

《固定污染源烟气气态汞排放连续监测系统技术要求  
及检测方法（征求意见稿）》编制说明

《固定污染源烟气气态汞排放连续监测系统技术要求及  
检测方法标准》标准编制组

二〇二五年三月

项目名称：固定污染源烟气气态汞排放连续监测系统技术要求及检测方法

项目统一编号：2013-38

承担单位：中国环境监测总站、上海市环境监测中心

编制组主要成员：周刚、王强、钟琪、赵金宝、张杨、迟颖、梁宵、孙毅、裴冰、邓继

环境标准研究所技术管理负责人：雷 晶

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

## 目录

1 项目背景 .....	1
1.1 任务来源 .....	1
1.2 工作过程 .....	1
2 标准制订的必要性分析 .....	2
2.1 被测对象的环境危害 .....	2
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 .....	3
3 国内外相关分析方法及仪器设备 .....	6
3.1 Hg-CEMS 测量的主要方法 .....	6
3.2 Hg-CEMS 的组成 .....	9
3.3 国外固定污染源烟气汞监测相关标准及仪器设备 .....	10
3.4 国内相关标准及仪器设备 .....	11
4 标准制订的基本原则和技术路线 .....	12
4.1 标准制订的基本原则 .....	12
4.2 标准制订的技术路线 .....	12
5 方法研究报告 .....	13
5.1 术语和定义 .....	13
5.2 系统组成和描述 .....	14
5.3 技术要求 .....	14
5.5 性能指标 .....	14
5.6 检测流程 .....	23
5.7 质量保证 .....	23
6 方法验证 .....	23
6.1 方法验证方案 .....	23
6.2 方法验证过程 .....	23
7 标准实施建议 .....	24
8 参考文献 .....	24
附件一 .....	26
1 实验室基本情况 .....	27
2 验证数据结果 .....	29
2.1 固定污染源烟气气态汞连续监测系统通标检测汇总 .....	29
2.2 现场一比对数据汇总 .....	31
2.3 现场二比对数据汇总 .....	32

# 《固定污染源烟气气态汞排放连续监测系统技术要求及检测方法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

根据《关于开展 2013 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2013〕154 号）文件，下达了《固定污染源烟气汞连续监测系统技术要求及检测方法》制修订任务，项目统一编号：2013-38。项目承担单位为中国环境监测总站，协作单位为上海市环境监测中心。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组和前期调研

2013 年 6 月，中国环境监测总站接受任务后，成立了由环境监测、环境管理、机械结构设计、电气设计等专业领域研究人员组成的编制组，收集并分析了美国、欧盟、日本等多个国家、地区的相关标准资料，研究国内现有标准规范，对比国内外烟气气态汞排放连续监测系统（以下称 Hg-CEMS）技术性能指标现状，经多次研讨，确定了标准制订的技术路线，标准框架和内容。

#### 1.2.2 编制标准草案及开题论证

根据原国家环境保护总局《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006 年 41 号公告）、《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关规定，编制组于 2014 年 2 月形成了本标准的开题论证报告和标准草案。

2014 年 2 月 21 日，由原环境保护部科技标准司组织在北京组织召开了本标准的开题论证会，与会专家听取了编制组的开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，一致认为本标准内容较为详实完整，格式较规范，调研充分，适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行，同时提出修改意见：1）标准名称改为“固定污染源烟气（汞）排放连续自动监测系统技术要求及检测方法”；2）Hg-CEMS 手工比对测试参比方法应注意衔接最新的方法标准；3）适当增加完善仪器设备的功能技术要求；4）进一步研究“动态加标”技术指标的检测操作可行性。

#### 1.2.3 开展验证测试及数据分析

标准编制组根据标准编制的内容和相应的检测方法，确定技术方案，选取 7 个型号，涵盖主流技术原理的 Hg-CEMS 开展性能指标验证测试。验证试验在垃圾焚烧和电解铝排放现场进行。

汇总测试数据后编制了方法验证报告。期间，编制组不断吸收采纳各方对本标准的建议。

#### 1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2014年10月，编制组编制完成标准征求意见稿和编制说明初稿（含方法验证报告）。

### 1.2.5 征求意见稿技术审查会

2023年5月18日，生态环境监测司在北京组织召开了《固定污染源烟气汞排放连续监测系统技术要求》征求意见稿技术审查会，由9名专家组成的专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整；二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：1、标准名称修改为“固定污染源烟气气态汞排放连续监测系统技术要求及检测方法”；2、编制说明中进一步细化对标准内容的逐条解释，完善仪器性能及使用情况调研，确认仪器工作条件；完善验证报告中相关内容；3、标准文本中进一步完善术语和定义、规范性引用文件、校准方式、质量保证和质量控制要求、附录与正文的关系等内容；4、按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 被测对象的环境危害

汞是在常温下唯一的液体金属，银白色，易流动，比重13.59，熔点 $-38.9^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $356.6^{\circ}\text{C}$ ，蒸气比重6.9。汞在常温下即能挥发，被墙壁或衣物吸附的汞蒸气，常形成持续污染空气的二次汞源。

汞在现代工业中有着广泛的应用，如汞矿的开采、冶炼，制造汞齐，实验、测量仪器的制造和维修。化学工业用汞作阴极电解食盐，生产烧碱和氯气。军工生产中雷汞的使用，塑料、染料工业用汞作催化剂，医药及农业生产中含汞防腐剂、杀菌剂、灭藻剂、除草剂的使用等等。在生产过程中如防护不当，均可引起人体汞中毒。

在日常生活中，水银体温计破碎，过量服用含汞药物如朱砂、甘汞等或吸入、燃烧含汞中药的烟气，都能导致汞中毒，对人体造成危害。

#### （1）汞进入人体的途径

在生产条件下，金属汞主要以蒸气形式经呼吸道进入人体。其进入人体的量占吸入量的80%左右。金属汞经消化道吸收的量极少，可以忽略不计。因意外事故（如体温计破损）金属汞也可以经皮肤进入人体。

#### （2）汞对人体的危害

汞对人体的危害主要累及中枢神经系统、消化系统及肾脏，此外对呼吸系统、皮肤、血液及眼睛也有一定的影响。汞中毒的机理目前尚未完全清楚。目前已知的是， $\text{Hg-S}$ 反应是汞产生毒性的基础。金属汞进入人体后，很快被氧化成汞离子，汞离子可与体内酶或蛋白质中许多带负电的基团如巯基等结合，使细胞内许多代谢途径，如能量的生成、蛋白质和核酸的合成受到影响，从而影响细胞的功能和生长。汞通过核酸、核苷酸和核苷的作用，阻碍了细胞的分裂过程。无机汞和有机汞都可引起染色体异常并具有致畸作用。

