгенофлуоресцентными методами.

2 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ МЕТОДА 30B US EPA

Метод 30B US EPA «Определение общих выбросов ртути из источников сжигания угля с применением угольных сорбционных трубок» предназначен для количественного определения выбросов паровой фазы ртути, включая элементарную (Hg^0) и окисленную (Hg^{+2}) ее формы, на угольных электростанциях. Этот метод не является изокинетическим и, таким образом, может использоваться только при очень низкой концентрации микрочастиц (т.е., когда отбор проб производится после улавливания микрочастиц).

Если условие низкой концентрации микрочастиц не соблюдается, может использоваться отбор проб в нескольких точках на дымовой трубе или другой метод определения ртути, например, метод 29 US EPA. В этом методе используется изокинетический отбор газа, который позволяет учесть более высокие концентрации микрочастиц. Однако, этот метод дает только полное содержание ртути и не способен различить элементарную (Hg^0) и окисленную (Hg^{+2}) формы ртути. Метод Ontario Hydro (ASTM D6784) позволяет количественно определять связанную на микрочастицах ртуть, Hg^0 , Hg^{+2} и полное содержание ртути в дымовых газах угольных электростанций при умеренных концентрациях микрочастиц.

В методе 30B US EPA проба дымового газа извлекается вакуумным отсосом с использованием нагреваемого пробоотборного зонда и градуированной системы измерителя сухого газа и насоса, показанной на схеме отбора проб на рис. I-1. Ртуть извлекается за счет абсорбции на парных сорбционных трубках, вводимых в дымовую трубу (две трубки вводятся в поток дымового газа параллельно). Эти трубки могут затем быть проанализированы с использованием любого прибора или технологии, способных количественно определять ртуть, извлеченную из сорбента, и соответствующих критериям эффективности, прописанных в данном методе. Многие

аналитические методы определения ртути используют термодесорбцию и атомно-абсорбционную спектроскопию в различных вариантах. Допускаются и другие сепарационные и аналитические методики мокрой и сухой химии, удовлетворяющие критериям эксплуатационных показателей. Подробные методики для разных возможных аналитических подходов можно найти на сайте <http://www.epa.gov/ttn/emc>.

Метод 30B US EPA был разработан главным образом для использования в качестве базового метода для контрольной проверки (аудита) относительной точности (relative accuracy test audit, RATA) систем непрерывного мониторинга выбросов паров ртути и систем мониторинга с помощью сорбционных трубок, установленных в угольных электростанциях и котельных. Однако этот метод также подходит для непосредственного контроля выбросов ртути. Методом 30B US EPA можно определять только концентрацию ртути в дымовом газе. Чтобы определить массовую скорость выбросов ртути, должны быть известны и другие параметры. Такие параметры могут быть определены одновременным выполнением следующих методов.

- Метод 1 US EPA – Проходы по пробе и скорости для стационарных источников (определяются точки прохода отбор проба в дымовой трубе).
- Метод 2 US EPA – Определение скорости и объемного расхода дымового газа (трубка Пито S-типа).
- Метод 3 US EPA – Анализ газа для определения сухого молекулярного веса.
- Метод 4 US EPA – Определение содержания влаги в дымовом газе.

Эти методы, наряду с методом 30B US EPA, можно найти в Своде 40 Федеральных нормативных документов, часть 60 (40 Code of Federal Regulations Part 60), а также в электронном формате на сайте <https://www3.epa.gov/ttn/emc/promgate.html>.

Для определения форм нахождения ртути в дымовом газе по методу 30B US EPA используются парные сорбционные трубки различной конструкции, позволяющие раздельно измерять содержание окисленной и атомарной форм ртути. Используются также трубки с заранее внесенным в одну из секций стандартом. При таком устройстве становится возможными определение точности измерений и контроль полноты извлечения ртути из сорбционных трубок. Обычно три хороших цикла отбора проб обеспечивают достоверный контроль дымового газа на содержание ртути.

ЧАСТЬ I ОТБОР ПРОБ НА СОРБЦИОННЫЕ ТРУБКИ

I.1 ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ДАННОМ МЕТОДЕ

Пробоотборная система: Система отбора проб, включая сорбционные трубки, пробоотборный зонд, нагреваемую пробоотборную линию и фильтр, систему удаления влаги, ненагреваемые пробоотборные линии и пульт управления отбором проб.

Сорбционная трубка для определения общего содержания ртути: Патрон или патрубок, содержащий сорбент (обычно стеклянная трубка с активированным углем, обработанным йодом или иным галогеном) с двумя секциями, разделенными инертным материалом, таким как стекловата. В направлении потока газа первая секция обеспечивает захват ртути. Вторая (контрольная) секция служит для контроля проскока ртути. Стекловата помещается на входе трубки, между секциями и на выходе трубки. Ртуть, захваченная ватой, включается в измеряемое общее содержание ртути, в том числе и связанной на микрочастицах.

Сорбционная трубка для раздельного определения атомарной и окисленной форм ртути: Патрон или патрубок, содержащий сорбент (обычно стеклянная трубка с активированным углем, обработанным йодом или иным галогеном) с несколькими секциями, разделенными инертным материалом, таким как стекловата. В направлении потока газа первая секция захватывает кислые газы. Следующие две секции 2 и 3 наполнены хлористым калием и обеспечивают, соответственно, сорбцию окисленной формы ртути Hg^{+2} и контроль ее проскока. Последующие секции 4 и 5 наполнены йодированным активированным углем и обеспечивают, соответственно, захват атомарной формы ртути Hg^0 и контроль ее проскока. Таким образом, эти сорбционные трубки оптимизированы для количественного захвата элементарной и окисленной форм ртути. Стекловата помещается на входе трубки, между секциями и на выходе трубки. Ртуть, захваченная ватой, включается в измеряемое полное содержание ртути, в том числе и связанной на микрочастицах.

Пробоотборный зонд: Нагреваемая труба из нержавеющей стали с пробоотборными линиями, термopарами и элементами контроля нагревания.

Нагреваемая пробоотборная линия: Нагреваемый трубопровод между пробоотборным зондом и системой удаления влаги, передающий пробу газа и содержащий термopары и элементы контроля нагревания.

Система удаления влаги: Ряд устройств для удаления влаги (impactors) и осушителей, используемых для защиты измерителя сухого газа и насоса.

Пульт (консоль) управления отбором проб: Устройство, состоящее из измерительного блока с клапанами, пробоотборного насоса, измерителя сухого газа, индикацией показаний термopар и элементов управления нагреванием.

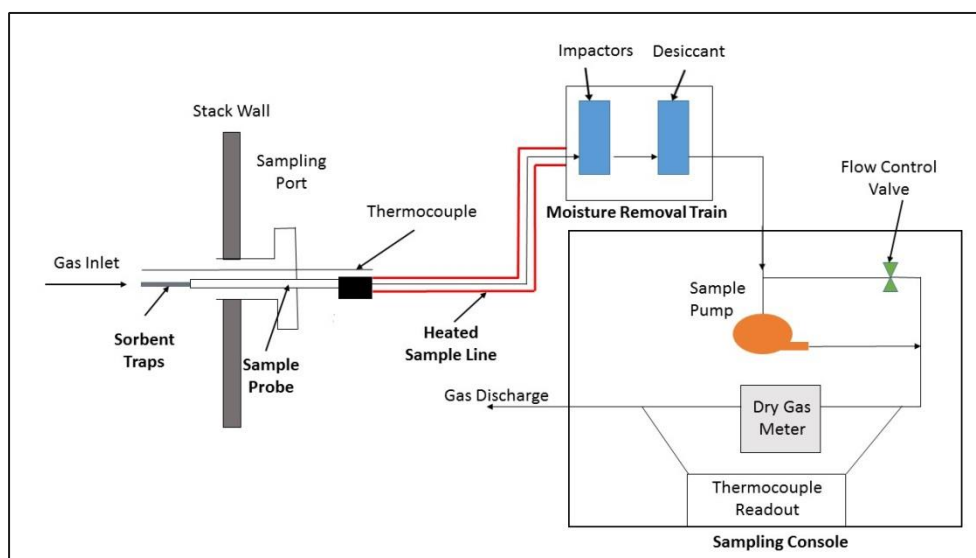
Тест: Серия измерений, требуемых нормативами, действующими в стране/локализации, где осуществляется отбор проб.

Термический анализ: Аналитический метод, в котором анализируется содержание сорбционной трубки, экспонированной в потоке дымовых газов, с использованием термической обработки для извлечения ртути, захваченной в сорбционной трубке, в форме, пригодной для ее количественного определения.

Мокрый химический анализ: Аналитический метод, в котором содержимое сорбционной трубки, экспонированной в потоке дымовых газов, обрабатывается химическими реагентами для количественного переноса ртути, захваченной в сорбционной трубке, в жидкий раствор для последующего анализа.

1.2 ОБОРУДОВАНИЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В этом разделе указываются и обсуждаются оборудование и вспомогательные материалы, необходимые для успешного выполнения метода 30B US EPA. Такое оборудование и вспомогательные материалы для компонентов пробоотборной системы перечислены в таблице I-1 в порядке от зонда до пульта управления отбором проб как показано на рисунке I-1. В разделе 2 обсуждается подготовка и необходимая методика калибровки оборудования. Более подробно компоненты пробоотборной системы рассматриваются в разделе I.6. Нужно отметить, что упоминание любого производителя или изображение торговой марки на рисунках не следует истолковывать как поддержку какого-либо изделия. Аналогичное оборудование других производителей может быть использовано для выполнения данной методики, основанной на методе 30B US EPA.



Устройства удаления влаги (Impactors); Осушитель (Desiccant); Стена трубы (Stack Wall); Отверстие для отбора проб (Sampling Port); Клапан управления потоком (Flow Control Valve); Термопара (Thermocouple); Схема удаления влаги (Moisture Removal Train); Вход газа (Gas Inlet); Насос (Sample Pump); Сорбционные трубки (Sorbent Traps); Нагреваемая пробоотборная линия (Heated Sample Line); Пробоотборный зонд (Sample Probe); Выпуск газа (Gas Discharge); Измеритель сухого газа (Dry Gas Meter); Индикатор показаний термодатчиков (Thermocouple Readout); Пульт управления отбором проб (Sampling Console)

Рисунок I-1: Схема отбора проб в методе 30B US EPA

Основной частью пробоотборной системы является пробоотборный зонд, изображенный на рисунке I-2. Зонд изготовлен из нержавеющей стали и содержит штуцеры для сорбционных трубок, линии для отбора дымового газа, блок нагревания фильтра микрочастиц, фильтры, нагревательный элемент для предотвращения конденсации влаги, термодатчики К-типа для измерения температуры дымового газа и зонда и ослабляющий нагрузку держатель линии связи блока управления и периферийных датчиков. Зонд, показанный на рисунке I-2, имеет штуцеры для

четырёх сорбционных трубок; некоторые зонды могут иметь штуцеры только для двух трубок. Блок нагревания, показанный на дальнем конце зонда на рисунке I-2 (конец противоположный концу с желтыми крышками), содержит фильтры микрочастиц.

