

固定污染源烟气 气态汞监测仪 校准规范编制说明

规范编制组

2025年7月

固定污染源烟气 气态汞监测仪

校准规范编制说明

一、 任务来源

2024 年，国家市场监督管理总局办公厅下发《2024 年国家计量技术规范制订、修订及宣贯计划》（市监计量发〔2024〕40 号），受全国生态环境监管专用计量测试技术委员会的委托，由中国计量科学研究院、中国环境监测总站、合肥琪锋光电科技有限公司承担《固定污染源烟气 气态汞监测仪校准规范》的编制工作。

二、 规范制定的目的和意义

本规范编制的目的是为气态汞监测仪的校准提供依据。汞是剧毒重金属之一，极易通过生物链堆积对人体神经产生毒害作用，且损伤不可逆。为减少汞对环境和人类健康造成的危害，联合国环境规划署于 2013 年通过具有全球法律约束力的汞文书—《水俣公约》，我国是《关于汞的水俣公约》的缔约方之一。气态元素汞作为履约评价指标，其浓度监测数据准确可比至关重要。

我国国内也发布了多项工业大气污染物排放标准并对现有与新建企业大气污染物排放限值做了规定，包含汞的排放限值。2011 年发布的《火电厂大气污染物排放标准》（GB 13223-2011）中规定燃煤锅炉汞及其化合物排放限值为 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。2013 年发布的《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915-2013）规定水泥制造中水泥窑及窑尾余热利用系统汞及其化合物排放限值为 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。2014 年发布的《锅炉大气污染物排放标准》（GB 13271-2014）中规定锅炉的汞及其化合物排放限值为 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。2014 年发布的《锡、锑、汞工业污染物排放标准》（GB 30770-2014）中规定生产类别为锡冶炼、锑冶炼、汞冶炼、烟气制酸企业的汞及其化合物排放限值为 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，企业边界大气污染物汞及其化合物限值为 $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。2014 年发布的《生活垃圾焚烧污染控制标准》（GB 18485-2014）中规定其焚烧炉排放烟气中汞及其化合物的限值为 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。2016 年发布的《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》（GB 15581-2016）中规定乙炔法聚氯乙烯企业汞及其化合物排放限值为 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，企业边界大气污染物汞及其化合物最高浓

度限值为 $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。2015 年发布的上海市地方标准《工业炉窑大气污染物排放标准》(DB31/960-2014) 中规定汞及其化合物的排放限值为 $8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。2019 年发布的山东省地方标准《工业炉窑大气污染物排放标准》(DB 37/2375-2019) 中规定汞及其化合物的排放限值为 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。从这些国家标准及地方标准中可见, 随着新标准的发布气态汞的排放限值有下降的趋势, 基本保持在 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下, 同时随着燃煤电厂废气治理工艺的优化, 如脱硫、脱硝、及除尘过程中均可以去除汞, 使得燃煤发电厂的烟气汞浓度远低于排放限值。因此 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 及其以下含量气态汞的测量凸显重要。

尽管国内燃煤电厂、金属冶炼、水泥生产等多个行业对气态汞的排放监测有较多需求, 然而气态汞监测仪的种类较多且性能有差异。目前国内还未建立气态汞监测仪的校准规范, 量值传递的路径不畅通。本规范的编写实施可为多种型号的气态汞监测仪的校准提供计量保证, 规范监测仪的校准, 支撑固定污染源烟气中气态汞测量结果数据质量的提升, 对促进气态汞测量量值统一具有重要意义。

三、 编制原则和依据

1、规范结构

本规范是针对固定污染源烟气气态汞监测仪制定的实验室计量校准规范。本规范的编写以 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写原则》、JJF1001-2011《通用计量术语及定义》和 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》为基础和依据。