此外汞能与细胞膜上的巯基结合，引起细胞膜通透性的改变，导致细胞膜功能的严重障

碍。位于细胞膜上的腺苷环化酶 Mg、Ca-ATP 酶及 Na、K-ATP 酶的活性都受到强烈抑制，进而影响一系列生物化学反应和细胞的功能，甚至导致细胞坏死。不同种类的汞及汞化物进入人体后，会蓄积在不同的部位，从而造成这些部位受损。如金属汞主要蓄积在肾和脑；无机汞主要蓄积在肾脏，而有机汞主要蓄积在血液及中枢神经系统。汞也可通过胎盘屏障进入胎儿体内，使胎儿的神经元从中心脑部到外周皮层部分的移动受到抑制，导致大脑麻痹。有关调查表明，当尿汞值超过 0.05 mg/L 时即可引起汞中毒。

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

### 2.2.1 国际上对汞排放的控制及监测

20 世纪中期发生在日本水俣的汞污染事件是最早出现的由于工业废水排放污染造成的公害病。联合国于 2002 年发布了一项全球性汞评估报告，首次对全球汞的生产、使用和排放量进行了系统评估。2009 年 2 月，在肯尼亚内罗毕举行的联合国环境规划署（UNEP）第 25 届理事会上，美国、印度以及中国等国家政府同意建立全球汞控制公约。2013 年 10 月 10 日，由联合国环境规划署主办的“汞条约外交会议”在日本熊本市表决通过了旨在控制和减少全球汞排放的《关于汞的水俣公约》（the Minamata Convention on Mercury，简称《水俣公约》），共有 128 个签约方。2016 年 4 月，我国第十二届全国人民代表大会常务委员会第二十次会议批准《水俣公约》，公约在 2017 年 8 月 16 日在中国等缔约方正式生效。

美国是世界上率先建立燃煤电厂汞排放限值的国家。在 2005 年 3 月，美国 EPA 根据清洁空气法案（Clean Air Act, CAA）中规定，正式发布燃煤电厂控制汞的《清洁空气汞规则（Clean Air Mercury Rule, CAMR）》和《清洁空气州际规则（Clean Air Interstate Rule, CAIR）》联合作用于燃煤电厂，全面执行后将使汞的排放量比 1999 年减少近 70%。美国《Clear Skies Act of 2002》要求被监管汞排放的火电厂必须在 2009 年 1 月 1 日前安装汞连续排放监测系统（Mercury CEMS）。美国出台的新固定污染源排放标准<sup>[1]</sup>（Part 60-Standards For New Stationary Sources）对汞排放限值进行了规定（60.45Da Standard for Mercury (Hg)），见表 1。

表 1 美国燃煤电厂烟气汞排放标准

燃煤类型	排放限值		备注
	ng/J	lb/MWh	
沥青煤	0.0025	$20 \times 10^{-6}$	1. 锅炉大于 73 MW 2. 限值为 12 个月波动平均值 (Hg emissions limit is based on a 12-month rolling average basis)
次烟煤	湿法烟气脱硫系统		
	0.0083	$66 \times 10^{-6}$	
	干法烟气脱硫系统		
	0.0122	$97 \times 10^{-6}$	
褐煤	0.0221	$175 \times 10^{-6}$	
煤废料	0.0020	$16 \times 10^{-6}$	
整体煤气化联合循环 (IGCC)	0.0025	$20 \times 10^{-6}$	

美国早已开展污染源汞监测，监测技术发展比较完善，针对手工方法和自动连续监测方法都已形成相应的技术规范。其方法有三种，即 EPA Method 30B、EPA Method 30A、Ontario Hydro Method（安大略法）等，其中 30B 和安大略法为手工监测方法，30A 为自动在线连续监测方法。

欧盟制订了《欧洲汞共同战略》来全面控制汞污染，包括减少向大气排放汞、减少汞的

使用和需求、淘汰用汞工艺、汞产品的管理及其替代和回收处理等，针对汞的产品和用途颁布了 14 项法令。从 2011 年 3 月 15 日起，欧盟全面禁止金属汞、汞矿石、汞化合物和汞齐出口，要求把再生汞作为废物管理和处置，不得用于氯碱生产等工业用途。

欧盟《大型燃煤装置大气污染物排放限值指令》（2001/80/EC）《Directive 2001/80/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants》<sup>[1]</sup>对汞的排放未作要求。

2000 年欧盟 EU2000/76/EC 垃圾焚烧标准中规定了大气污染物排放限值，水泥窑排放汞的日均值（连续监测）0.05 mg/m<sup>3</sup>（标准状态：273K，气压 101.3kPa，氧量 10%，干烟气），排放限值的采样时间是大于 30 min 且小于 8h。德国在 2004 年对《大型燃烧装置法（Gross feuer anlagen ver ordnung, GFAVO）》进行修订，规定燃煤电厂汞排放限值，规定汞及其化合物的日均排放限值为 0.03 mg/m<sup>3</sup>。

在 2006 年制订的《大型燃烧装置的最佳可行技术参考文件（Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants）》建议汞的排放控制技术优先采用高效除尘、烟气脱硫和脱硝协同控制的技术路线。

### 2.2.2 我国对汞排放的控制及监测

2022 年生态环境部发布《关于进一步加强重金属污染防治的意见》，对汞等五种重点重金属污染物排放量实施总量控制。我国积极履行《关于汞的水俣公约》逐步淘汰添汞产品，2024 年 10 月生态环境部联合 17 部委发布《关于发布汞真空泵等 8 种类添汞产品和牙科汞合金管控要求的公告》，要求自 2025 年 12 月 31 日之后，禁止生产和进出口一系列添汞产品。

我国《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中规定了排气筒汞及其化合物最高允许排放浓度和排放速率。《火电厂大气污染物排放标准》（GB 13223-2011）中，首次添加了火电厂大气汞污染物排放限值（0.03 mg/m<sup>3</sup>），明确了火电厂执行脱汞的期限。

我国排放标准中有汞排放限值的还有《生活垃圾焚烧污染控制标准》（GB 18485-2014）及其修改单、《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915-2013）、《危险废物焚烧污染控制标准》（GB 18484-2020）以及各金属冶炼工业排放标准，见表 2。