Таблица I-1: Оборудование для отбора проб и дополнительное/вспомогательное оборудование для метода 30B US EPA

Наименование	Назначение
Сорбционные трубки	Сорбция ртути внутри дымовой трубы
Пробоотборный зонд	Удерживает сорбционные трубки и направляет пробу газа в остальную систему отбора проб. В нем также находятся датчики температуры дымового газа и зонда (термопары К-типа) и фильтры для удаления микрочастиц в прикрепленном нагреваемом блоке
Нагреваемая пробоотборная линия	Переправляет влажную пробу газа из пробоотборного зонда в систему удаления влаги. Она также содержит линии термпар от датчика температуры дымового газа, датчика температуры нагреваемой центральной линии и датчика температуры зонда (термопары К-типа) к индикатору температуры в измерительном блоке, а также электрические провода к зонду, блоку фильтров и центральному нагревателю
37-мм кварцевый фильтр	Обеспечивает удаление микрочастиц
Система удаления влаги	Удаляет влагу из дымового газа для защиты счетчика сухого газа
Ненагреваемые пробоотборные линии	Направляют сухую пробу газа из системы удаления влаги в измерительный блок. Они также соединяют отдельные компоненты системы удаления влаги
Расходомер потока газа и клапан управления потоком	Регулируют скорость потока газа и регистрируют значения объемного расхода дымового газа в реальном времени
Индикатор температуры дымового газа, зонда, измерителя сухого газа, системы удаления влаги и нагреваемой линии	Показывает значения температуры, используемые при управлении пробоотборной системой и при расчете выбросов ртути
Вакуумный насос	Обеспечивает вакуумный отсос для прокачки пробы газа через пробоотборную систему
Измеритель сухого газа	Точное измерение объемов проб газа
Счетчик времени	Отсчитывает время отбора проб

Наименование	Назначение
Осушитель	Осушение дымового газа для защиты счетчика сухого газа
Пластиковые торцевые заглушки сорбционных трубок	Присоединяются к торцам сорбционных трубок для проверки герметичности пробоотборной системы и для защиты трубок от загрязнения во время обращения с ними и при их транспортировке
Барометр	Используется для приведения объема пробы к стандартным условиям
Пластиковая 10-мм трубка	Для проверки точности измерения потока сухого газа
Сертифицированный газовый расходомер (0,5-5,0 л/мин)	Для проверки точности измерения потока сухого газа
Секундомер	Для проверки точности измерения потока сухого газа
Ртутный термометр	Проверка точности показаний термопар
Клейкая лента	Общее назначение
Брезент	Покрывало от дождя
Противодождевое снаряжение	Защита от дождя
Плотные перчатки	Защита от ожогов
Торцовые гаечные ключи, 9-16 мм	Установка сорбционных трубок
Веревка или цепь	Для поддержки пробоотборного зонда
Защитная обертка	Упаковка сорбционных трубок для лаборатории.
Герметизируемые пластиковые мешки	Акт передачи проб в лабораторию
Формуляр	Запись данных текущих проверок и условий испытаний
Акт передачи проб в лабораторию	Документация по сорбционным трубкам для лаборатории
Протоколы отбора проб	Запись сведений по отбору проб

На рисунке I-2 также можно видеть линию связи блока управления и периферийных датчиков (оранжевый трубопровод на конце пробоотборного зонда). Он весьма тяжелый, поэтому следует принять меры предосторожности при монтаже его к зонду, т.к. он может вызвать разбалансировку зонда, его провисание или падение. По нагреваемой пробоотборной линии поток пробы поступает в систему удаления влаги. Она нагревается и может быть очень горячей. Рекомендуется пользоваться плотными перчатками при обращении с ней.



Рисунок I-2: Пробоотборный зонд



Рисунок I-3: Переносная система отбора проб 30В

Переносная пробоотборная система, представленная на рисунке I-3, состоит из пульта управления пробоотбором, двух осушителей Drierite, пробоотборного зонда, обдувателя и соединительного шланга, воздухопроводов, кабелей электропитания и

линии термопар. Это двухканальная пробоотборная система, укомплектованная регуляторами массового расхода потока газа, манометрами, регулятором нагрева со входом от термопары и портом подачи электропитания к зонду. Регуляторы массового расхода потока газа позволяют устанавливать независимые расходы потока в двух каналах. Пробоотборный зонд может как нагреваться от регулятора нагрева, так и охлаждаться отдельным обдувателем. В основании зонда находятся два независимых разъема термопар. Для получения валидных результатов измерений требуется квалифицированное использование всех этих позиций.

I.3 ПОДГОТОВКА И КАЛИБРОВКА ОБОРУДОВАНИЯ

Все оборудование должно быть подготовлено к использованию, собрано и проверено на герметичность до начала отбора проб. Проверки точности измерителя сухого газа и термопар также должны быть произведены до начала отбора проб. Кроме того, измеритель сухого газа и термопары должны быть предварительно откалиброваны в условиях лаборатории, а их результаты задокументированы. Калибровка оборудования на месте отбора проб нецелесообразна с практической точки зрения.

I.4 СБОРКА ПРОБООТБОРНОЙ СИСТЕМЫ И ПРОВЕРКА ЕЕ ГЕРМЕТИЧНОСТИ

По прибытии персонала, выполняющего отбор проб, на место отбора нужно тщательно собрать пробоотборную систему. Ниже описаны последовательные шаги порядка такой сборки:

1. Доставьте отдельные компоненты пробоотборной системы на место отбора проб.
 - а. Проведите осмотр отверстий для подключения пробоотборной системы на дымовой трубе, чтобы определить наилучший способ крепления пробоотборного зонда.
 - б. Убедитесь, что отверстия порта не засорены. Также рекомендуется прочистить их изнутри, чтобы свободные микрочастицы не застопорили поток пробы в сорбционные трубки.
 - в. Для поддержки пробоотборного зонда и линии связи может потребоваться сооружение помоста или системы подвеса на цепи/веревке для надежной неподвижности зонда во время пробоотбора. Убедитесь в достаточной прочности системы поддержки, которая должна выдержать вес нагреваемой центральной линии, присоединяемой к зонду, и что центральная линия не будет повреждена горячим зондом.
2. Откройте блок нагреваемого фильтра и разведите половинки держателя фильтра.
 - а. Установите свежий 37-мм кварцевый фильтр и снова соберите блок.
 - б. Присоедините нагреваемую пробоотборную линию к зонду, закрепив ее в зажимах из нержавеющей стали (см. рисунок I-4).



Рисунок I-4: Зажим крепления нагреваемой пробоотборной линии к нагреваемому блоку фильтра

- c. Затем гаечными ключами закрепите подсоединение пробоотборных линий к выходам держателя фильтра с обжимными штуцерами. Это нужно делать очень осторожно, т.к. легко перепутать две пробоотборные линии – рекомендуется их обозначить цветом (например, обернув их цветной лентой), облегчив их правильную идентификацию.
 - d. Присоедините линии термопар К-типа (к дымовой трубе, блоку фильтра и датчику температуры зонда) и присоедините кабель электропитания к нагревателям зонда и блока фильтра.
 3. Подсоедините пробоотборные линии на противоположной стороне нагреваемой пробоотборной линии к системе удаления влаги. Подсоедините ненагреваемые пробоотборные линии от системы удаления влаги к измерительному блоку. Для обеих этих задач рекомендуется цветное обозначение линий.
 4. Подсоедините желтые линии термопар К-типа от нагреваемой пробоотборной линии и системы удаления влаги к измерительному блоку. Линии термопар К-типа четко маркированы.
 - a. Подсоедините кабель электропитания нагреваемой пробоотборной линии к блоку управления и затем подсоедините кабель электропитания блока управления.
 - b. Вставьте вилку кабеля электропитания измерительного блока в электрическую розетку.

5. Включите сетевое питание измерительного блока и выставьте температуры зонда и нагреваемой центральной части на 180°C и дайте им установиться до начала отбора проб. Не дотрагивайтесь до зонда или нагреваемой пробоотборной линии без плотных перчаток, т.к. они будут очень горячими.
 - а. Включите оба пробоотборных насоса для разогрева; не открывайте вентили потока. Это обеспечивает достаточность электропитания для использования максимальной мощности для пробоотборной системы.
 - б. После разогрева насосов в течение примерно 10 минут установите расход потока на 10 л/мин в обоих каналах с помощью грубого и тонкого вентиля потока и ротаметров.
 - в. Выключите пробоотборные насосы.

После успешной сборки система должна быть проверена на герметичность до начала реального отбора проб. Для выполнения предварительной проверки на герметичность пробоотборной системы сделайте следующее.

1. Приставьте угольные сорбционные трубки к тефлоновым обжимным гайкам на торце пробоотборного зонда; плотно, но осторожно, затяните обжимные гайки (рисунок I-5). Может быть использовано более одного типа сорбционных трубок (например, одна для определения общей ртути и одна для определения форм ртути). Это будет понятно по маркировке, нанесенной на трубки лабораторией. Убедитесь, что данная информация занесена в протокол отбора проб или формуляр.



Рисунок I-5: Пробоотборный зонд с установленными торцовыми заглушками

2. Плотно закрепите заглушки трубки на концах сорбционных трубок.
3. Включите оба пробоотборных насоса и наблюдайте за ротаметрами. Поплавок должен упасть на дно трубок ротаметров и оставаться неподвижным. Если это не так, то система не герметична. Произведите поиск источника утечки путем проверки соединений трубопроводов и целостности газовых линий. Обычно источником утечки оказываются один из обжимных штуцеров или поврежденная/проколотая пробоотборная линия.
4. Если утечки не обнаружены, выключите пробоотборные насосы и снимите пластиковые заглушки с сорбционных трубок, чтобы уравнивать разрежение. Закройте грубые вентили потока анализируемого газа и поставьте на место пластиковые заглушки на сорбционные трубки. Теперь система пробоотбора готова к отбору проб газа.

После успешной проверки на герметичность система отбора проб готова для калибровки.

I.5 КАЛИБРОВКА ОБОРУДОВАНИЯ

Подробные методики выполнения многоточечных калибровок оборудования можно видеть в методе 2 US EPA для термопар и в методе 5 US EPA для измерителя сухого газа. Они включают в себя градуировки с помощью стандартных способов Американского Национального Института Стандартов и Технологий (US National Institute of Standards and Technology, NIST). Интервалы между калибровками регламентируются требованиями местных нормативов. Рекомендуются проверки точности измерителя сухого газа и термопар до использования в полевых условиях, что должно предотвратить использование несоответствующего оборудования, которое скомпрометирует достоверность измерений. Такие проверки должны проводиться в лаборатории до доставки оборудования к месту отбора проб.

Проверка градуировки измерителя сухого газа может выполняться на месте с использованием сертифицированного расходомера потока газа в подходящем диапазоне от 0,5 до 5 л/мин.

Для выполнения проверки установите сорбционную трубку (старая или загрязненная сорбционная трубка обычно предназначается для проверки потока и маркируется "FC") на кончик зонда для проверяемого канала потока.