本规范的组成为范围、引用文件、概述、计量特性、校准条件、校准项目及校准方法、校准结果表达、复校时间间隔等。

2、计量特性的确定原则

本规范基于固定污染源烟气气态汞监测仪常见的校准需求, 制定的校准项目包括气态汞监测仪测量数据的仪器线性、重复性、示值误差。

主要计量特性项目及技术指标的确定主要参考了国内外现有《测汞仪检定规程》(JJG 548-2018)、《环境空气在线监测气体分析仪校准规范》(JJF 1907-2021)《METHOD 30A - DETERMINATION OF TOTAL VAPOR PHASE MERCURY EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES (INSTRUMENTAL ANALYZER PROCEDURE)》等技术要求、校准规范、技术文件等, 并结合现场试验数据,

综合考虑现有体系一致性及可操作性。

3、计量器具的选择

校准中主要依据元素汞标准气体完成实验室校准。元素汞标准气体可为气瓶装元素汞气体标准物质或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。其它设备还包括零点气体、温度计、气压计。

4、国内外相关标准研究

关于固定污染源汞的排放,有多项国标规定汞及其化合物的排放限值,如《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223-2011)、《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB 30770-2014)、《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》(GB 15581-2016)等,汞及其化合物的排放限值从 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 不等。有个别地方标准规定汞及其化合物的排放限值低于 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

对于气态汞的测量方法有几项环境标准,如《固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法(暂行)》(HJ 543-2009)、《固定污染源废气 气态汞的测定 活性炭吸附/热裂解原子吸收分光光度法》(HJ 917-2017)、《环境空气 气态汞的测定 金膜富集/冷原子吸收分光光度法》(HJ 910-2017),标准对采样、仪器校准、质量控制、方法操作等方面进行了规定。分析仪采用了液体含汞试剂校准或用液体试剂制备元素汞并用气体载带的校准方式。

关于汞分析仪计量性能的技术规程有《测汞仪检定规程》(JJG 548-2018),该规程使用于的定液体样品中汞含量冷原子吸收及冷原子荧光测汞仪的检定,设置计量性能的项目有线性误差、检出限、重复性。

美国较早出台了对于气态汞监测仪的计量性能方法或法案。《METHOD 30A - DETERMINATION OF TOTAL VAPOR PHASE MERCURY EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES (INSTRUMENTAL ANALYZER PROCEDURE)》中详细阐述了固定污染源气态总汞仪器分析方法操作程序,特别适用于燃煤电厂使用的汞排放连续监测系统及吸附阱监测系统的监测数据质量控制。提出测量系统校准误差要小于等于中、底、高三个浓度段各自校准跨度的 5.0%或系统响应值与参考值的差值小于 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

四、 工作过程

2024 年,国家市场监督管理总局办公厅下发《2024 年国家计量技术规范制

订、修订及宣贯计划》（市监计量发（2024）40 号），根据文件要求，成立编制组，开展规范编制工作。

根据全国生态环境监管专用计量测试技术委员会秘书处开题论证会通知，编制组于 2024 年 8 月 15 日召开了项目开题论证会，项目负责人汇报了项目校准规范的计量溯源性、计量性能、技术路线、适用范围、后续工作安排等内容，后经专家组质询讨论，认为技术规范框架内容合理，计量溯源性清晰，技术路线可行，一致同意通过开题论证，并提出如下建议：明确校准设备和配套设备、根据校准过程及实验数据评定示值误差设定值、补充校准结果的不确定度评定、考虑浓度单位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 中体积与温度的关系等。根据委员会秘书处项目调度会通知，编制组在现场试验基础上，于 2025 年 7 月 20 日向主审专家提交了规范初稿，进而根据专家意见，编制组对规范进行了修改，形成征求意见稿。

五、 规范制定的主要内容和说明

1、规范编制技术路线

为完成规范技术指标的确定，编制组确定技术路线为：（1）对市场上的气态汞监测仪种类及使用情况进行调研，为校准项目的确定提供依据；（2）基于调研数据形成校准项目的测试技术方案；（3）基于技术方案开展气态汞监测仪校准测试，记录工作中气态汞监测仪的校准项目及计量特性进一步完善校准实验方案；（4）基于以上工作进行规范编制；（5）充分征求意见和讨论，并根据反馈修改完善。

