



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-202X

固定污染源烟气气态汞监测仪 校准规范

Calibration Specification for Gaseous Mercury Analyzer for Flue Gas Emitted
from Stationary Source

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

固定污染源烟气气态汞监测仪 校准规范

JJF XXX—XXXX

Calibration Specification for Gaseous Mercury Analyzer for Flue Gas Emitted
from Stationary Source

归口单位：全国生态环境监管专用计量测试技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

中国环境监测总站

参加起草单位：合肥琪锋光电科技有限公司

本规范委托全国生态环境监管专用计量测试技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

参加起草人：

目 录

引言.....	(I)
1 范围	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 术语	(1)
4 概述.....	(1)
5 计量特性.....	(3)
6 校准条件.....	(3)
6.1 环境条件.....	(3)
6.2 测量标准及配套设备.....	(3)
7 校准项目和校准方法.....	(4)
8 校准结果表达.....	(5)
9 复校时间间隔.....	(6)
附录 A	(7)
附录 B	(9)
附录 C	(10)
附录 D.....	(11)

引 言

本规范是针对固定污染源烟气中气态汞检测用监测仪制定的校准规范。本规范的编写以 JJF 1071《国家计量校准规范编写原则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》为基础和依据。

本规范为首次制定。

固定污染源烟气气态汞监测仪校准规范

1 范围

本规范适用于冷原子吸收光谱法、冷原子荧光光谱法、塞曼调制原子吸收光谱法等原理测量气态汞的监测仪的校准。

本规范中气态汞监测仪对气态元素汞的测量范围满足 $(1\sim 10)\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 548—2018 测汞仪检定规程

GB 15581-2016 烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 术语

3.1 气态元素汞 gaseous elemental mercury

气态元素汞是以单质形式(Hg^0)存在的气态汞。

4 概述

4.1 用途

气态汞监测仪主要用于气体中汞元素的监测。

4.2 工作原理

气态汞监测仪的测量原理主要分为冷原子吸收光谱法、冷原子荧光光谱法、塞曼调制原子吸收光谱法等。

冷原子吸收光谱法是基于样品中汞原子吸收低压汞灯发出的波长为 253.7 nm 的特征谱线，其吸光度在一定范围内符合朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律，由此定量测定样品中汞元素含量。

冷原子荧光光谱法是基于样品中基态汞原子被低压汞灯发出的波长为 253.7 nm 的特征谱线激发到高能态，当返回基态时辐射出荧光，在一定范围内，荧光强度与汞浓度呈线性关系，由此定量测定样品中汞元素含量。

塞曼调制原子吸收光谱法是基于原子吸收光谱的原理，背景校正采用塞曼效应技术。自然汞灯光源处于强磁场中，汞灯光源发射出的 253.7nm 的光分裂为偏振状态相互垂直的 σ 与 π 线偏振光。汞原子对 σ 线偏振光不吸收，对 π 线偏振光有着强烈的吸收，因而可以使用 σ 线偏振光作为背景光， π 线偏振光作为吸收光进行精确背景校正，实现汞元素的测量。

4.3 结构

冷原子吸收气态汞监测仪的组成主要由光源、吸收池、检测器和数据处理及显示单元等组成，仪器主要结构示意图见图 1。



图 1 冷原子吸收气态汞监测仪主要结构示意图

冷原子荧光气态汞监测仪的组成主要由光源、聚光系统、荧光池、检测器和数据处理及显示单元等组成，仪器主要结构示意图见图 2。

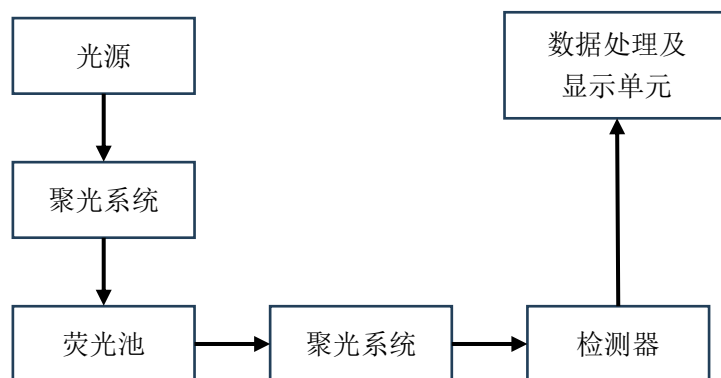


图 2 冷原子荧光气态汞监测仪主要结构示意图

塞曼调制原子吸收气态汞监测仪的组成主要由偏振光源、偏振调制器、样气池、检测器和数据处理及显示单元等组成，仪器主要结构示意图见图 3。

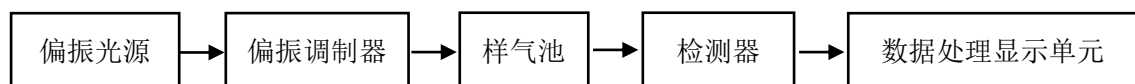


图 3 塞曼调制原子吸收气态汞监测仪主要结构示意图

5 计量特性

气态汞监测仪的计量性能要求见表 1。

表 1 气态汞监测仪的计量性能要求

校准项目	计量性能
仪器线性	相关系数 (r) : ≥ 0.995
重复性	$\leq 2\%$
示值误差	相对示值误差 $\pm 10\%$ 或绝对误差 $\pm 0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$