- a. Проведите проверку герметичности, как описано в I.4. Если она неуспешна, то выполните поиск неисправностей, как описано в этом же пункте.
- b. Если проверка герметичности была успешной, то соедините отрезком пластиковой трубки конец проверочной сорбционной трубки с выходом расходомера потока газа.
- c. Убедитесь, что грубый вентиль пробоотборного потока закрыт.
- d. Включите расходомер потока газа и пробоотборный насос и дайте им прогреться 10 минут.
- e. По завершении прогрева запишите показание измерителя сухого газа в формуляр.

- f. Затем одновременно включите секундомер и установите расход газа 1,0 л/мин на ротаметрах проверяемого канала потока.
- g. Занесите показания ротаметров и расходомера потока газа в формуляр.
- h. Отслеживайте 10 минут, не меняя настройки расхода потока пробоотбора.
- i. Записывайте показания ротаметра и расходомера потока газа каждую минуту в течение 10 минут, а затем выключите пробоотборный насос или быстро закройте грубый вентиль потока.
- j. Запишите показание измерителя сухого газа в формуляр.
- k. Разница между конечным и начальным показаниями измерителя сухого газа, деленная на время проверки потока 10 минут, является расчетным расходом потока отбираемой пробы в л/мин в измерителе сухого газа. Эта величина должна соответствовать в пределах $\pm 5\%$ усредненным одноминутным показаниям сертифицированного расходомера потока газа.
- l. Если это не так, измеритель сухого газа не может быть использован для измерений и должен быть перекалиброван.
- m. В качестве дополнительной проверки сравните расчетный расход газа по счетчику сухого газа с усредненными показаниями ротаметра. Эти величины должны быть в хорошем соответствии ($\pm 10\%$), но они не имеют решающего значения.
- n. Если показания ротаметра значительно отличаются, то ищите протечки в его входном и выходном штуцерах.

Проверка точности термопар также должна производиться в полевых условиях. Используются две различные методики в зависимости от простоты доступа к наконечникам термопар. Для термопары дымовой трубы простой доступ позволяет провести трехточечную проверку точности измерения температуры. Эта температура является важным параметром и ее нельзя не учитывать.

Ниже приводится пошаговый порядок градуировки.

- a. Подготовьте имеющийся сертификат о калибровке.
- b. Убедитесь, что наконечник пробоотборного зонда и ртутный термометр защищены от солнца и что нагреватели пробоотборного зонда, блока фильтра и нагреваемой пробоотборной линии отключены, а сами эти части охладились.
- c. В формуляре запишите температуру окружающего воздуха по показанию ртутного термометра и температуру в дымовой трубе по показанию термопары на измерительном блоке.
- d. Затем погрузите ртутный термометр и наконечник пробоотборного зонда в ледяную баню (для цели этой достаточно небольшого ведра).
- e. Подождите пока температура на ртутном термометре и температура по показанию термопары на измерительном блоке установятся (приблизительно 1 мин) и запишите их в формуляр.

- f. Выньте ртутный термометр и наконечник пробоотборного зонда из ледяной ванны и погрузите их в кипящую водяную баню. Подождите пока температура на ртутном термометре и температура по показанию термопары на измерительном блоке установятся (~ 1 мин) и запишите их в формуляр.
- g. Удалите ртутный термометр и наконечник пробоотборного зонда из водяной бани и дайте им остыть в окружающем воздухе (в тени) в течение 10 минут.
- h. В формуляре запишите температуру окружающего воздуха по показанию ртутного термометра и температуру по показанию термопары на измерительном блоке.
- i. Измеренные температуры по показанию термопары на измерительном блоке не должны отличаться от соответствующих показаний ртутного термометра более, чем на $\pm 1^\circ\text{C}$. Большее различие требует проверки калибровки испытываемой термопары до ее использования при отборе проб.

Подобная описанной выше методика может быть использована и для термопары нагреваемого блока фильтра, если она может быть извлечена из блока и погружена в указанные ванны. В противном случае может быть применена двухточечная методика, описанная ниже. Для термопары системы удаления влаги может быть использована методика, аналогичная методике калибровки по трем точкам, если есть возможность погрузить эту термопару в ледяную баню, при этом баня с кипящей водой не нужна, поскольку эта термопара никогда не измеряет такие высокие температуры. Во всяком случае, эти термопары не измеряют важные параметры и им можно не уделять внимания, если они точно измеряют окружающую температуру по сравнению с ртутным термометром, когда они отключены и затенены.

Двухточечная методика проверки точности измерения температуры в полевых условиях должна использоваться для термопар измерителя сухого газа. Они дают важные параметры и ими нельзя пренебрегать; должен быть в наличии действующий сертификат о калибровке.

- a. Откройте измерительный блок и приклейте липкой лентой ртутный термометр к измерителю сухого газа, поместив его как можно ближе к термопаре штуцера зонда на измерителе сухого газа.
- b. Закройте измерительный блок, оставив узкую щель для наблюдения за ртутным термометром, и поместите его в тень.
- c. Включите сетевое питание измерительного блока; при этом должен запуститься охлаждающий вентилятор. При выключенных всех нагревателях и насосах дайте температуре в измерительном блоке установиться в течение 10 минут и запишите температуру на ртутном термометре и температуру измерителя сухого газа по показанию термопары на измерительном блоке.
- d. Затем выставьте измерительный блок на солнце и включите два пробоотборных насоса. Температура измерительного блока сразу станет повышаться. Подождите пока она не установится и запишите

температуру на ртутном термометре и температуру измерителя сухого газа по показанию термопары на измерительном блоке.

- e. Размах между двумя температурами (в тени и вне ее с включенными насосами) должен быть достаточно велик, чтобы перекрыть большую часть температурного диапазона измерительного блока при его использовании. Температура на ртутном термометре и температура измерителя сухого газа по показанию термопары на измерительном блоке должны совпадать в пределах $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Это важный параметр, и любое большее различие должно инициировать проверку калибровки испытываемой термопары до ее использования при отборе проб.
- f. Термопару для нагреваемой пробоотборной линии трудно проверять, т.к. она заделана в толстую оболочку. Один из возможных способов проверить ее - это приклеить липкой лентой ртутный термометр на поверхность оболочки и накрыть ее полотенцем в тени. Затем нужно сравнить эту температуру с температурой нагреваемой пробоотборной линии по показанию термопары на измерительном блоке при включенном установившемся нагреве. Температура нагреваемой пробоотборной линии не является критическим параметром, но она важна для предотвращения падения выпадения капель конденсирующейся влаги обратно в сорбционные трубки, когда пробоотборный зонд смонтирован на дымовой трубе вертикально.

После успешной проверки на герметичность и предварительной градуировки пробоотборная система готова для отбора проб. Методика отбора проб обсуждается в следующем разделе I.6.

I.6 ОТБОР ПРОБ

После успешной предварительной проверки герметичности (результаты должны быть занесены в протокол отбора проб) и градуировки измерителя сухого газа на месте можно начинать отбор проб газа. Внимательно запишите номера сорбционных трубок, идентификационные данные измерителя сухого газа и размещение каждой сорбционной трубки в формуляре, прилагаемом к сорбционным трубкам, и в протоколе отбора проб (образец приведен в Приложении А). Также отметьте условия процесса (рабочая нагрузка, параметры контрольных устройств и т.д.) в формуляре и/или на полях протокола отбора проб. Продолжайте заносить данные в формуляр во время отбора проб, если какие-либо из этих параметров изменяются.

Ниже приведены подробные пошаговые указания по работе с пробоотборной системой.

1. Снимите пластиковые заглушки с сорбционных трубок.
2. Снимите заглушку с пробоотборного отверстия в дымовой трубе и вставьте в него пробоотборный зонд (см. рисунок I-6), надежно закрепите зонд цепью или веревкой. Вставляйте зонд очень осторожно, т.к. стеклянные трубки легко ломаются. Используйте плотные перчатки, поскольку зонд станет очень горячим.
3. Загерметизируйте кольцевой зазор вокруг пробоотборного зонда.



Рисунок I-6: Ввод пробоотборного зонда в газоход

4. Запишите требующуюся предварительную информацию в протокол отбора проб.
5. Включите сетевое питание измерительного блока. Выставьте сумматоры измерителя сухого газа на 0.000 и счетчик времени на ноль.
6. Откройте оба грубых клапана расхода анализируемого газа и запустите счетчик времени. Клапанами точной настройки выставьте расход анализируемого газа 1.0 л/мин на ротаметрах в обоих каналах потока газа.
7. Запишите время начала отбора проб (местное время) в протокол отбора проб. Запишите туда же расходы потока анализируемого газа по ротаметрам и температуры счетчика сухого газа по показаниям термопары. Для этого потребуется переключение входа показаний термопары от двух каналов потока анализируемого газа с помощью переключателя.
8. Повторяйте запись расхода потока анализируемого газа по показаниям ротаметров и температуры измерителя сухого газа по показаниям термопары каждые пять минут в течение всего времени отбора проб.
9. Повторяйте настройку клапанами расхода потока анализируемого газа в обоих каналах потока по мере необходимости для поддержания расхода в 1.0 л/мин в каждом канале в течение всего цикла отбора пробы.
10. По истечении времени отбора проб закройте клапаны грубой настройки потока анализируемого газа и остановите отсчет времени отбора пробы.
11. Запишите окончательные объемы отобранного газа по показаниям сумматоров измерителя сухого газа и время окончания отбора пробы (местное время) в протокол отбора проб.

12. Осторожно извлеките пробоотборный зонд из дымовой трубы (чтобы избежать поломки сорбционных трубок) в плотных перчатках и уложите его на опору с перилами или на стол, где он может устойчиво лежать. Поставьте на место заглушку пробоотборного отверстия на дымовой трубе.
13. Подождите, пока сорбционные трубки остынут (они и пробоотборный зонд будут очень горячими сразу после извлечения из дымовой трубы) и проведите проверку герметичности по I.4. Запишите результаты проверки в протокол отбора проб.
14. Произведите проверку калибровки оборудования, как указано в I.4. Если она окажется неуспешной, цикл отбора пробы должен быть повторен после перекалибровки или с иным пробоотборным устройством. Если проверка калибровки прошла успешно, то удалите калибровочное оборудование и переходите к п. 15.
15. Извлеките сорбционные трубки из пробоотборного зонда с помощью гаечных ключей и закройте их с обоих торцов пластиковыми заглушками. Поместите сорбционные трубки в упаковку, в которой они поступили, осторожно завернув их в ту же защитную обертку, и отправьте их вместе с протоколом отбора проб в небольшой коробке в участок сбора и предварительной обработки данных для пересылки в лабораторию.
16. Подготовьте пробоотборное устройство к следующему циклу отбора проб согласно I.4.
17. На площадке заполните акт передачи проб в аналитическую лабораторию (пример приведен в Приложении В). Этот бланк должен быть полностью заполнен, поскольку лаборатории нужна вся информация для проведения анализа проб.
18. Упакуйте сорбционные трубки в охладитель с сухим льдом подходящего размера для отправки в лабораторию. Используйте защитную пузырчатую обертку для их предохранения.
19. Сделайте копию акта передачи и вложите его оригинал вместе с пробами в пластиковый запечатываемый мешок.