2、试验开展情况

市场调研目前国内外常见的可用于固定污染源烟气汞监测仪的生产厂家有 Tekran、Nippon Instruments Corporation、雪迪龙、聚光科技、合肥琪锋光电科技等公司。实验选择了雪迪龙、聚光科技、合肥琪锋光电科技、Tekran 公司的设备各一台开展了实验，仪器原理包括了冷原子吸收光谱法、冷原子荧光光谱法、塞曼调制原子吸收光谱法。

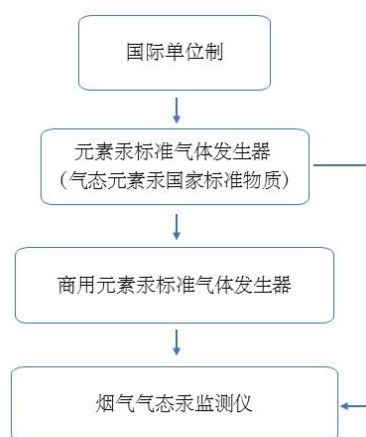


图 1 气态汞溯源链

结合国内外调研情况，气态汞的量值传递链可按照图 1 所示，量值由国际单位制基本单位传递至气态汞的国家有证标准物质，该标准物质可为气瓶装标准物质，或者是与气态元素汞标准发生器相结合，该标准物质的量值可进一步用于校准商用的气态元素汞标准发生器，标准发生器形成了有效溯源，进而两个等级的标准发生器可用于对烟气气态汞监测仪进行校准。

本规范实验中使用了依据扩散原理制备的元素汞标准气体发生器、该发生器中元素汞的量值由称量定值，并经过 ID-ICPMS 进行量值验证，结果显示气态元素汞发生器发生的元素汞标准气体具有较高的准确性。证明元素汞标准气体发生器可用于量值传递、校准溯源等工作。该量值将进一步申报为国家有证标准物质。实验用不同浓度的元素汞经过稀释装置进行进一步稀释得到。

主要测量数据如下：

表 1 冷原子荧光光谱法-仪器 1 的测试数据

发生器发生的标准值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.491	1.012	2.499	5.006	7.502	9.996
汞分析仪示值平均值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.494	0.988	2.544	5.060	7.560	9.956
RSD	1.40%	1.21%	1.19%	0.56%	0.65%	0.40%
示值误差 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.003	-0.024	0.045	0.054	0.058	-0.040
相对示值误差	0.55%	-2.37%	1.79%	1.07%	0.78%	-0.40%

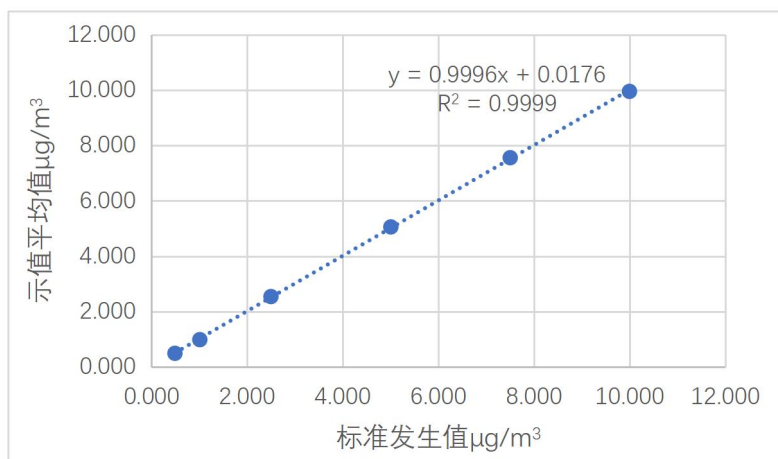


图 1 冷原子荧光光谱法-仪器 1 的仪器线性

表 2 冷原子荧光光谱法-仪器 2 的测试数据

发生器发生的标准值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	9.971	7.478	4.998	2.502	1.002	0.537
汞分析仪示值平均值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10.12	7.571	4.958	2.448	0.977	0.479
RSD	1.05%	0.48%	1.23%	1.60%	1.51%	2.59%
示值误差 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.149	0.092	-0.040	-0.054	-0.025	-0.060
相对示值误差	1.49%	1.23%	-0.81%	-2.16%	-2.50%	-11.20%