注: 以上各项指标不用于符合性判定, 仅作参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

环境温度: $(15\sim 35)^\circ\text{C}$;

相对湿度: $\leq 85\%$;

大气压: $(80\sim 106)\text{kPa}$;

供电电压: AC $(220\pm 22)\text{V}$, $(50\pm 1)\text{Hz}$ 。

6.2 测量标准及配套设备

6.2.1 元素汞标准气体或标准气体发生器:

元素汞标准气体可为气瓶装元素汞气体标准物质或由已溯源的标准气体发生器实时发生, 或者为经稀释装置稀释后得到的标准气体。气态元素汞质量浓度为 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $7.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$, 相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}\leq 4\%$ ($k=2$) (含稀释过程引入的不确定度)。

6.2.2 气体稀释装置

气体稀释装置用于稀释高浓度汞标准气体, 最大稀释误差不超过 $\pm 1.5\%$, 或流量的扩展不确定度 $U_{\text{rel}}\leq 1.5\%$ ($k=2$), 稀释装置管路所用材料应尽可能减少对汞的吸附, 宜采用特氟龙、处理过的不锈钢材质。

6.2.3 零点气体

零点气体可使用气态汞浓度 $\leq 2\text{ng}/\text{m}^3$ 的干燥空气、氮气等气体。

6.2.4 温度计

测量范围：（0~50）℃

最大允许误差：±0.2℃

6.2.5 气压计

最大允许误差：±2.5 hPa

7 校准项目和校准方法

7.1 仪器线性

按照仪器使用说明书的要求开机预热，保持正常工作状态，待仪器稳定后，向仪器通入测量范围（1~10）μg/m³的100%、75%、50%、25%、10%浓度点的元素汞标准气体，即分别为10 μg/m³、7.5 μg/m³、5 μg/m³、2.5 μg/m³、1 μg/m³。待示值稳定后读取每个测量点6个数据，取其均值作为示值。部分气态汞分析仪的示值以测量状况下的质量浓度表示，按照附录C公式C.1换算为标准状况下的质量浓度。以标准气体质量浓度及仪器示值按最小二乘法进行线性拟合。得到拟合方程及相关系数 r ，拟合的线性方程见公式（1）。

$$\bar{x} = a + bx_s \quad (1)$$

$\bar{x}$ ——6个示值的算数平均值，μg/m³；

a ——截距；

b ——斜率；

x_s ——元素汞标准气体质量浓度，μg/m³。

7.2 重复性

按照7.1的方法，对所选测量范围的中间浓度5 μg/m³进行测量，重复测量6次。按照公式（2）计算单个测得值的相对标准偏差作为仪器的重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

s_r ——每个测得值的相对标准偏差；

$\bar{x}$ ——6次测得值的算数平均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

x_i ——第*i*次测得值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

n ——测量次数。

7.3 示值误差

按照 7.1 中记录的数据，按照公式（3）计算气态汞监测仪的示值误差，按照公式（4）计算气态汞监测仪的相对示值误差。

$$\Delta = \bar{x} - x_s \quad (3)$$

$$\delta = \frac{\Delta}{x_s} \times 100\% \quad (4)$$

式中： Δ ——示值误差， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

δ ——相对示值误差；

$\bar{x}$ ——6个示值的平均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

x_s ——元素汞标准气体质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映。校准证书或报告至少包括以下信息：

- a) 标题，如“校准证书”或“校准报告”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室地址不同）；
- d) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 送校单位的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接受日期；

h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；

i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及编号；

j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；

k) 校准环境的描述；

l) 校准结果及其测量不确定度的说明；

m) 对校准规范的偏离的说明；

n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识，校准员、核验员的签名及校准日期；

o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；

p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书或报告的声明。

9 复校时间间隔

建议复校时间间隔一般不超过 1 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此，送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

原始记录推荐格式

校准日期： 年 月 日

原始记录编号		证书编号			
送校单位		型号/规格			
仪器名称		测量范围			
制造商		出厂编号			
环境条件	温度： °C 相对湿度： % 大气压： kPa				
	地点：				
校准使用的主要校准设备：					
名称	测量范围	编号	不确定度或准确度等级 或最大允许误差	证书编号	有效期至
校准员			核验员		
依据的技术文件：					

1. 仪器线性及误差（测量范围： $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ~ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ）

序号	标准气体 浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	示值 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$							示值 误差 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	示值误差相对 扩展不确定度 ($k=2$)	相对 示值 误差 %
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	平均值			
1											
2											
3											
4											
5											
最小二乘拟合线性方程											
相关系数											

2. 测量重复性

序号	标准气体 浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	测量结果 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$						平均值 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	相对标准偏差 %
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6		