表 2 我国有关汞的最高允许排放限值标准

标准编号	标准名称	最高允许排放浓度限值（mg/m <sup>3</sup> ）						备注	
GB 9078-1996	工业炉窑大气污染物排放标准	1997 年 1 月 1 日前的工业炉窑							
		金属熔炼			其他				
		一级	二级	三级	一级	二级	三级		
		0.05	3.0	5.0	0.008	0.010	0.020		
		1997 年 1 月 1 日前的工业炉窑							
		禁排	1.0	3.0	禁排	0.010	0.010		
GB 16297-1996	大气污染物综合排放标准	现有：0.015							
		新建：0.012							
GB 25467-2010	铜、镍、钴工业污染物排放标准及其修改单	铜、钴、镍冶炼和制酸	现有：0.012			新建：0.012			窑炉基准空气过剩系数：1.7
			现有：1.0			新建：0.05			
GB 25466-2010	铅、锌工业污染物排放标准及其修改单	烧结、熔炼	现有：1.0			新建：0.05			窑炉基准空气过剩系数：1.7
GB 13223-2011	火电厂大气污染物排放标准	0.03						基准含氧量 6%	

标准编号	标准名称	最高允许排放浓度限值 (mg/m <sup>3</sup> )		备注
GB 4915-2013	水泥工业大气污染物排放标准	0.05		基准含氧量10%
GB30484-2013	电池工业污染物排放标准	锌锰/锌银/锌空气电池	0.01	
GB 30770-2014	锡、锑、汞工业污染物排放标准	锡、锑、汞冶炼和制酸	现有: 0.015	
			新建: 0.01	
GB 18485-2014	生活垃圾焚烧污染控制标准及其修改单	0.05		基准含氧量11%
GB 18484-2020	危险废物焚烧污染控制标准	0.05		基准含氧量11%

2009年原环境保护部发布的《固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(HJ 543-2009)<sup>[2]</sup>采用高锰酸钾-硫酸溶液作为吸收液采样,冷原子吸收法分析。方法适用于固定污染源废气中汞的测定。方法检出限为0.025 μg/25 mL 试样溶液,当采样体积为10 L时,检出限为0.0025 mg/m<sup>3</sup>,测定下限为0.01 mg/m<sup>3</sup>。

2017年发布的《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)<sup>[3]</sup>中使用含活性炭材料的吸附管富集气态汞,当采样体积为10 L(标准状况下干烟气),检出限为0.1 μg/m<sup>3</sup>,测定下限为0.4 μg/m<sup>3</sup>,规定了必须进行平行双样采集,可使用三段式吸附管进行动态加标。采样器的结构要求,采样步骤,平行双样的采集方式,还有用标准偏差作为质控手段,都与EPA Method 30B方法类似。

原子吸收光谱仪国内已有较为成熟的技术,而且产品性能稳定可靠。专用的原子吸收测汞仪已有生产,主要应用于地表水、地下水、工业废水中含汞量的测量,也可用于废气和固体中含汞量的测量,检出限可达到0.02 μg/L。

原子荧光光谱仪国内厂家较多,技术较为成熟,检出限可达到0.001 μg/L。配合消解或浸提等技术能实现污染源汞排放分析。

X射线荧光法可实现多元素的快速分析,经过特殊的预处理后可测量烟气中的总汞,包括气态汞和颗粒态汞。

以上汞监测仪与国外污染源专用测汞仪相比,缺少专用的热解析类汞分析仪。

面对严峻的减排任务,减排监测体系的建设和能力水平尤为重要;环境监测尤其是汞污染源连续自动监测仪器设备的运行状况、数据质量等对主要污染物的总量减排核算起到关键的支撑作用。因此,确保污染源在线监测仪器的数据质量已经成为主要污染物总量减排监测体系建设的首要任务,作为在现场出具监测数据的在线监测仪器,其性能质量在很大程度上决定监测数据的可靠程度,对在线监测仪器的性能检测已经成为确保在线监测数据质量的首要环节。因此,搭建一套完备的Hg-CEMS数据质量控制和质量保证规范体系来保障数据质量,提高数据有效性;使污染物在线监控数据早日在排污收费、总量检查和执法监督等方面使用,已经成为环境管理的迫切要求。

### 3 国内外相关分析方法及仪器设备

#### 3.1 Hg-CEMS 测量的主要方法

煤中的汞在温度高于 700~800 °C（通常炉膛的温度高于 1000 °C）时，将全部以零价汞的形式释放进入烟气，极少部分汞存留在底渣中，烟气流出炉膛，经过各种换热设备，烟气温度逐渐降低，烟气中的零价汞随之发生变化，一部分  $\text{Hg}^0$  通过物理吸附、化学吸附和化学反应这几种途径，被残留的炭颗粒或其它飞灰颗粒表面所吸收，形成颗粒态的汞（ $\text{HgP}$ ），存在于颗粒中的汞还包括  $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{HgO}$ 、 $\text{HgSO}_4$  和  $\text{HgS}$  等；一部分  $\text{Hg}^0$  在烟气温度降到一定范围时，与烟气中的其它成份发生均相反应，形成离子汞（ $\text{Hg}^{2+}$ ）的化合物。另一部分  $\text{Hg}^0$  在烟气中颗粒物的作用下，在颗粒物表面和烟气组分之间发生非均相反应生成  $\text{Hg}^{2+}$ ，这对汞形态的转换同样有着重要的作用。气态  $\text{Hg}^{2+}$  化合物中一部分保持气态，随烟气一起排出；一部分被飞灰颗粒吸收也形成颗粒态汞，最后一部分气态  $\text{Hg}^0$  保持不变，随烟气排出。烟气中汞的形态分布受到煤种、烟气温度、反应条件、气体成分、飞灰成分等多种因素的影响，因而比较复杂。但总的来讲，颗粒态汞在烟气中相对气态汞的比例是非常低的。

需要特别强调的是，现有 Hg-CEMS 技术都是直接监测元素汞，而对离子汞均通过转换器还原成元素汞的形式监测。尽管从理论来讲，颗粒态的汞也可以被转换，但由于管线传输及烟尘等颗粒物的潜在干扰，使实际操作有很大的困难。现阶段的 Hg-CEMS 均包括颗粒物过滤子系统（在此过程中颗粒态汞也会被过滤），因而通常意义的总汞连续监测其实只是气态汞的总量浓度连续监测。