I.7 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

В Таблице I.2 приведены критерии обеспечения и контроля качества метода 30B US EPA, относящиеся к отбору проб с применением сорбционных трубок.

Таблица I.2: Критерии для обеспечения и контроля качества в методе 30B US EPA

Проверка	Критерии приемлемости	Периодичность	Последствия невыполнения
Калибровка расхода потока газа (по трем заданным точкам)	Калибровочный коэффициент (γ_i) при каждом расходе должен быть в пределах $\pm 2\%$ от среднего значения (γ)	Перед началом использования и если результат проверки после отбора пробы находится вне пределов $\pm 5\%$	Перекалибровка в трех точках до соблюдения критерия приемлемости

Проверка	Критерии приемлемости	Периодичность	Последствия невыполнения
Проверка калибровки после отбора проб (одноточечная)	Калибровочный коэффициент (γ_i) должен быть в пределах $\pm 5\%$ от значения γ последней трехточечной калибровке	После каждого отбора проб на месте. Для расходомеров массы должна проводиться на месте с использованием дымового газа	Перекалибровка расходомера в трех точках для определения новой величины γ . Для расходомеров массы должна проводиться на месте с использованием дымового газа. Применяют новое значение γ к полученным данным
Калибровка датчика температуры	Отклонение измеренного значения от референтного в пределах $\pm 1,5\%$	Перед началом использования и далее перед каждым отбором проб	Перекалибровка; датчик нельзя использовать без перекалибровки
Калибровка барометра	Отклонение измеренного значения от референтного в пределах ± 10 мм рт.ст.	Перед началом использования и далее перед каждым отбором проб	Перекалибровка; барометр нельзя использовать без перекалибровки
Предварительная проверка герметичности	$< 4\%$ от заданной скорости потока анализируемого газа	Перед отбором проб	Не начинать отбор проб, пока не пройдена проверка герметичности
Проверка герметичности после отбора пробы	$< 4\%$ от заданной скорости потока анализируемого газа	Перед отбором проб	Проба не действительна*
Полный объем пробы за время отбора проб	В пределах $\pm 20\%$ от полного объема пробы при проведении оценки точности измерений реальных проб	Каждая отдельная проба	Проба не действительна
Оценка точности измерений реальных проб	Среднее значение выхода Hg^0 от 85% до 115%	Один раз за цикл отбора проб	Результаты отбора проб не действительны без успешного теста
* Данные от пары сорбционных трубок также не действительны. Заимствовано из «Method 30B Talking Points-Ohio Lumex»			

1.8 СБОР ДАННЫХ И РАСЧЕТЫ

Протокол отбора проб по методу 30B US EPA показан в Приложении А. Его нужно подробно заполнять на всех этапах отбора проб. Данные, содержащиеся в нем, важны для создания точного протокола результатов отбора проб и последующего анализа.

По завершении отбора каждой пробы рассчитайте объем пробы в литрах по разнице между конечным и начальным показаниями измерителя сухого газа и запишите его внизу протокола отбора пробы. Рассчитайте средние значения остальных параметров в протоколе отбора пробы и запишите их внизу. Лаборатории могут понадобиться эти данные. Протокол должен быть отослан в лабораторию в одном пакете вместе с сорбционными трубками.

По получении протокола из лаборатории запишите массу ртути в микрограммах (мкг) для каждого отбора проб. Имейте в виду, что эта величина является суммой масс, собранной в двух секциях сорбционной трубки (первичной и проскока); она может быть предварительно не суммирована в лабораторном отчете. Для расчета концентрации ртути в дымовом газе в мкг на стандартный сухой кубический метр (сскм) при отборе каждой пробы используют формулу (1):

$$[Hg] = \frac{M}{(V/1000) \cdot ((T + 273)/293) \cdot (29,92/P_b)} \quad (1)$$

где [Hg] – концентрация ртути в дымовом газе в мкг/м³;

M – масса ртути, сообщенная лабораторией (убедитесь, что масса ртути в первичной секции и масса ртути в секции проскока просуммированы), мкг

V – объем пробы, л;

T – средняя температура измерителя сухого газа при отборе пробы, °C;

P_b – барометрическое давление во время замера ртути, дюйм рт. ст. (для перевода давления измеренного в кПа в дюймы рт. ст. следует умножить значение в кПа на 0,295301).

Для расчета скорости выбросов массы ртути требуются вводные данные, полученные другими методами:

- скорость и объемный расход потока дымового газа по методам 1 и 2 US EPA;
- Концентрации O₂ и CO₂ в дымовом газе по методам 3 или 3а US EPA;
- содержание влаги в дымовом газе по методу 4 US EPA.

В методе 1 US EPA показано, как выбирать для скорости точки прохода на дымовой трубе. Результаты методов 3 (или 3а) US EPA служат входными данными метода 2 US EPA для расчета объемного расхода потока на основе сухого стандарта. Действия по методам 1- 4 US EPA приводят к расчету объемного расхода потока, выраженного в сухих стандартных кубических метрах в минуту (сскм/мин). Конкретные расчеты по методу 2 US EPA скорости дымового газа, V_s, в метрах в секунду (м/сек) представлены ниже по уравнению (2) и объемного расхода потока, Q_s, в сухих стандартных кубических метрах в минуту (сскм/мин) по уравнению (6).

$$V_s = K_p \cdot C_p \cdot \left(\frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{\Delta p_i}}{n} \right) \cdot \sqrt{\frac{T_s}{P_s \cdot M_s}} \quad (2)$$

где V_s – скорость дымового газа, м/с;

K_p – 34,97 (константа уравнения);

C_p – 0,84 (константа трубки Пито S-типа);

Δp – скоростной напор, мм вод. ст.;

n – число точек в сечении трубы, в которых проводят измерения по методу 2 US EPA;

T_s – средняя температура дымового газа, измеренная методом 2 US EPA, °C;

P_s – давление дымового газа, измеренное по методу 2 US EPA, мм рт.ст.;

M_s – молекулярная масса влажного дымового газа.

Приведенное ниже уравнение (3) должно использоваться для расчета молекулярного веса дымового газа на мокрой основе, M_s , по методу 3 US EPA:

$$M_s = M_d \cdot (1 - B_{ws}) + 18,0 \cdot B_{ws} \quad (3)$$

где B_{ws} – содержание влаги в дымовом газе по методу 4 US EPA, %;

M_d – молекулярная масса сухого дымового газа.

Молекулярная масса сухого дымового газа, M_d , должна рассчитываться по уравнению (4) согласно методу 3 US EPA:

$$M_s = 0,44 \cdot (\%CO_2) + 0,32 \cdot (\%O_2) + 0,28 \cdot (\%N_2 + \%CO) \quad (4)$$

где $\%CO_2$ – объемная доля CO_2 в дымовом газе, %;

$\%O_2$ – объемная доля O_2 в дымовом газе, %;

$\%N_2$ – объемная доля N_2 в дымовом газе, %;

$\%CO$ – объемная доля CO в дымовом газе, %.

Отметим, что метод 3 US EPA не дает значений для процентной объемной доли N_2 и CO в уравнении (4). Обычно значение для CO полагается равным нулю, если не известно, что оно значимо, а для N_2 рассчитывается по данным метода 3 US EPA по уравнению (5):

$$\%N_2 = 100 - (\%CO_2 + \%O_2) \quad (5)$$

Наконец, стандартный объемный расход потока дымового газа, Q_s , рассчитывают по уравнению (6):

$$Q_s = 3600 \cdot (1 - B_{ws}) \cdot V_s \cdot A_s \cdot \frac{293 \cdot P_s}{T_s \cdot 29,92} \quad (6)$$

где A_s – площадь поперечного сечения дымовой трубы, измеренная в соответствии с методом 1 US EPA, м².

Когда рассчитан стандартный объемный расход потока дымового газа по уравнению (6), то, используя определенную по методу 30B US EPA величину концентрации ртути, $[Hg]$, рассчитанную по уравнению (1), можно рассчитать массовую скорость выбросов ртути E_{Hg} по уравнению (7):

$$E_{Hg} = [Hg] / Q_s \quad (7)$$

где E_{Hg} – массовая скорость выбросов ртути, мкг/ч.

I.9 МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ОТБОРЕ ПРОБ

До начала отбора проб в соответствии с данным методом нужно обследовать место отбора проб с целью выявления потенциальных опасностей для здоровья и безопасности. Поскольку место отбора проб, скорее всего, будет расположено на высоте, следует определить установлены ли перила и ограждение в соответствующих местах. Должно быть обеспечено надежное крепление пробоотборного зонда. Заглушки пробоотборного отверстия должны быть ослаблены заводским персоналом. Препятствия на уровне головы или ниже должны быть удалены, изолированы или на них должны быть прикреплены флажки для предотвращения потери равновесия при соприкосновении с ними работающего персонала.

По соображениям защиты здоровья и безопасности во время отбора проб следует иметь в виду высокие температуры, с которыми возможно придется обращаться пробоотборной бригаде, а также необходимость проведения такелажных работ с тяжелым оборудованием. Пробоотборные отверстия и зонды будут очень горячими, и для обращения с ними потребуются плотные перчатки. Защитные очки и маски защиты от кислотных газов нужны для защиты от частиц аэрозоля и газа из отверстий в дымовой трубе, особенно, если газ находится под избыточным давлением. Требуется осторожность при подъеме очень тяжелого оборудования – рекомендуется хорошее взаимодействие членов бригады, осуществляющей отбор. Дополнительное персональное защитное снаряжение должно включать как минимум каски, защитную обувь, прочные рубашки с длинными рукавами и брюки.

Члены бригады должны убедиться в том, что все электрические подключения прочны и заземлены, а также удостовериться, что нет истертых/поврежденных проводов. На случай возможного дождя все электрические соединения должны быть защищены изоляционной лентой и все штепсельные розетки накрыты или быть со щитком. Наконец, нужно приготовить дождевики и брезент для защиты от дождя и влаги персонала и деталей зонда и измерительного блока.

ЧАСТЬ II АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ ТРУБОК

В данной части документа даны практические указания по определению массы ртути, сорбированной на экспонированных сорбционных трубках методом ААС с термической атомизацией.

II.1 СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Метод включает в себя следующие стадии:

- термический анализ содержимого сорбционных трубок путем десорбции или сжигания с целью высвобождения ртути для последующего количественного определения;
- перенос атомарной ртути в анализатора током воздуха;
- прямое атомно-абсорбционное определение ртути с Зеемановской коррекцией неселективного поглощения.
- атомного поглощения ртути на резонансной длине волны 253,7 нм с зеемановской коррекцией неселективного сигнала.

Масса ртути в пробе автоматически определяется по величине интегрального аналитического сигнала (пика) с помощью предварительно установленной градуировочной характеристики (зависимости площади пика от массы ртути). Массовую концентрацию ртути в дымовых газах рассчитывают исходя из объема отобранного газа (см. ЧАСТЬ I, раздел I.8).