附录 B

校准证书（内页）推荐格式

1. 仪器线性及误差

标准气体浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	测量结果 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	示值误差 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	示值误差相对 扩展不确定度 ($k=2$)	相对示值误差 %
线性方程				
相关系数				

2. 重复性

标准气体浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	测量结果平均值 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	相对标准偏差 %

附录 C

标况下气态汞质量浓度的换算

部分气态汞监测仪的示值是以实际测量状况的质量浓度表示，其换算为标况下的质量浓度可根据公式 C.1。

$$x_0 = x \times \frac{T_m + 273.15}{T_0 + 273.15} \times \frac{P_0}{p_m} \quad (\text{C.1})$$

其中，

x_0 为标准气体输出时标况下的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

x 为气态汞监测仪的示值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

T_0 为标准气体输出用质量流量计校准时标况下的温度， 0°C 或 20°C ；

T_m 为气态汞监测仪进样时采集的温度， $^\circ\text{C}$ ；

P_0 为标准气体输出用质量流量计校准时标况下的压力， 101325 Pa ；

P_m 为气态汞监测仪进样时采集的压力， Pa 。

附录 D

气态汞监测仪示值误差不确定度评定示例

D.1 概述

D.1.1 测量标准：可选气态元素汞标准气体发生器（内含元素汞有证国家标准物质，扩展不确定度 $\leq 3\%$ ， $k=2$ ）或经过溯源的元素汞标准气体发生器，该标准气体发生器可直接发生或进一步经气体稀释装置稀释得到 $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $7.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的气态元素汞标准气体。

D.1.2 被校仪器：气态汞监测仪

D.1.3 测量方法：按照仪器使用说明书的要求开机预热，保持正常工作状态，待仪器稳定后，向仪器通入 $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $7.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的来自 D1.1 的气态元素汞标准气体。待示值稳定后读取每个测量点 6 个数据，取其均值作为示值。

D.2 测量模型

$$\Delta = \bar{x} - x_s \quad (\text{D.1})$$

$$\delta = \frac{\Delta}{x_s} \times 100\% \quad (\text{D.2})$$

式中： Δ ——示值误差， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

δ ——相对示值误差；

$\bar{x}$ ——6 个示值的平均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

x_s ——元素汞标准气体质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

D.3 标准不确定度来源

D.3.1 测量标准引入的不确定度

D.3.2 测量重复性引入的不确定度。人员操作、环境条件的影响和被校仪器的变动性影响体现在测量重复性中。

D.4 各输入量的标准不确定度评定（以 $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 测量点为例）D.4.1 测量标准即标准气体量值及稀释过程引入的标准不确定度分量 $u(x_s)$

气态元素汞标准气体发生器发生的元素汞量值为 $140\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，相对扩展不确定度 3% （ $k=2$ ），则相对标准不确定度为 1.5% 。气体稀释装置使用了两个质量流量计（ $33\ \text{mL}/\text{min}$ 用于控制被稀释标准气体， $1000\ \text{mL}/\text{min}$ 用于控制稀释气体），其

流量的相对扩展不确定度均为 1.5% ($k=2$)，则其相对标准不确定度为 0.75%。气体稀释装置稀释引入的相对标准不确定度为 0.985%。

稀释至 $10.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时的相对标准不确定度为：

$$\sqrt{1.5\%^2 + 0.985\%^2} = 1.79\%$$

则 $10.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时的标准不确定度为： $10.0 \times 1.79\% = 0.179\mu\text{g}/\text{m}^3$

即测量标准在 $10.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时引入的标准不确定度为 $0.179\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

D.4.2 测量重复性引入的标准不确定度分量 $u(\bar{x})$

按照 D.1.3 中的方法在记录的 $10.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 仪器示值及其数据统计见表 D.1，测量重复性的标准不确定度以单次测量值的实验标准偏差记，则由测量重复性引入的标准不确定度为 $0.022\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

表 D.1 示值及其标准偏差

标准值 x_s	示值						平均值 $\bar{x}$	实验标准偏差 s
	x_1	x_1	x_1	x_1	x_1	x_1		
10.0	9.96	9.92	9.93	9.96	9.98	9.95	9.950	0.0219

D.5 合成标准不确定度 $u(\Delta)$

标准不确定度分量汇总表见表 D.2。

表 D.2 标准不确定度分量汇总表

标准不确定度分量	标准不确定度来源	标准不确定度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
$u(x_s)$	测量标准即标准气体量值及稀释过程引入	0.179
$u(\bar{x})$	测量重复性引入	0.0219

合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta) = \sqrt{u(x_s)^2 + u(\bar{x})^2}$$

$$\text{即 } u_c(\Delta) = \sqrt{0.179^2 + 0.0219^2} = 0.20\mu\text{g}/\text{m}^3$$

D.6 扩展不确定度 $U(\Delta)$

10.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 校准点示值误差的扩展不确定度，直接取包含因子 $k=2$ ，其对应的包含概率约为 95%，根据：

$$U = ku_c$$

可计算得到其扩展不确定度： $U(\Delta) = 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $k=2$ 。