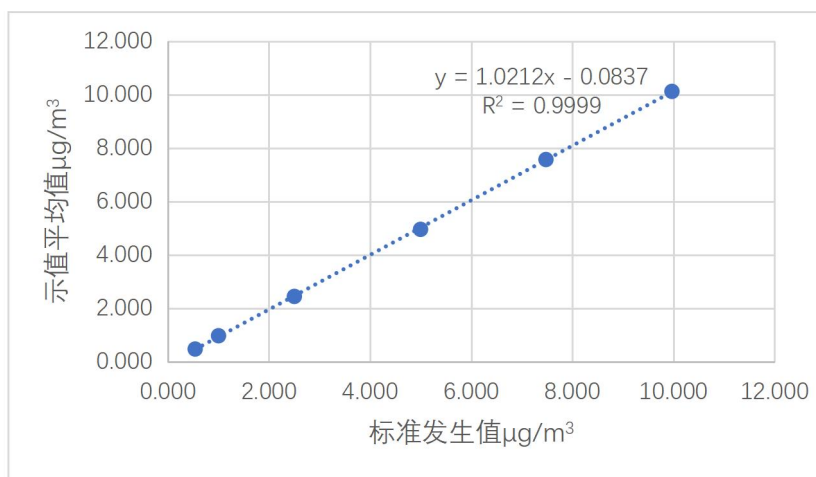


图 2 冷原子荧光光谱法-仪器 2 的仪器线性

塞曼调制原子吸收光谱法-仪器 3 采用了一台商用的元素汞标准发生器进行了气态汞监测仪的校准实验,该发生器通过计量院建立的发生器进行了量值传递。该发生器发生的量值范围下限只到 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$, 因此气态汞检测仪的最低测量点也只设置到了 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

表 3 塞曼调制原子吸收光谱法-仪器 3 的测试数据

发生器发生的标准值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	9.99	7.52	5.01	2.51	2.02
汞分析仪示值平均值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	9.97	7.43	4.98	2.50	1.98
RSD	0.10%	0.37%	0.35%	1.45%	1.36%
示值误差 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-0.02	-0.09	-0.03	-0.01	-0.04
相对示值误差	-0.23%	-1.15%	-0.67%	-0.53%	-1.98%

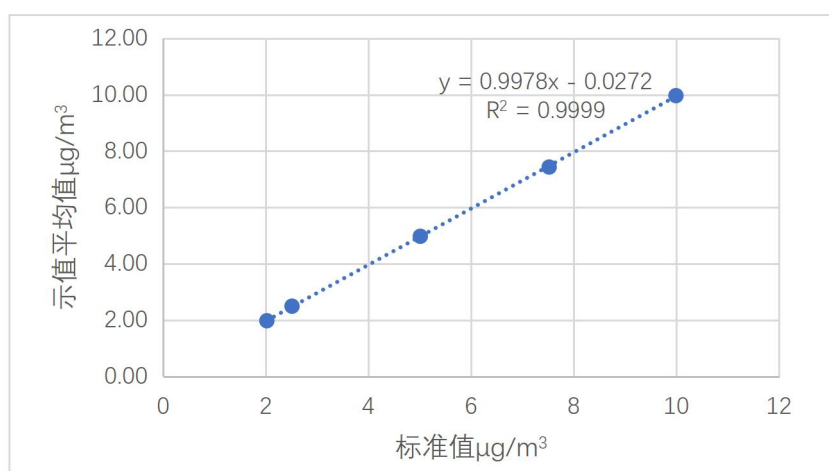


图 3 塞曼调制原子吸收光谱法-仪器 3 的仪器线性

表 4 冷原子吸收光谱法-仪器 4 测试数据

发生器发生的标准值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	9.984	7.485	5.001	2.505	0.999
汞分析仪示值平均值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	9.916	7.325	4.862	2.104	0.473
RSD	0.90%	1.26%	2.11%	5.59%	7.63%
示值误差 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-0.068	-0.160	-0.139	-0.401	-0.526
相对示值误差	-0.68%	-2.14%	-2.78%	-16.02%	-52.63%