II.2 МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

На результат измерений могут оказать мешающее влияние следующие факторы:

- неселективное поглощение света продуктами разложения матриц пробы и сорбента;
- состав сорбента и матрица пробы.

Зеемановская коррекция неселективного поглощения обеспечивает высокую селективность измерения содержания ртути в пробах со сложной матрицей. При этом для выявления возможных мешающих влияний следует предпринять дополнительные меры, такие как оценка в режиме реального времени величины фонового поглощения. Считается, что возрастание фонового поглощения вплоть до значений $D < 2$ не приводит к искажению результата.

Примечание: $D = \ln(I_0/I)$, где I_0 и I представляют собой интенсивности светового пучка на входе и выходе аналитической кюветы соответственно.

Таким образом, не требуется дополнительной подготовки проб, а также применения окислителей и специального газа-носителя (например, азота, кислорода).

Источниками мешающего влияния могут служить как компоненты, составляющие матрицу пробы, так и материал сорбента. Так, присутствие йода в некоторых сорбционных трубках, может приводить к занижению получаемых результатов измерений. Высокое содержание триоксида серы (SO_3) в дымовых газах может

снижать эффективность поглощения ртути. Эти и другие возможные мешающие влияния можно оценить, проводя проверку значимости матричного влияния (если применимо), проверку правильности измерений для Hg^0 и Hg^{+2} и оценку точности измерений реальных проб (Field Recovery Test).

II.3 АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

II.3.1 Оборудование

Пример аналитической системы показан на рисунке II-1. Она состоит из анализатора ртути, сочлененного с термической камерой, блоком прокачки для переноса паров ртути в аналитическую кювету анализатора потоком воздуха и персональным компьютером с установленным на нем программным обеспечением для сбора и обработки результатов.



- 1 - Блок питания и прокачки
- 2 - Блок термокамеры
- 3 - Выносной оптический блок

- 4 - Аналитатор ртути PA-915M
- 5 - Персональный компьютер

Рисунок II-1: Аналитатор ртути PA-915M (Lumex Instruments) в сборе с пироприставкой ПИРО-915+

Заявляем, что упоминание конкретного изготовителя или появление логотипов и товарных знаков на рисунке II-1 не означает поддержки определенных изделий. Для реализации данной методики, основанной на методе 30B US EPA, может быть использовано аналогичное оборудование.

Диапазон измерений составляет от 0,5 до 100 000 нг сорбированной ртути. Такой широкий диапазон достигается использованием нескольких специальных температурных режимов атомизации пробы.

II.3.2 Программное обеспечение

Аналитическая система должна работать под управлением программного обеспечения (ПО), которое предоставляет простые и интуитивно понятные инструменты для управления аналитической системой при измерениях массы ртути.

Программное обеспечение должно поддерживать два режима – градуировку и анализ проб, включая процедуры проверки приемлемости и контроля качества измерений. Должны быть предусмотрены инструменты для визуализации процесса измерений в режиме реального времени в графическом и табличном представлении как при градуировке, так и при измерениях массы ртути с использованием ранее установленной градуировочной характеристики. Данные должны сохраняться на жесткий диск персонального компьютера либо в базе данных, либо в отдельных файлах. Должны быть приняты меры для защиты данных и проверки их целостности.

Примером подобного программного обеспечения для аналитической системы (см. II.3.1) является ПО РАПИД®. Существенной особенностью ПО РАПИД является встроенная система обратной связи, позволяющая расширить динамический диапазон измерений (см. II.7.3) путем автоматического контроля температурного режима в зависимости от уровня аналитического сигнала и/или сигнала неселективного поглощения таким образом, чтобы уровень выходного сигнала соответствовал рабочему диапазону градуировки.

Как показано на рисунке II-2, в случае проб с высоким содержанием ртути, система обратной связи временно прекращает нагрев при условии слишком быстрого возрастания сигнала и/или превышения им заданного порогового уровня. Это позволяет надёжно измерять высокие содержания ртути в сорбционных трубках без риска потери данных.

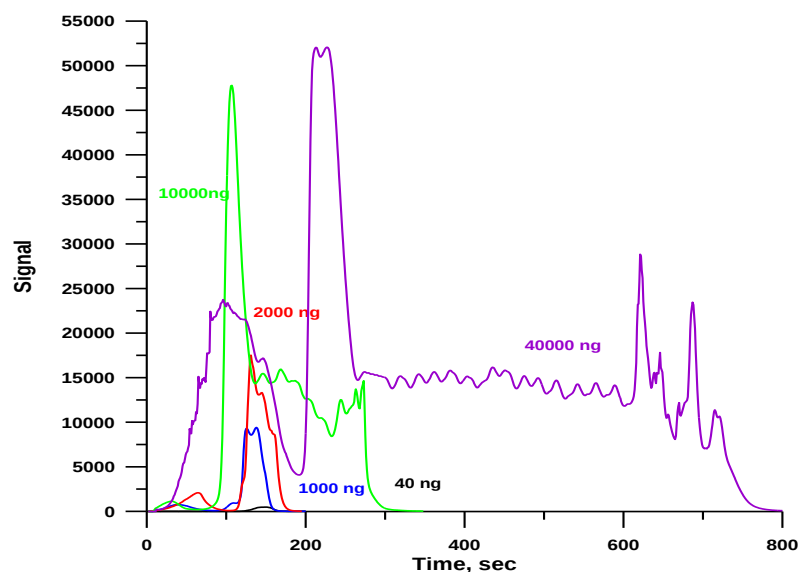


Рисунок II-2: Определение высоких содержаний ртути при помощи автоматической системы обратной связи

II.3.3 Сорбционные трубки

Сорбционный материал в трубке разделен на несколько секций (в зависимости от модификации, но не менее двух), которые анализируются по отдельности. Секция 1 предназначена для улавливания газообразной ртути. Секция 2 предназначена для контроля возможного проскока ртути. Каждая сорбционная трубка с целью прослеживаемости имеет уникальный серийный номер. Используемый сорбент (например, активированный уголь, химически модифицированный уголь и т.п.) должен количественно улавливать ртуть при отборе пробы, и выделять её при проведении анализа. Сорбционные трубки должны быть приобретены у надежного

поставщика, гарантирующего качество продукции. Сорбционные трубки могут иметь дополнительную секцию с известным содержанием ртути для контроля правильности отбора и анализа.

Схематично основные типы и конфигурации трубок представлены на рисунке II-3.



Рисунок II-3 Сорбционные трубки (направление потока газа указано стрелками)

II.3.4 Стандартные образцы и дополнительные материалы, используемые при градуировке

Для градуировки используют прослеживаемые сертифицированные стандартные образцы (CRM) состава растворов ртути, например с $C(Hg)=1,0$ г/л. Перед использованием стандартного образца необходимо убедиться в том, что он соответствует требованиям национального законодательства в области обеспечения единства измерений.

При приготовлении градуировочных образцов и их переноса на сорбент может использоваться дополнительное оборудование, такое как мерные колбы, пипетки, пипеточные дозаторы, диспенсеры, аналитические весы и т.п., а также химические реактивы.

II.4 ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ ОПЕРАЦИИ

Перед началом работы следует ознакомиться с руководством по эксплуатации аналитической системы и/или ее частей, а также руководством пользователя программного обеспечения. Следует убедиться, что выполнены все требования

безопасности и что условия измерений в лаборатории соответствуют требованиям, изложенным в технической документации изготовителя.

Следует выявить и при необходимости устранить все возможные источники загрязнения ртутью в лаборатории (следы ртути в воздухе лаборатории, на лабораторной посуде, оборудовании и т.п.). Все лабораторное оборудование и посуда, контактирующее с пробой в процессе работы, перед началом работы должно быть отмыто от следов ртути и храниться в чистой зоне.

Проверяют сборку аналитической системы и её герметичность. Прогревают систему в течение установленного изготовителем времени и проверяют ее работоспособность. Перед началом работы проверяют чистоту кварцевых дозаторов проб путём их отжига в термической камере течение 60 с. После этого вынимают дозатор проб из термической камеры и дают ему остыть до комнатной температуре.

II.5 ГРАДУИРОВКА АНАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Градуировку анализатора выполняют по трем или более точкам в желаемом диапазоне значений содержания ртути, устанавливая зависимость отклика анализатора (т.е. площади пика) от массы ртути. При необходимости может быть установлено несколько градуировочных характеристик в разных диапазонах масс.

Перед выполнением измерений содержания ртути в пробах следует обратить особое внимание на адекватность градуировки системы. Диапазон(ы) градуировки должен перекрывать ожидаемые уровни значений массы ртути в пробах. Градуировка может быть осуществлена путем нанесения ртути на сорбент после подготовки сорбента и градуировочных растворов в соответствии с Приложением С.

Для проведения градуировки аналитической системы проводят анализ холостой пробы (раствор разбавления, градуировочный раствор № 1 в таблицах II-1 и II-2) и градуировочных растворах. Рекомендуемые градуировочные растворы, применяемые при проведении процедуры внешнего контроля точности измерений (RATA) и для градуировки систем мониторинга с использованием сорбционных трубок приведены в таблицах II-1 и II-2 соответственно (С - массовая концентрация ртути).

Таблица II-1: Рекомендуемые градуировочные растворы для процедуры внешнего контроля точности измерений (RATA)

N	Градуировочные растворы ртути		
	С, мкг/л	Объем, мкл	Масса ртути, нг
1	0	100	0,0
2	10	100	1,0
3	100	100	10
4	1000	100	100
5	1000	100	100

Таблица II-2: Рекомендуемые градуировочные растворы для систем мониторинга с использованием сорбционных трубок

N	Градуировочные растворы ртути		
	С, мкг/л	Объем, мкл	Масса ртути, нг
1	0	100	0,0
2	1	100	100
3	10	100	1000
4	100	100	10000
5	1000	100	100000

В дозатор проб помещают от 200 до 250 мг активированного угля (примерно 2/3 объема ложки дозатора). С помощью пипеточного дозатора отбирают требуемый объем градуировочного раствора (см. таблицы II-1 или II-2) и равномерно распределяют его по поверхности сорбента (рис. II-4). Вводят объем градуировочного раствора (в микролитрах) в соответствующее поле окна «Анализ проб» ПО РАПИД. Открывают входное отверстие приставки и вводят дозатор с пробой в предварительно разогретую термическую камеру и регистрируют сигнал до его возвращения на базовую линию, но не менее через 60 с.

Вынимают дозатор из атомизатора и оставляют дозатор остывать при комнатной температуре до следующего измерения.

Выделяют все градуировочные точки и устанавливают градуировочную характеристику. Проверяют ее приемлемость, используя квадрат коэффициента корреляции, т.е., r^2 , который должен превышать 0,99, а также измеренную массу ртути, которая должна отклоняться от референтного значения не более, чем на ± 10 % в каждой градуировочной точке. Исключают сильно отклоняющиеся точки и при необходимости повторяют измерения.