目前固定污染源烟气汞分析方法均是对元素汞进行测量，常用的测汞方法主要有：冷蒸气原子吸收光谱法（Cold vapor atomic absorption spectrometry, CVAAS）、冷蒸气原子荧光法（Cold atomic fluorescence spectrometry, CVAFS）、塞曼调制原子吸收光谱法（Zeeman Atomic absorption spectrometry, ZAAS）和紫外差分吸收光谱法（UV Differential optical absorption spectroscopy, UV-DOAS）。

##### 3.1.1 冷蒸气原子吸收光谱法（CVAAS）

原子吸收光谱法（AAS）是基于自由原子吸收光辐射的一种元素定量分析方法。即被测元素的基态原子对由光源发出的该原子的特征性窄频辐射产生共振吸收，其吸光度在一定浓度范围内与蒸气相中被测元素的基态原子浓度成正比。

AAS 是目前痕量汞分析应用最广泛的检测方法之一，尤其是冷蒸气原子吸收分光光谱法（CVAAS），它极大地提高了测定的灵敏度，是目前汞分析中主要和普及的方法之一。CVAAS 是通过汞灯光线强度的减弱来检测汞的浓度。入射光源是汞灯，当分析样气中的汞离子还原成自由原子时，由于蒸气相中的基态原子在汞特征电磁辐射 253.7nm 波长处的吸收，汞灯强度的减弱和样品中汞的浓度满足正比例关系。其典型结构为：汞放电灯通过吸收池，利用光电倍增管或光谱仪连续监测透射光强。CVAAS 法测量原理如图 1 所示。

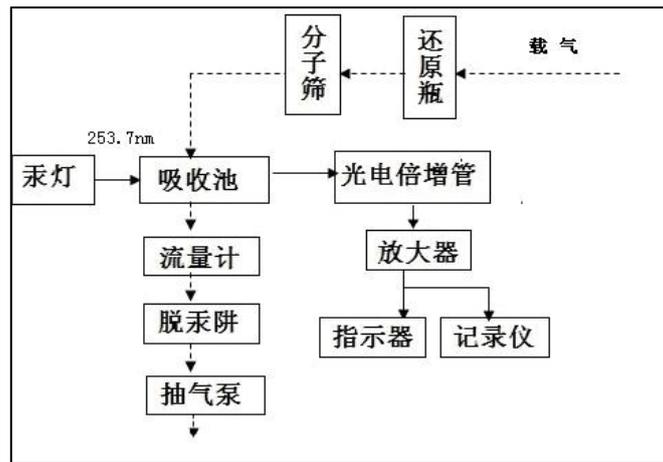


图 1 冷原子吸收法测汞工作原理示意图

### 3.1.2 冷蒸气原子荧光光谱法（CVAFS）

原子荧光光谱法的基本原理是基态原子（一般蒸气状态）吸收合适的特定频率的辐射而被激发至高能态，而后激发过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光。通过测量待测元素的原子蒸气在辐射能激发下产生的荧光发射强度，来确定待测元素含量的方法。

冷蒸气原子荧光光谱法（CVAFS）测汞采用汞灯作为辐射源，当汞蒸气通过样品池时，样品中的汞原子接受由低压汞灯发出波长为 253.7nm 的激发光照射，基态汞原子被激发到高能态，当返回到基态时辐射出荧光，由光电倍增管测量产生的荧光强度，通过计算得到汞的浓度，其测量原理如图 2 所示。

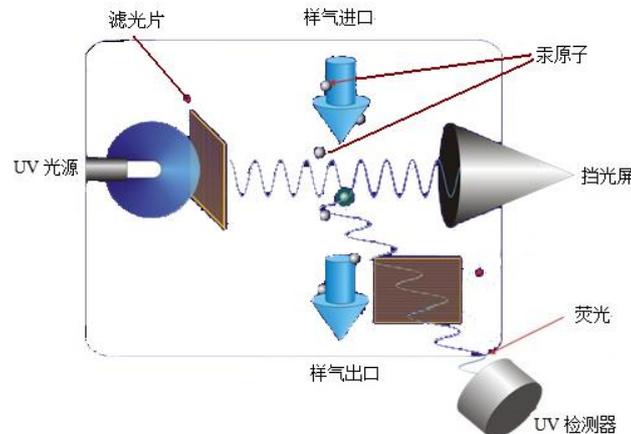


图 2 冷原子荧光法测汞工作原理

CVAFS 法通常采用金膜富集齐化汞，解吸附后被载气（氙气）带入检测单元，检测单元中的汞原子被脉冲汞灯激发出荧光，荧光强度被光电倍增管检测。激发态汞原子与无关质点如  $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$  和  $N_2$  等碰撞，会发生能量传递而造成荧光猝灭，从而导致汞的测定灵敏度降低。采用氙气做载气，可以确保只有汞和氙气进入分析室，从而避免产生荧光猝灭，提高测定灵敏度。相比而言，CVAFS 法比 CVAAS 法灵敏度高。

### 3.1.3 塞曼效应原子吸收光谱法（ZAAS）

塞曼效应冷原子吸收发原理：光源（汞灯）放置在恒磁体 H 内，汞的共振线 $\lambda=253.7nm$ 分裂成三个极化的塞曼组分（ $\pi$ ， $\sigma^-$ ， $\sigma^+$ ）。当光线沿磁场方向传播时，只有 $\sigma$ 组分到达检

测器。其中只有 $\sigma^-$ 落入汞的吸收线轮廓内， $\sigma^+$ 落在吸收轮廓外。当样品池中不存在汞蒸气时，到达检测器的 $\sigma$ 组分光强度相等。当样品池中存在汞蒸气时， $\sigma^-$ 组分光强度的差值随汞蒸气浓度的增加而增加。 $\sigma$ 组分被偏振调制器分离。 $\sigma$ 组分的光谱位移显著小于分子吸收带和光谱散射的宽度，背景吸收在 $\sigma$ 组分上的吸收是等量的，分析仪读取 $\sigma$ 组分的差值，直接扣除背景干扰。其原理如图 3 所示。

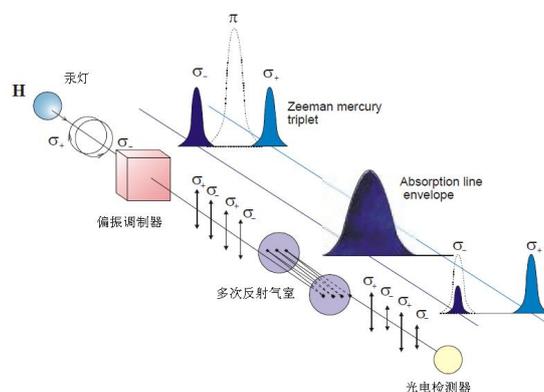


图 3 塞曼冷原子吸收测汞原理

### 3.1.4 紫外差分吸收光谱法 (DOAS)

DOAS 技术主要是以大气中的痕量污染气体对紫外和可见光波段的特征吸收光谱为基础，通过特征吸收光谱鉴别大气污染气体的类型和浓度，因此适用于在该波段有特征吸收的气体分子。