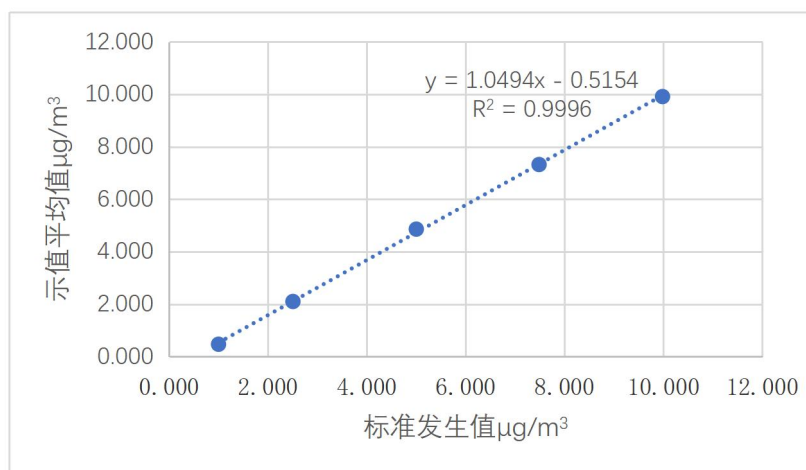


图 4 冷原子吸收光谱法-仪器 4 的仪器线性

3、主要计量特性的确定及验证

根据测试结果，结合已有规范等技术文件，拟确定计量特性定的校准项目有仪器线性、重复性、示值误差。具体见表 5。

表 5 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 $\leq 0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$

3.1 仪器线性计量性能的确认：

实验中选择了 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $7.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的测量点，在最低的 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 测量点附近，根据不同仪器的性能有 2 台仪器多测量了 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的含量点，1 台设备由于商用的元素汞标准发生器发生不到 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，因此最低只测到了 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。根据仪器的示值及标准发生值进行了线性拟合，图 1~图 4，均表现了良好的线性， R^2 均大于 0.999。但在 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的测量数据显示，示值误差极大，可能该含量点达到或接近了气态汞分析仪的性能极限。因此在仪器线性校准项目中提出了测量点选择 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $7.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 进行仪器线性评估，另据了解，随着固定污染源涉及的产业工艺提升，其烟气中汞含量也多数降低至 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下， $(1\sim 10)\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的校准范围也有很好的适用

性。线性的 R^2 均大于 0.999，对线性的计量性能提出的相关系数 (r): ≥ 0.995 所有实验用仪器均能达到要求。

3.2 重复性计量性能的确认:

重复性测量数据见表 1~表 4，在 $(0.5/1\sim 10) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 实验范围内，除个别测量点外，重复性 (RSD) 均小于 2%。超出该范围的点包括：仪器 2 的 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 RSD 为 2.59% (表 2)，仪器 4 的 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 RSD 分别为 2.11%、5.59%、7.63% (表 4)。参照《环境空气在线监测气体分析仪校准规范》(JJF 1907-2021)、《氨气检测仪检定规程》(JJG 1105-2015)，二者重复性测量设定的测量点均在 50%量程，即测量范围的中间位置， $\text{RSD}\leq 2\%$ 。照此，提出了本规范重复性的测量点在中间位置，即 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $\text{RSD}\leq 2\%$ 。实验用的 4 台仪器中只有 1 台在该点的重复性为 2.11%，略大于本规范设定值，其它 3 台设备均满足要求。

3.3 示值误差计量性能的确认:

示值测量数据见表 1~表 4，在 $(0.5/1\sim 10) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 实验范围内，除个别测量点外，相对示值误差绝对值均小于 10%，绝对误差绝对值均小于 $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。超出该范围的点包括：仪器 2 的 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 点的相对误差为 -11.2%，其绝对误差为 $-0.060\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，绝对误差未超设定值 (表 2)，但 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 得点未在本规范规定的测量点内；仪器 4 的 $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 点的相对示值误差分别为 -16.02%、-52.63%，绝对误差分别为 $-0.401\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $-0.526 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (表 4)。《氨气检测仪检定规程》(JJG 1105-2015)规定低端测量范围 $(0\sim 50)\mu\text{mol}/\text{mol}$ 分析仪的最大允许误差为 $\pm 10\%$ ，《环境空气在线监测气体分析仪校准规范》(JJF 1907-2021)规定的示值误差为 $\pm 10\%$ 。《测汞仪检定规程》(JJG 548-2018)规定的线性误差中吸收类原理的仪器为 $\pm 10\%$ 、荧光类原理的仪器为 $\pm 15\%$ ，该线性误差为标准曲线线性回归值与标准值的相对误差。美国《METHOD 30A - DETERMINATION OF TOTAL VAPOR PHASE MERCURY EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES (INSTRUMENTAL ANALYZER PROCEDURE)》固定污染源气态总汞仪器分析方法操作程序中提出了测量系统校准误差要小于等于中、底、高三个浓度段各自校准跨度的 5.0%或系统响应值与参考值的差值小于 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

通过参考上述技术文件及实验数据，拟提出本规范对 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、

5 µg/m³、2.5 µg/m³、1µg/m³ 测量点的相对示值误差为±10%或绝对误差±0.3µg/m³，相对误差设定值与通常仪器类的±10%的设定值相当，绝对误差±0.3µg/m³ 优于固定污染源气态汞在线测量（美国）的±0.5µg/m³ 的设定。

4、标况下气态汞质量浓度的换算

因在标准状况及实际测量条件下的温度、压力不同，进而体积会发生变化，气态汞的质量浓度进而发生变化。为了方便比较，需要进行气态汞质量浓度的换算，其换算公式推导过程如下：

根据理想气体状态方程：

$$PV = nRT$$

即：

$$\frac{PV}{T} = nR$$

对于一定质量的气体， nR 为一个恒定的数值。

对于不同的温度（下文中的温度用摄氏度为单位）、压力（如 0-标准状况，m-测量状况），则有：

$$\frac{P_0 V_0}{T_0 + 273.15} = \frac{P_m V_m}{T_m + 273.15}$$

即：

$$V_0 = \frac{P_m V_m}{T_m + 273.15} \times \frac{T_0 + 273.15}{P_0}$$

气态汞的质量浓度 x 表示为：

$$x = \frac{m}{V}$$

m 为气态汞的质量；

V 为含汞气体的体积。

进而标准状况下气态汞的质量浓度表示为：

$$\begin{aligned} x_0 &= \frac{m}{V_0} \\ &= \frac{m}{\frac{P_m V_m}{T_m + 273.15} \times \frac{T_0 + 273.15}{P_0}} \end{aligned}$$

$$= \frac{m}{V_m} \times \frac{T_m + 273.15}{T_0 + 273.15} \times \frac{P_0}{p_m}$$

$\frac{m}{V_m}$ 为测量状况下的汞的质量浓度 x ，即气态汞分析仪的示值。

因此气态汞监测仪的示值可转换为标准状况下汞的质量浓度。

$$x_0 = x \times \frac{T_m + 273.15}{T_0 + 273.15} \times \frac{P_0}{p_m}$$

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平均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

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 ；

T_m 为气态汞监测仪进样时采集的压力， Pa 。

六、 不确定度评价

详见标准不确定度评价。

七、 总结

在规范的制定过程中，编制组充分调研相关规范、技术文件，并进行了多方面的咨询，基于专家组指导把关的技术路线，开展实验，在大量实验数据的基础上，结合了科学性、合理性、操作性、适用性、国际等效等几方面的考虑，完成了本规范征求意见稿的编制工作。