Однажды установленная, градуировочная характеристика может быть использована для расчета массы ртути в пробах при условии, что при анализе независимо приготовленного контрольного образца отклонение от его референтного значения соответствует критерию приемлемости, т.е. не превышает ± 10 %. Используют по меньшей мере два независимых контрольных раствора для подтверждения правильности градуировочной характеристики. Если указанное выше условие не выполняется, то проверяют правильность приготовления контрольного образца и повторяют проверку. При повторном неудовлетворительном результате аналитическую систему градуируют заново.

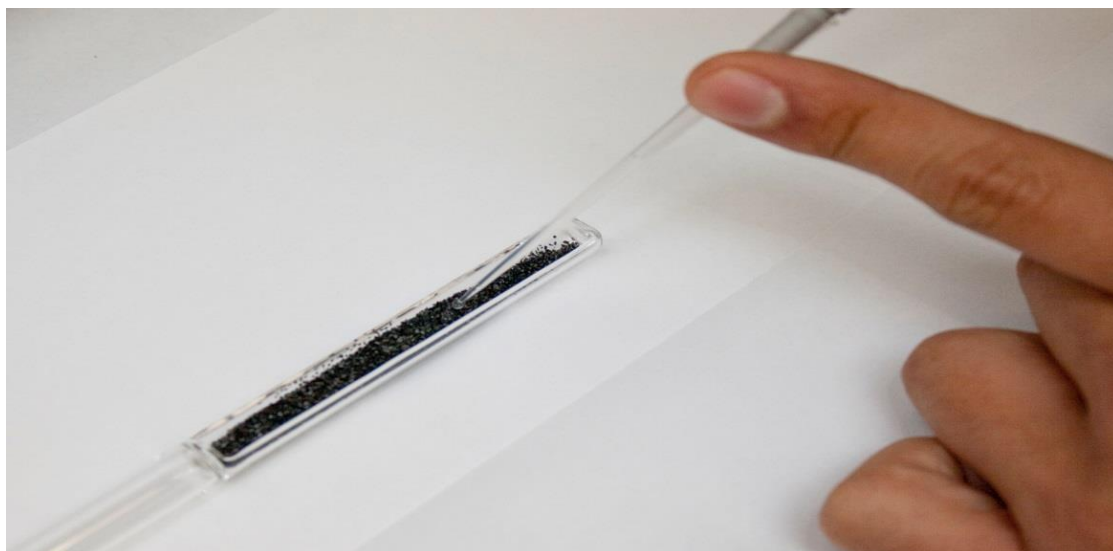


Рисунок II-4: Нанесение раствора ртути на активированный уголь

В процессе рутинных измерений проверяют пригодность градуировочной характеристики путем анализа контрольного образца после анализа каждых 10 проб и в конце анализа каждой партии проб. В качестве контрольного образца рекомендуется использовать образец, в котором масса ртути составляет от 40 % до 80 % от верхней границы диапазона градуировочной характеристики. Измеренное значение массы ртути должно ожидаться от ожидаемого не более, чем на ± 10 %.

После ремонта анализатора он должен быть заново отградуирован.

II.6 КРИТЕРИИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

II.6.1 Проверка функционирования аналитической системы: общие положения

Описываемые лабораторные и полевые контрольные процедуры и связанные с ними критерии позволяют оценить:

1. правильность выбора комбинации сорбента и метода анализа, способных обеспечить количественное извлечение и определение содержания ртути в дымовых газах;
2. адекватность отбираемой массы ртути на каждую из сорбционных трубок в ходе полевых испытаний;
3. адекватность метода требованиям программы оценки источника выбросов.

Основной целью этих контрольных процедур является оценка и верификация характеристик выбранной аналитической системы, процедур отбора проб и их анализа, а также определения минимальной массы ртути, которая может быть надёжно определена с использованием данного оборудования. Список контрольных процедур приведен ниже:

- a. определение предела обнаружения метода (см. II.6.2.1);
- b. определение минимальной массы ртути (см. II.6.2.2);
- c. контроль правильности результатов измерений (см. II.6.2.3);

- d. определение целевого объема пробы (см. II.6.2.4);
- e. определение времени отбора пробы (см. II.6.2.5);
- f. оценка точности измерений реальных проб (см. II.6.2.6).

II.6.2 Проверка функционирования аналитической системы: подробное описание

II.6.2.1 Предел обнаружения метода

Для конкретной аналитической системы необходимо, по меньшей мере один раз, оценить предел обнаружения - наименьшую массу ртути в пробе, которую можно надёжно измерить. Предел обнаружения для данной аналитической системы определяют, по меньшей мере, один раз, основываясь на изучении оценок стандартного отклонения холостой пробы. Обычно предел обнаружения принимают равным утроенному значению среднеквадратического отклонения содержания ртути в холостой пробе.

II.6.2.2 Определение минимальной массы ртути

Под минимальной массой ртути понимают минимальную массу ртути, которая должна быть накоплена на сорбционной трубке в процессе отбора для обеспечения получения надёжных результатов измерений. Эта информация необходима для успешного проведения контроля правильности измерений содержания форм ртути Hg^0 и Hg^{+2} (см. II.6.2.3) и определения целевого объёма пробы (см. II.6.2.4).

Устанавливают градуировочную характеристику для наиболее низкого диапазона массы ртути. В качестве минимально определяемой массы ртути в пробе принимают величину, равную удвоенной массе ртути, соответствующей нижней градуировочной точке, которая должна составлять не менее 3,3, а предпочтительнее 10 пределов обнаружения метода по II.6.2.1.

Примечание 1: Уровень, соответствующий 3,3 предела обнаружения (ср. с методом 301 US EPA) рассматривают как нижнюю границу количественного определения, т.е. как минимальную массу ртути, которая может быть измерена с приемлемой точностью (относительная расширенная неопределённость 30 % для уровня значимости 0,99). Допустим, имеется набор градуировочных точек 5 нг, 10 нг, 20 нг, 50 нг, 100 нг, 200 нг. Руководствуясь критерием удвоенной массы ртути, соответствующей нижней градуировочной точке, в качестве минимально определяемой массы ртути в пробе следует выбрать 10 нг.

Примечание 2: Если по каким-либо причинам наблюдается относительно высокое содержание ртути в холостой пробе (скажем, 3 нг в приведенном выше примере), например, в случае низкого качества материала сорбента, то проведённая оценка массы ртути в пробе на уровне 10 нг может быть недостаточной для того, чтобы результаты измерений удовлетворяли другим критериям оценки качества измерений. В этом случае для оценки минимально определяемой массы ртути в пробе должна быть использована следующая градуировочная точка (например, 20 нг).

II.6.2.3 Контроль правильности результатов измерений

Перед началом работ с экспонированными сорбционными трубками лаборатория должна продемонстрировать свою способность количественно извлекать с

выбранного типа сорбента и определять формы ртути (Hg^0 и Hg^{+2}) путем проведения контроля правильности результатов измерений с использованием сорбционных трубок, на которые нанесено известное количество ртути в соответствующей форме (Hg^0 и Hg^{+2}). Контроль проводят, по крайней мере, на двух уровнях содержания ртути, близкими к нижней и верхней границам диапазона содержаний в реальных пробах, с которыми обычно работает лаборатория. В качестве нижней границы можно использовать наименьшую массу ртути, определенную в соответствии с II.6.2.2. Устанавливая верхнюю границу, нужно убедиться, что она входит в диапазон установленной градуировочной характеристики.

При проведении контроля руководствуется следующими указаниями.

Анализируют контрольные секции трех сорбционных трубок с массой ртути на нижней границе выбранного диапазона и контрольные секции трех сорбционных трубок - на верхней. Иными словами, на каждом уровне проводят по три параллельных измерения.

Примечание. Настоятельно рекомендуется использовать коммерчески доступные сорбционные трубки с контрольной секцией. В противном случае следует нанести определенное количество ртути на сорбционный материал трубки при помощи генератора паров ртути, газовых смесей (в баллонах) или аттестованных стандартных образцов состава растворов ртути.

Усредненное значение выхода ртути для трех трубок на каждом уровне должно составлять от 90 % до 110 %. Контрольную процедуру для Hg^0 и Hg^{+2} проводят независимо.

II.6.2.4 Определение целевого объема пробы

Под целевым объемом пробы понимают оценку объема дымового газа, который требуется отобрать, чтобы обеспечить получение надёжных результатов (масса ртути в пробах попадает в диапазон установленной градуировочной характеристики и находится между нижней и верхней границами, для которых выполнен контроль правильности результатов измерений). Целевой объем пробы также может быть определён путём проведения пробного отбора проб перед началом рабочих испытаний.

Пример: При минимальной массе ртути 20 нг и оцениваемой на уровне 1 мкг/м³ массовой концентрации ртути в дымовом газе рассчитанное значение целевого объёма составляет 20 литров:

$$\text{Целевой объём пробы} = \frac{20 \text{ нг}}{1 \text{ мкг} / \text{м}^3} = 0,02 \text{ м}^3 = 20 \text{ л.} \quad (8)$$

II.6.2.5 Определение времени отбора проб

Время отбора пробы является функцией минимально определяемой массы ртути (см. II.6.2.2), целевого объёма пробы (см. II.6.2.4) и номинальной скорости отбора установленной для пробоотборного устройства. Минимальное время отбора в случае проведения испытаний с целью охарактеризовать источник выбросов составляет 1 ч. Минимальное время отбора пробы может быть рассчитано по аналогии с приведенным ниже примером.

Пример: При величине целевого объёма 20 л (см. II.6.2.4) время, необходимое для отбора 20 л при расходе газа 0,4 л/мин, составляет

$$\text{Время отбора} = \frac{20 \text{ л}}{0,4 \text{ л / мин}} = 50 \text{ мин.} \quad (9)$$

II.6.2.6 Оценка точности измерений реальных проб (Field Recovery Test)

Оценка точности измерений реальных проб состоит в проверке качества выполнения всей аналитической процедуры, включая отбор проб и анализ экспонированных сорбционных трубок. Для выполнения этой процедуры необходима оценка массовой концентрации ртути в дымовом газе в момент проведения испытаний.

II.6.2.6.1. Расчет уровня добавки

Уровень добавки ртути при проведении теста рассчитывают с использованием оценки массовой концентрации ртути в дымовом газе, целевого объёма пробы и планируемого времени отбора. Сначала определяют ожидаемую массу ртути при отборе пробы. Добавка должна составлять от 50 % до 150 % от ожидаемой массы.

Пример: Для предполагаемой концентрации ртути в трубе 5 мкг/м³ (нг/л), скорости отбора 0,40 л/мин и времени отбора 1 ч ожидаемая масса ртути составляет

$$\text{Ожидаемая масса Hg} = 0,4 (\text{л / мин}) * 60 (\text{мин}) * 5 (\text{нг / л}) = 120 \text{ нг.} \quad (10)$$

Приемлемой будет величина добавки от 60 до 180 нг. Вносят указанную массу ртути на первую секцию сорбционной трубки.