DOAS 是基于痕量气体分子的窄带吸收特征的检测。吸收的光强度遵守 Lambert-Beer 吸收定律，同时要考虑散射对测量的影响，如考虑瑞利散射 (Rayleigh)、米散射 (Mie) 的影响。

差分吸收光谱法采用的是分子的窄波段吸收技术，不是在某一个波长上测量总的光吸收强度，而是在一定的波长间隔内利用差分吸收原理进行测量。这样最大限度减少各种因素如被测试样中颗粒物、水蒸气以及光谱传送等对分析结果的影响。对 Lambert-Beer 公式进行修改为：

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-L \cdot (\sum_j (c_j \cdot \sigma_j(\lambda)) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))] \cdot A(\lambda) \quad \dots\dots\dots (1)$$

- 式中：
- $\epsilon_M(\lambda)$  ——表示气体的米散射；
  - $\epsilon_R(\lambda)$  ——颗粒物的瑞利散射；
  - $\sigma_j(\lambda)$  ——第 j 种吸收气体在波长 $\lambda$ 处的吸收截面；
  - $c_j$  ——第 j 种气体在光程 L 内的平均浓度；
  - $A(\lambda)$  ——系统内传输函数。

DOAS 方法根据被测气体对 UV~VIS (紫外~可见) 范围的光具有窄带吸收的特性，将吸收截面分成了两部分：随波长“快速”变化的窄带吸收截面 $\sigma'_j$ 及随波长“缓慢”变化的宽带吸收截面 $\sigma_{j0}$ ，即：

$$\sigma_j(\lambda) = \sigma_{j0}(\lambda) + \sigma'_j(\lambda) \dots\dots\dots (2)$$

其原理如图 4 所示。

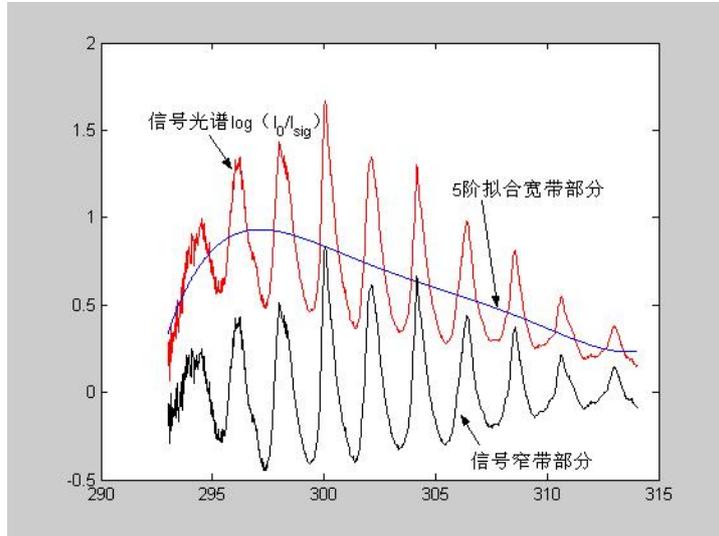


图 4 差分吸收光谱原理图

当仅考虑光谱随波长的“快速”变化部分时，可有效地消除气体分子及烟尘颗粒物的瑞利散射、米散射以及光强衰减等随波长“缓慢”变化部分的影响，用  $I_0(\lambda)$  表示吸收光谱随波长的“缓慢”变化部分，则差分光学吸收度为：

$$D' = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = L \cdot \sum_j \sigma'_j(\lambda) \cdot c_j \dots\dots\dots (3)$$

$$D = A \cdot C \dots\dots\dots (4)$$

式中： D——差分吸收度矩阵；  
 A——差分吸收截面矩阵；  
 C——气体浓度矩阵。

D 可由测量值获得，A 可由实验室测量的吸收截面  $\sigma_j(\lambda)$  通过高通数字滤波获得，光程 L 可以通过测量获得，最后通过最小二乘法反演即可得到被测气体浓度。

差分吸收光谱连续监测系统工作流程：高功率氙弧发射光源发射紫外可见光，然后经过凸透镜扩散为能量均匀的平行光束通过充满被测试试样的测量室，在测量室的另一端利用另一个凸透镜将接受光谱聚焦，由于气体分子作用，接受光谱与发射光谱相比产生能量损失，这样可以用紫外可见光谱仪将被吸收后的光谱进行采集。

### 3.2 Hg-CEMS 的组成

通常燃煤锅炉烟气中 Hg-CEMS 包括采样系统（采样探头、加热系统、过滤器、传输系统等），转换装置/捕集装置，传输系统，汞分析仪，校准单元，数据采集及传输单元。

(1) 采样系统：采样探头材质可采用不锈钢或涂覆石英的镍基合金 C276 等。探头内过滤器有效去除烟气中的颗粒物，避免对 Hg-CEMS 分析仪测量造成影响。Hg-CEMS 可配置稀释探头或配置惯性分离探头。采样探头具备有动态加标口，进行动态加标测试。

(2) 转换装置：由于目前大部分测汞仪只能测定气态元素汞，因此测定样品中总汞时，必须利用热转换炉将离子汞转换为元素汞。转换方法有高温裂解转换和化学法转换两种。

(3) 传输系统：用采样管线连接取样探头、转换器、样品处理设备和分析仪，伴热采样管内包含有反吹气管（用于清洁探头）、校准气管。采样气体经过采样仪时，经过催化剂进行催化转换或者高温转换，然后通过伴热管线将采样气体直接输送到分析仪的前处理部分，其中尤以  $Hg^{2+}$ （如  $HgCl_2$ ）易溶于水， $Hg^{2+}$ 、 $Hg^0$  均易被吸附，伴热管线采用特氟龙材料，可以有效地防止汞吸收及管道腐蚀的发生。伴热管线通过加热恒温  $180^{\circ}C$ ，采样气体进入预处理单元后首先经过除湿设备，将采样气体的温度降至室温，冷却后的采样气体经过二次过滤器过滤后进入到分析仪单元。

(5) 汞分析仪：Hg-CEMS 测量汞，汞分析方法主要包括冷蒸气原子吸收光谱法（CVAAS）、冷蒸气原子荧光光谱法（CVAFS）、金汞齐预富集和 CVAAS 结合、塞曼调制 CVAAS、金汞齐预富集与 CVAFS 结合、差分吸收光谱法（UV-DOAS）、XRF 等。

(6) 校准单元：分析仪校准方式有两种：一种是购买汞标准钢瓶气，价格昂贵，而且在线监测设备使用频率高，成本太高；另一种是利用在线监测系统自带内置汞蒸气发生校准装置。

(7) 数据采集及传输单元：数据采集系统是连续排放监测系统的核心，实现数据采集、存储、传输，形成报表等功能，为环保部门提供监管依据。

### 3.3 国外固定污染源烟气汞监测相关标准及仪器设备

国外固定污染源汞的监测方法标准较多，分别制订了相应的手工监测和自动监测标准方法，如表 3 所示。

表 3 国外固定污染源汞监测标准

标准编号	标准名称
EN13211: 2001	Air Quality-Stationary Source Emissions-Manual Method of Determination of the Concentration of Total Mercury 空气质量—固定污染源—总汞浓度手工测定法
EN14884: 2005	Air Quality-Stationary Source Emissions- Determination of Total Mercury: Automated Measuring Systems 空气质量—固定污染源—总汞测定：自动测量系统
EPA METHOD 30A	Determination of Total Vapor Phase Mercury Emissions from Station Source(Instrumental Analyzer Procedure) 固定污染源气态总汞的测定（仪器分析程序）
EPA METHOD 30B	Determination of Total Vapor Phase Mercury Emissions from Coal-Fired Combustion Sources using Carbon Sorbent Traps 活性炭吸附管法测定燃煤污染源中气态总汞
EPA PS 12A	Specifications and Test Procedures for Total Vapor Phase Mercury Continuous Emission Monitoring Systems in Stationary Sources 固定污染源气态总汞连续排放监测系统性能指标和测试程序
EPA PS 12B	Specifications and Test Procedures for Monitoring Total Vapor Phase Mercury Emissions from Stationary Sources Using a Sorbent Trap Monitoring System 使用吸附管监测系统测定固定污染源气态总汞的性能指标和测试程序
CFR40 Part 75 Appendix K	Quality Assurance and Operation Procedures For Sorbent Trap Monitoring System 汞吸附管监测系统的质量保证和操作程序

ASTM D 6784-02	Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources(Ontario Hydro Method) 安大略法测定固定污染源中元素汞、氧化汞、颗粒物附着汞及总汞
JIS K0222-1997	Method for determination of mercury in stack gas 烟气中汞的测定方法

欧洲标准 EN13211 总汞浓度手工测定法<sup>[4]</sup>，介绍了手工湿法采样分析焚烧废气中总汞质量浓度；EN14884 自动测量系统<sup>[5]</sup>，介绍了用标准参比方法校准自动监测系统并建立相关函数等；美国 EPA 方法 30A<sup>[6]</sup>，介绍了固定污染源汞排放连续监测系统操作程序及相对准确度测试（RATAs）的参考方法；美国 EPA 方法 30B<sup>[7]</sup>活性炭吸附法测定燃煤污染源中气态总汞，介绍了利用固体吸附测定污染源汞的采样和分析方法；美国 EPA 标准 PS 12A<sup>[8]</sup>固定污染源气态总汞连续排放监测系统性能指标和测试程序，介绍了汞连续在线检测设备技术指标的检定程序；美国 EPA 标准 PS 12B<sup>[9]</sup>使用吸附管监测系统测定固定污染源气态总汞的性能指标和测试程序，介绍了对干法吸附管监测设备技术指标的检定程序；美国 EPA 标准 CFR40 Part75 汞吸附管监测系统的质量保证和操作程序<sup>[10]</sup>，介绍对吸附管监测系统的采样、分析、质量保证的标准和程序；ASTM D6784 安大略法<sup>[11]</sup>测定固定源中元素汞、氧化汞、颗粒物附着汞及总汞，介绍了湿法采样、分析、质量保证的标准和程序；日本 JIS K0222-1997<sup>[12]</sup>介绍了 3 种不同的测定方法，如湿法吸收-还原气化原子吸收分析法、金汞齐富集-加热气化原子吸收分析法、连续测量方法。

国外烟气气态汞在线监测仪器较成熟，主要集中在美国、德国、加拿大、日本、俄罗斯等国家，厂商主要有 Thermo、Tekran、Durag、Sick、Gasmet、Horiba、MI 等，见表 4。

表 4 国外固定污染源汞连续自动监测设备主要厂家、仪器型号及主要特点

仪器厂家	型号	主要特点
美国热电 Thermo Fisher Scientific	Mercury Freedom	稀释采样荧光检测高温转换
加拿大 Tekran 公司	3300Xi	稀释采样金汞齐富集荧光检测高温转换
德国西克公司	MERCEM300Z	直接抽取原子吸收高温转换 塞曼调制
德国 Durag	HM-1400TRX	直接抽取原子吸收催化转换
德国 MI	SM-4	稀释采样原子吸收金丝富集 催化转换
瑞典 OPSIS 公司	System 400 Hg	直接抽取差分吸收催化转换
芬兰 Gasmet	Gasmet CMMS	稀释采样荧光检测高温转换
日本堀场公司	ENDA-Hg5200	直接抽取原子吸收探头端催化转换 双气交替
俄罗斯 Lumex 公司	IRM-915	稀释采样原子吸收催化转换 塞曼调制

### 3.4 国内相关标准及仪器设备

目前国内还没有针对固定污染源烟气汞排放连续自动监测系统的标准。我国固定污染源汞监测技术近年发展很快，目前生态环境部已出台了一些分析方法标准，如表 5 所示。

为了规范固定污染源汞在线监测技术指标，系统安装、调试、验收、运行、数据审核等，必须制订相应的标准化指导文件。其目的在于对各种监测技术设备提出相应的要求，以确保设备在使用运行中能提供准确、可靠的监测数据。

表 5 国内固定污染源汞监测标准

标准编号	标准名称
HJ 917-2017	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 543-2009	固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法

目前，国内固定污染源烟气汞排放连续监测设备的主要厂家、仪器型号及分析原理方法见表 6。

表 6 国内主要厂家、仪器型号及原理方法

仪器厂家	型号	分析原理
北京雪迪龙科技股份有限公司	SCM-900Hg	冷原子吸收光谱法
聚光科技（杭州）股份有限公司	CEMS-2000 B Hg	冷原子荧光光谱法
四川久环仪器有限公司	S6000	冷原子荧光光谱法