II.6.2.6.2. Проведение теста

Подготавливают два идентичных пробоотборных устройства. В один из них устанавливают обычные сорбционные трубки, а в другой две трубки с известной массой нанесённой ртути (добавкой).

Производят одновременный отбор пробы дымового газа с использованием обоих пробоотборных устройств в соответствии с II.7. Общий объём отобранной пробы должен быть в пределах ± 20 % от целевого объёма при отборе рабочих проб. Анализируют обе пары экспонированных трубок. Определяют коэффициент извлечения добавки (см. II.8.6). Повторяют эту процедуру три раза, т.е. в результате должны быть получены результаты для шести сорбционных трубок с добавкой и шести сорбционных трубок без неё. В отчёте приводят индивидуальные значения коэффициента извлечения R для каждой добавки и их среднее значение, которое должно составлять от 85 % до 115%.

II.7 АНАЛИЗ РАБОЧИХ ПРОБ

II.7.1 Отбор проб и обращение с ними

Отбор проб описан в ЧАСТИ I настоящего документа.

Во избежание загрязнения проб следует обратить особое внимание на чистоту при обращении с сорбционными трубками при транспортировании, подготовке к отбору, отборе проб и лабораторном анализе. Подготовка и измерение холостых проб

(например, проверка используемых реактивов, сорбента и т.д.) позволяет удостовериться в отсутствии источника загрязнения ртутью.

II.7.2 Подготовка проб

ВНИМАНИЕ! При работе с сорбционными трубками используйте защитные перчатки!

Для анализа объединяют все материалы, относящиеся к определенной секции. Вспомогательные материалы, расположенные перед сорбционным материалом секции по направлению потока газа, следует анализировать совместно с сорбентом из данной секции.

При помощи стеклореза с алмазным диском или аналогичного ручного инструмента наносят надрез на поверхности стеклянной сорбционной трубки выше уровня первой перегородки (рисунок II-5-1), разламывают трубку по линии надреза (рисунок II-5-2) и удаляют перегородку (рисунок II-5-3).



Рисунок II-5-1



Рисунок II-5-2

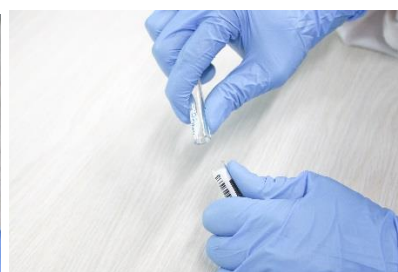


Рисунок II-5-3

Рисунок II-5: Вскрытие сорбционной трубки

Осторожно пинцетом вынимают стекловолоконную перегородку (рисунок II-6-1) и высыпают сорбционный материал на чистый лист бумаги (рисунок II-6-2).



Рисунок II-6-1



Рисунок II-6-2

Рисунок II-6: Извлечение содержимого сорбционной трубки

Плотно заворачивают извлечённую стекловату в небольшой лист алюминиевой фольги (рисунок II-7-1) так, чтобы вата полностью находилась внутри (рисунок II-7-2).



Рисунок II-7-1



Рисунок II-7-2

Рисунок II-7: Заворачивание извлеченного стекловолокна

Описанные выше операции (рисунки II-6 и II-7) выполняют для каждой из секций сорбционной трубки и далее анализируют их по отдельности. Количественно переносят весь сорбент из каждой секции сорбционной трубки в отдельный кварцевый дозатор. Межсекционную перегородку из стекловолокна, расположенную перед секцией, помещают в дозатор вместе с сорбентом из этой секции. Во избежание потерь частиц сорбента помещают ещё один лист бумаги под дозатор (рисунок II-8).



Рисунок II-8: Перенос сорбента в кварцевый дозатор проб

II.7.3 Анализ проб

Вводят сведения о пробе (ее ID). Вводят дозатор с пробой в предварительно разогретую термическую камеру и регистрируют сигнал до момента его возвращения на базовую линию, но не менее 60 с. Если пик не появляется, то увеличивают время до 100 с. Интегрируют сигнал и используют его для вычисления массы ртути.

Вынимают дозатор из термической камеры. Удаляют остатки проанализированной пробы и оставляют дозатор остывать при комнатной температуре до следующего измерения.

Для каждой стандартной двухсекционной сорбционной трубки для последующих расчётов должны быть получены два значения:

- масса ртути в секции 1 (Аналитическая секция);
- масса ртути в секции 2 (Секция проскока).

Для каждой трехсекционной сорбционной трубки для последующих расчётов должны быть получены три значения:

- масса ртути в секции 1 (Аналитическая секция);
- масса ртути в секции 2 (Секция проскока);
- масса ртути в секции 3 (Контрольная секция с известной массой ртути ртути).

Для каждой четырехсекционной сорбционной трубки предназначенной для раздельного определения форм ртути должны быть получены четыре значения:

- масса окисленной ртути (Hg^{+2}) в секции 1 (Аналитическая секция окисленной ртути);
- масса ионной ртути (Hg^{+2}) в секции 2 (Секция проскока окисленной ртути);
- масса атомной ртути (Hg^0) в секции 3 (Аналитическая секция атомной ртути);
- масса атомной ртути (Hg^0) в секции 4 (Секция проскока атомной ртути).

Измеренное значение массы ртути в секции 1 каждой трубки должно находиться в пределах диапазона градуировки аналитической системы.

Следует иметь в виду, что результаты анализа пробы вне диапазона градуировки, не являются валидированными, что означает необходимость отбора новой пробы. Поэтому настоятельно рекомендуется провести градуировку аналитической системы в нескольких диапазонах (или в одном широком диапазоне, если это согласуется с возможностями анализатора) с тем, чтобы измеренные значения аналитического сигнала попадали бы внутрь диапазона градуировки. Аналитические системы высокого класса могут обладать дополнительной опцией - системой обратной связи (см. II.3.2), которая позволяет подстраивать чувствительность анализатора в зависимости от содержания ртути в пробы

Более того, масса ртути в секции 1 должна находиться внутри диапазона, в котором был проведен контроль правильности результатов измерений (см. II.6.2.3) для Hg^0 и Hg^{+2} . Если измеренное значение выходит за эти границы, допускается провести дополнительный контроль так, чтобы измеренное значение входило в установленный расширенный диапазон. Однако, для некоторых проб (например, при анализе секции 2 сорбционных трубок или при анализе секции 1 для проб, отобранных при концентрации ртути в дымовых газах менее $0,5 \text{ мкг/м}^3$) масса ртути настолько мала, что может оказаться невозможным поместить ее внутрь диапазона градуировки. Однако, не требуется проводить дополнительные измерения, если измеренное значение находится вблизи или меньше величины соответствующей нижней градуировочной точке (в случае измерения секции 2, а также если содержание ртути в дымовых газах менее $0,5 \text{ мкг/м}^3$). Поскольку надёжная оценка результатов измерений на столь низком уровне важна для полноты сведений об источнике

выбросов, то в этом случае для установления наименьшего достоверно определяемого значения массы ртути используют данные о пределе обнаружения (см. II.6.2.1). Если измеренное значение находится между пределом обнаружения и нижней точкой градуировки, следует провести дополнительное измерение дополнительного градуировочного образца и использовать отклик анализатора для нахождения массы ртути путем вычисления градуировочного коэффициента (отношение площади пика к массе ртути) для градуировочного образца и оценки массы ртути в рабочей пробе на основе значения аналитического сигнала для нее и градуировочного коэффициента.

Пример: При анализе некоторой пробы измеренная величина массы оказалась большей, чем предел обнаружения метода, но менее нижней градуировочной точки, например 10 нг. Был установлен предел обнаружения метода, равный 1,3 нг ртути. При анализе градуировочного образца содержащего 5 нг ртути, был получен аналитический сигнал (площадь пика) равный 6170 ед., что соответствует фактору отклика 1,234 ед./нг. Аналитический сигнал, полученный при измерении пробы, составил 4840 ед. Отношение этой величины к фактору отклика даёт величину 3,9 нг, которая и является оценкой массы ртути в пробе.

II.7.4 Анализ холостых проб

Анализ холостых проб не является обязательным, но настоятельно рекомендуется для выявления отсутствия или контроля приемлемости уровня загрязнения ртутью используемых материалов.

Рекомендуется время от времени проводить анализ неэкспонированных сорбционных трубок (например, при использовании новой партии или замене поставщика сорбционных трубок, либо в случае неудовлетворительных или сомнительных результатов измерений).

Результаты измерений холостых должны приниматься во внимание при измерениях низких содержаний ртути и при оценке их потенциального влияния на величину измеряемого проскока (секция 2). Тем не менее, коррекция результатов с учётом холостых проб запрещена.

II.8 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

II.8.1 Расчет выхода добавки (контроль правильности измерений)

Рассчитывают выход добавки of Hg^0 and Hg^{+2} по формуле (11)

$$R = \frac{m_{\text{recovered}}}{m_{\text{spiked}}} \cdot 100. \quad (11)$$

II.8.2 Вычисление проскока

Рассчитывают проскок ртути во вторую секцию сорбционной трубки по формуле (12)

$$B = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100. \quad (12)$$

II.8.3 Вычисление массовой концентрации ртути в пробе

Рассчитывают концентрацию ртути в пробе, измеренную при помощи сорбционной трубки "а" (первая трубка в комплекте парных трубок) по формуле (13)

$$C_a = \frac{m_1 + m_2}{V_t} \cdot 100. \quad (13)$$

Для сорбционной трубки "b" (вторая трубка в комплекте парных трубок), в уравнении (13) заменяют "C_a" with "C_b". В протоколе сообщают среднее значение, т.е.

$$\frac{1}{2} (C_a + C_b).$$

Примечание. В формулах (1) - (7) C_a (C_b) обозначены как [Hg].

II.8.4 Учет влажности

При необходимости выражения результатов с учетом влажности газа используют уравнения (3) - (5).

II.8.5 Расчет расхождения между парными сорбционными трубками

Вычисляют относительное расхождение (RD) между значениями массовой концентрации ртути, измеренными при помощи парных трубок, по формуле (14)

$$RD = \frac{|C_a - C_b|}{C_a + C_b} \cdot 100. \quad (14)$$

II.8.6 Вычисление измеренной концентрации добавки ртути

Вычисляют измеренную концентрацию добавки ртути по формуле (15)

$$C_{rec} = \frac{m_s}{V_s} - \frac{m_u}{V_u}. \quad (15)$$

Затем вычисляют выход добавки, R, по формуле (16)

$$R = \frac{C_{rec} \cdot V_s}{m_{spiked}} \cdot 100. \quad (16)$$

II.9 ОБЕСПЕЧЕНИЕ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

В таблице II-3 приведены критерии, применяющиеся при проведении процедур обеспечения и контроля качества измерений при анализе отобранных на сорбционные трубки проб. Критерии для отбора проб приведены в ЧАСТИ I (раздел I.7).