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

本标准制修订，本着科学性、先进性和可操作性为原则。标准的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等的修订遵循《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的有关规定。

本标准在制订过程中将管理技术化和规范化，不但考虑标准的先进性，而且还考虑标准的可操作性以及标准的前瞻性。参考了美国、欧盟等国家地区的相关标准以及国内现有的污染源监测相关标准。有关固定污染源烟气气态汞排放连续监测系统的技术要求是在对国内外固定污染源排放标准、监测方法标准、仪器性能检测标准的总结归纳，固定污染源烟气气态汞排放连续监测系统设备技术水平的调研，以及广泛征求意见的基础上制订。其相应指标检测方法是在国内外性能指标检测标准的调研，结合对仪器厂商、用户和专家的咨询的基础上制订。

### 4.2 标准制订的技术路线

#### 4.2.1 标准的适用范围

本标准规定了固定污染源烟气气态汞排放连续监测系统的组成结构、技术要求、性能指标及检测方法。

本标准适用于固定污染源烟气气态汞排放连续监测系统的设计、生产和检测。

#### 4.2.2 标准的主要技术内容

本标准主要技术内容包括：

标准的适用范围、规范性引用文件、术语和定义、系统的组成和描述、技术要求、性能指标及检测方法、质量保证和相关附录。

技术要求即通用技术要求包括对 CEMS 的外观、工作条件、安全要求和功能要求。

性能指标包括：示值误差、响应时间、漂移、重复性、转换效率、标气发生精度和准确度。

检测方法主要是 Hg-CEMS 现场指标检测方法，由于烟气参数的性能指标和检测方法与 HJ 76 标准保持完全一致，因此不在本标准中进行单独规定。

质量保证规定了在检测期间工况条件保证，准确度比对滞后时间，全系统校准的要求。附录分别给出了规范性报表格式和检测原始记录表格。

标准编制的技术路线图如图 5 所示。

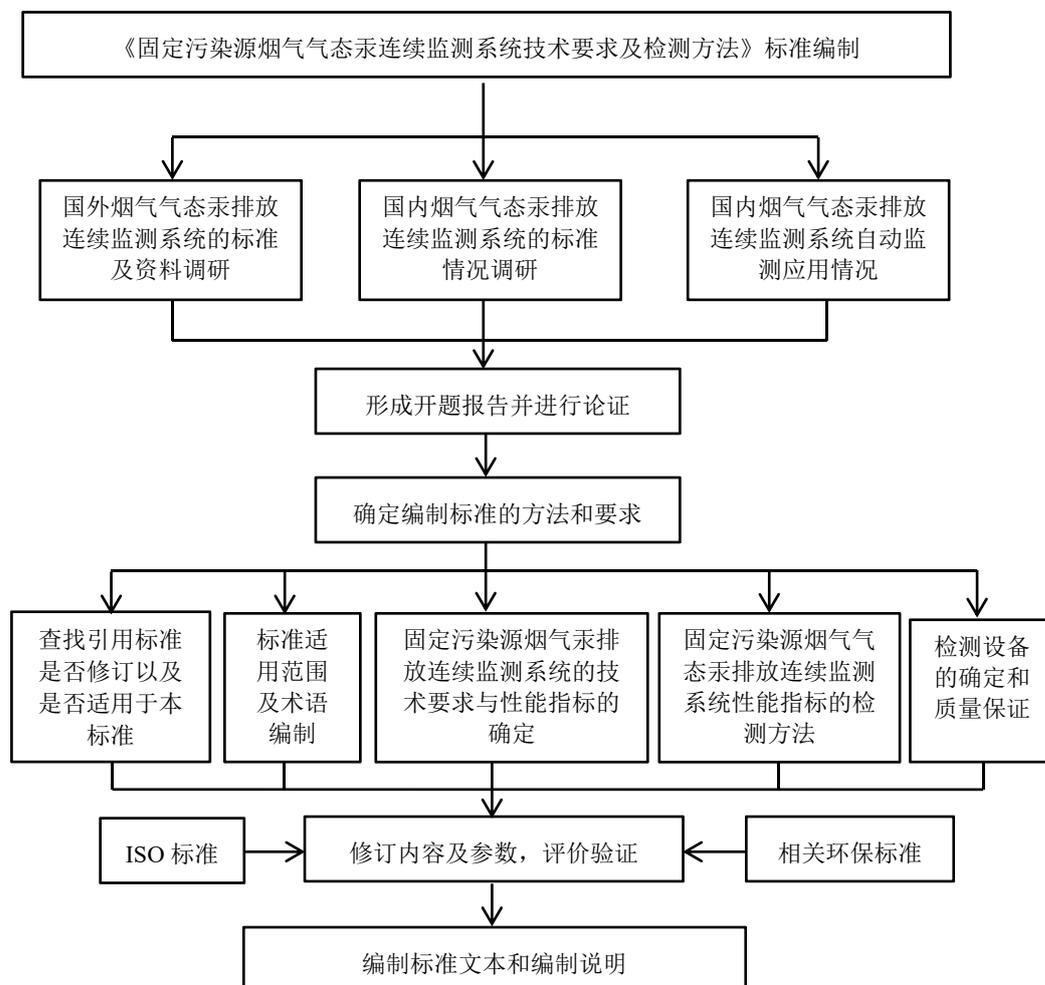


图 5 标准编制技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 术语和定义

#### 5.1.1 气态汞 Vapor Phase Mercury

本定义参考美国 EPA 标准《Method 30A—Determination of total vapor phase mercury emissions from stationary sources (instrumental analyzer procedure)》中规定气态汞包括气态元素汞 ( $\text{Hg}^0$ ) 与气态离子汞 ( $\text{Hg}^{2+}$ )。

#### 5.1.2 烟气气态汞排放连续监测系统 Vapor Phase Mercury Continuous Emission Monitoring System(Hg-CEMS)

本定义参考 HJ 1013 中 3.2 非甲烷总烃连续监测系统定义，将本术语定义为能连续采集

和测试烟气气态汞污染物排放浓度和排放量所需要的全部设备，并给出简称 Hg-CEMS。

### 5.1.3 转换效率 Conversion Efficiency

本定义参考 HJ 76 中 3.8 二氧化氮转换效率定义，指将离子汞( $\text{Hg}^{2+}$ )还原成元素汞( $\text{Hg}^0$ )的效率，是 Hg-CEMS 性能指标之一。