Таблица II-3: Рекомендуемые градуировочные растворы для систем мониторинга с использованием сорбционных трубок

Метод проверки (контроля)	Критерии приемлемости	Периодичность контроля	Корректирующие действия
Контроль правильности результатов измерений	Усредненное значение выхода для Hg^0 и Hg^{+2} между 90% и 110% на обоих концентрационных уровнях	Перед началом использования нового сорбента	Реальные пробы не анализируют, пока результаты теста не будут приемлемыми
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	Коэффициент корреляции r^2 не менее 0,99 и относительное отклонение в каждой точке не более 10% от референтного значения	После проведения градуировки системы	Заново проводят градуировку системы
Контроль стабильности градуировочной характеристики	Относительное отклонение в образце для контроля не более $\pm 10\%$ от референтного значения	В день анализа перед измерением проб и перед началом анализа новой серии проб и после анализа каждые 10 проб	Заново проводят градуировку системы и проверку приемлемости градуировочной характеристики
Контроль проскока ртути (измерение секции 2)	Масса ртути в секции 2 не более 10% от массы ртути в секции 1, при содержании ртути в пробе более 1 мкг/м^3 Масса ртути в секции 2 не более 20% от массы ртути в секции 1, при содержании ртути в пробе не более 1 мкг/м^3	Для каждой пробы	Результаты измерения данной пробы и параллельной ей пробы аннулируются

Метод проверки (контроля)	Критерии приемлемости	Периодичность контроля	Корректирующие действия
Контроль повторяемости	Относительное отклонение массы ртути не более 10% при содержании ртути в пробе более 1 мкг/м ³ Относительное отклонение массы ртути не более 20% при содержании ртути в пробе не более 1 мкг/м ³	Для каждого отбора	Результаты измерения данной пробы аннулируются
Анализ проб	Масса ртути находится в пределах диапазона градуировочной характеристики	Для каждой пробы	Результаты измерения данной пробы аннулируются
Анализ проб	Масса ртути между нижней и верхней границами, определенными при контроле правильности измерений	Для каждой пробы	Изменяют границы контроля правильности. Результаты измерения данной пробы аннулируются
Оценка точности измерений реальных проб	Среднее значение выхода Hg ⁰ от 85% до 115%	Один раз за цикл отбора проб	Результаты отбора проб не действительны без успешного теста

II.10 УКАЗАНИЕ ПО ВАЛИДАЦИИ МЕТОДА

Валидация метода в лаборатории и поддержание качества результатов анализа являются сферой ответственности пользователя.

Для внедрения метода используют результаты измерений, полученные при проведении первоначальных контрольных процедур в лаборатории в сочетании с результатами повседневных контрольных процедур. Процедуры, изложенные в II.6.2.1 - II.6.2.6, считаются основной частью первоначальных контрольных процедур. Они должны быть объединены с процедурами валидации и контрольными процедурами при отборе проб (см. Часть 1, раздел I.7).

Следует ежедневно осуществлять контрольные процедуры (см. II.9) для подтверждения способности выполнять рутинный анализ проб. Большое значение имеет также участие в межлабораторных испытаниях и программах проверки квалификации.

II.11 МЕРЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Все испытания должны проводиться только специально обученным персоналом. Ртуть и соединения ртути являются высокотоксичными веществами. Особую осторожность следует соблюдать при работе с растворами, которые содержат или могут содержать ртуть. Настоящий документ не ставит своей целью дать указания по всем проблемам безопасности, связанными с его использованием. Пользователь обязан соблюдать необходимые и адекватные меры безопасности и защиты здоровья персонала и обеспечить их соответствие требованиям национального законодательства.

Должны быть разработаны процедуры и методы для снижения риска химического воздействия и правильной утилизации отходов, образующихся при реализации метода в конкретной лаборатории. Персонал должен использовать защитную одежду в соответствии с правилами техники безопасности, действующими в лаборатории.

Отходы должны быть утилизированы в соответствии с правилами обращения с опасными отходами, действующими в лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Протокол регистрации параметров отбора проб



ПРОТОКОЛ РЕГИСТРАЦИИ ДАННЫХ ПРИ ОТБОРЕ ПРОБ ДЛЯ МЕТОДА 30B US EPA

Предприятие		Номера сорбционных трубок		Номер отбора			
Адрес предприятия - город/штат				Дата		Исполнитель	
Точка отбора проб				Время Начала/конца отбора проб			
Р _b (дюймы Hg)	Газовый счетчик		Проверка на герметичность				
	Зав. номер	γ	Начальные		Конечные		
			дюймы Hg	л/мин	дюймы Hg	л/мин	
Время (мин)	Объем газа (литры)		Расход по ротаметру (л/мин)	Темп. у счетчика (°C)	Темп. зонда (°C)	Темп. в газооде (°C)	Темп. системы удаления влаги (°C)
0/Начало							
5							
10							
15							
20							
25							
30							
35							
40							
45							
50							
55							
60/Конец			Среднее	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт передачи проб в лабораторию



АКТ ПЕРЕДАЧИ ПРОБ

Номер проекта	
Местонахождение	
Место отбора	
Номер проекта	
Лаборатория	
Почтовый адрес лаборатории	

Идентификатор пробы	Матрица пробы	Требуемые анализы

Примечания:

Пожалуйста, подготовьте пробы к отправке в другую лабораторию. Информировать об окончании работ.

Сдал:		Сдал:	
Дата/Время:		Дата/Время:	
Принял:		Принял:	
Дата/Время:		Дата/Время:	

ПРИЛОЖЕНИЕ С

Приготовление градуировочных и вспомогательных растворов



С.1 Общие положения

Градуировочные растворы ртути готовят из сертифицированного стандартного образца состава раствора ионов ртути в воде, прослеживаемого к национальным и международным эталонам.

При приготовлении градуировочных растворов из стандартного образца и для нанесения их на сорбент могут потребоваться дополнительное оборудование и материалы, такие как мерные колбы, пипетки, микродозаторы, диспенсеры, весы и прочие, а также химические реактивы.

Следует использовать реактивы, предназначенные для химического анализа (analytical grade), по возможности, предназначенные для определения следовых количеств ртути. Перед заказом рекомендуется получить необходимые консультации у поставщика.

Если не оговорено особо, при используется вода для лабораторного анализа, соответствующая требованиям международного стандарта ISO 3696 (категория 1). Рекомендуется на регулярной основе контролировать содержание ртути в используемой воде.

С.2 Подготовка лабораторной посуды

Всю посуду моют горячей водой, затем горячим раствором азотной кислоты по С.3.2 или хромовой смесью по С.3.1. Сильно загрязненную посуду выдерживают в хромовой смеси в течение 12 - 24 ч. После этого посуду тщательно промывают дистиллированной водой.

С.3 Приготовление вспомогательных растворов

С.3.1 Хромовая смесь

Осторожно растворяют 10 г бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$, ч.) в 100 мл концентрированной серной кислоты. Допускается небольшое количество нерастворившегося бихромата калия. Хромовую смесь хранят в сосуде из темного стекла.

С.3.2 Раствор азотной кислоты (1:1)

К 50 мл воды осторожно при перемешивании добавляют 50 мл концентрированной азотной кислоты ($d=1.37$ г/мл).

С.3.3 Раствор разбавления

В мерную колбу вместимостью 1000 мл помещают 500 - 600 мл дистиллированной воды, вносят 200 мг бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$, х.ч.) и перемешивают до полного растворения. Затем осторожно приливают, тщательно перемешивая, 50 мл концентрированной азотной кислоты ($d=1,37$ г/мл). После остывания смесь доводят водой до метки.

Срок хранения в темном месте - 3 месяца.

Перед использованием проверяют чистоту раствора разбавления в соответствии с инструкциями изготовителя аналитической системы.

С.4 Приготовление растворов ртути

С.4.1 Запасный раствор ртути $C(\text{Hg})=100$ мг/л (номинальная концентрация)

В мерную колбу вместимостью 10 мл помещают 3-5 мл раствора разбавления (С.3.3). Затем вносят 1,0 мл стандартного образца состава раствора ионов ртути ($C(\text{Hg})=1,0$ г/л). Содержимое колбы доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Приписанное значение массовой концентрации ртути вычисляют по формуле:

$$C_{\text{ref}} = C_{\text{Cer}} \cdot \frac{V_A}{V_K}, \quad (\text{С.1})$$

где C_{ref} – приписанное (референтное) значение массовой концентрации ртути в растворе, мг/л;

C_{Cer} – аттестованное значение массовой концентрации ртути в стандартном образце состава раствора ртути (по паспорту), мг/л;

V_A – объем аликвоты, мл;

V_K – объем мерной колбы, мл.

Срок хранения в холодильнике при температуре от 2°C до 8 °C - 6 месяцев.

С.4.2 Запасный раствор ртути $C(\text{Hg})=10,0$ мг/л (номинальная концентрация)

В мерную колбу вместимостью 200 мл помещают 30 мл раствора разбавления (С.3.3). Затем вносят 2,0 мл стандартного образца состава раствора ионов ртути ($C(\text{Hg})=1,0$ г/л). Содержимое колбы доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Приписанное значение массовой концентрации ртути вычисляют по формуле (С.1).

Срок хранения в холодильнике при температуре от 2°C до 8 °C - 6 месяцев.

С.4.3 Градуировочный раствор ртути $C(\text{Hg})=1000$ мкг/л

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 30 мл раствора разбавления (С.3.3). Затем вносят 5 мл запасного раствора ртути $C(\text{Hg})=10,0$ мг/л (С.4.2). Содержимое колбы доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Приписанное значение массовой концентрации ртути вычисляют по формуле:

$$C_{\text{ass}} = 1000 \cdot C_{\text{ini}} \cdot \frac{V_A}{V_K}, \quad (\text{С.2})$$

где C_{ini} – приписанное (референтное) значение массовой концентрации ртути в исходном растворе, мг/л;

C_{ass} – приписанное (референтное) значение массовой концентрации ртути в приготовленном растворе, мкг/л;

V_A – объем аликвоты, мл;

V_K – объем мерной колбы, мл.

Срок хранения в холодильнике при температуре от 2°C до 8 °C - 3 месяца.

С.4.4 Градуировочный раствор ртути $C(\text{Hg})=100$ мкг/л

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 30 мл раствора разбавления (С.3.3). Затем вносят 1 мл запасного раствора ртути $C(\text{Hg})=10,0$ мг/л (С.4.2). Содержимое

колбы доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Приписанное значение массовой концентрации ртути в приготовленном растворе вычисляют по формуле (С.2).

Срок хранения в холодильнике при температуре от 2°C до 8 °C - 3 месяца.

С.4.5 Градуировочный раствор ртути $C(Hg)=10$ мкг/л

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 30 мл раствора разбавления (С.3.3). Затем вносят 10 мл градуировочного раствора ртути $C(Hg)=100$ мкг/л (С.4.4). Содержимое колбы доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают.

Приписанное значение массовой концентрации ртути в приготовленном растворе вычисляют по формуле (С.2).

Срок хранения в холодильнике при температуре от 2°C до 8 °C - 1 месяц.

Примечание. При расчете приписанного значения по формуле (С.2) массовая концентрация ртути должна быть выражена в мг/л, т.е. 0.1 мг/л. Использование единицы мкг/л приведет к ошибочному результату.