## 5.2 系统组成和描述

调研了国内外 Hg-CEMS 生产厂家，深入了解仪器的各个结构组成，如采样探头、校准单元、转换单元、分析单元，以及设备安装、质量检测、流量测量与控制、出厂检测等，同时结合用户使用情况对仪器组成进行修改。

本标准规定了 Hg-CEMS 主要由气态汞监测单元，烟气参数监测单元和数据采集与处理单元 3 部分组成。不仅监测气态汞浓度、还监测烟气参数（流速或流量、温度、压力、湿度、含氧量等），进而计算烟气气态汞排放速率和排放量，系统要具备显示各种数据、参数的功能，同时上传至管理部门。

## 5.3 技术要求

### 5.3.1 外观、工作条件、安全要求

此章节中外观、工作条件和安全要求与 HJ 76 保持完全一致。

### 5.3.2 功能要求

#### a) 样品采集和传输要求

本标准要求样品采集装置和传输管线加热温度一般在  $180^{\circ}\text{C}$  以上，来防止烟气凝结及汞的吸附。

#### b) 预处理设备

本标准要求系统自带的离子汞转换器，能够按照标准中 7.3.5 完成对转换效率的检查，系统应具备保证离子汞转换为元素汞之后不会发生逆反应的功能。

#### c) 校准单元要求

汞分析仪可以用汞标气钢瓶或系统自带内置汞标准源进行校准，两种方式都是可接受的。汞钢瓶标气比较昂贵且依赖进口，应用受限，目前广泛使用的是系统自带内置汞蒸气发生装置进行校准。

#### d) 数据采集和传输设备要求

此章节要求与 HJ 76 保持完全一致。

#### e) 辅助设备要求

此章节要求与 HJ 76 保持完全一致。

## 5.4 性能指标

参考了国内外 Hg-CEMS 相关标准，归纳了国内外系统厂家说明书或技术资料，确定 Hg-CEMS 的性能指标体系。通过多家 Hg-CEMS 的实验验证技术要求和性能指标的合理性。

Hg-CEMS 主要性能指标见表 7。零点漂移、量程漂移，示值误差，响应时间，重复性，转换效率测试采用统一的可溯源的标气发生器进行验证。

表 7 Hg-CEMS 性能指标

项目		考核指标
初检	零点漂移 (24h)	±5.0% F.S.
	量程漂移 (24h)	±5.0% F.S.
	零点漂移 (168h)	±5.0% F.S.
	量程漂移 (168h)	±5.0% F.S.
	示值误差	±5.0 %F.S.
	响应时间	≤300 s
	重复性	≤5.0%
	转换效率	≥90%
	标气发生精度	元素汞发生器±5%或±0.5 μg/m <sup>3</sup> ，取大者； 离子汞发生器±10%或±1.0 μg/m <sup>3</sup> ，取大者
	相对准确度	排放浓度 >5 μg/m <sup>3</sup> 时，相对准确度≤20%； ≤5 μg/m <sup>3</sup> 时，绝对误差≤1 μg/m <sup>3</sup>
复检	24 h 漂移	±5.0% F.S.
	准确度	排放浓度 >5 μg/m <sup>3</sup> 时，相对准确度≤20%； ≤5 μg/m <sup>3</sup> 时，绝对误差≤1 μg/m <sup>3</sup>

#### 5.4.1 性能指标要求

##### a. 响应时间

响应时间表征仪器测量速度的快慢。通常定义为从被测量发生阶跃变化的瞬时起，到仪器的指示达到稳态值的 90%止所经过的时间。通常用 T<sub>90</sub> 标注。

一般将响应时间分为上升响应时间和下降响应时间。

系统响应时间用量程气检测系统从瞬时变化到达到稳定值 90%所需要的时间。用零气和量程气检测系统的上升响应时间和下降响应时间。连续重复测定三次。

美国 EPA 国家标准 40 CFR PART 60 and 63 《National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Coal and Oil-Fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial-Commercial-Institutional Steam Generating Units》<sup>[1]</sup>中规定 Hg-CEMS 的响应时间为 15min，稳定示值达到所通高浓度标准气的 95%。在我国的 HJ 76-2017《固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物）排放连续监测系统技术要求及检测方法》中规定烟气其他气态参数监测系统的响应时间为 120s。

因此，综合国内外标准，考虑到我国汞排放的实际情况，Hg-CEMS 的响应时间指标定为 300s。

本次方法验证对 2 个型号进行了指标验证测试，没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求。表 8 为响应时间验证测试数据。

表 8 响应时间验证测试数据

仪器名称	验证结果 (s)	指标符合性
仪器 C	132	符合

仪器 E	150	符合
------	-----	----

b. 重复性

重复性指在相同测量条件下，对同一被测量进行连续多次测量所得结果之间的一致性。重复性用相对标准偏差表示。本标准考察系统的量程点重复性指标。

重复性检测条件包括相同的测量环境，相同的测量仪器及在相同的条件下使用，相同的位置及在短时间内的重复。总言之，就是在尽量相同的条件下，包括程序、人员、仪器、环境等，以及尽量短的时间间隔内完成重复测量任务。从数理统计和数据处理的角度来看，在这段时间内测量应处于统计控制状态，即符合统计规律的随机状态。重复观测中的变动性，正是由于各种影响量不能完全保持恒定而引起的。

Hg-CEMS 重复性检测方法：系统校准零点后，通入量程点气体，稳定后读数，重复 6 次，求 6 次读数的相对标准偏差。

重复性指标参照中国环境监测总站质检中心气体分析仪实验室测试结果，结合中国烟气汞排放实际情况以及国内外各仪器设备性能指标定为不超过 5.0%。

本次方法验证对 4 个型号进行了指标验证测试，没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求。表 9 为重复性验证测试数据。

表 9 重复性验证测试数据

仪器名称	验证结果 (%)	指标符合性
仪器 A	0.1%	符合
仪器 C	0.2%	符合
仪器 D	0.7%	符合
仪器 E	0.9%	符合

c. 示值误差

示值误差是判断仪器在量程范围内准确与否的重要指标。对于 Hg-CEMS，标准中使用低、中、高三种浓度的标准气体在现场检测示值误差。

美国 EPA 国家标准 40 CFR PART 60 and 63 《National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Coal and Oil-Fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial-Commercial-Institutional Steam Generating Units》中规定 Hg-CEMS 的示值误差为不超过参考浓度值的 10%。

在我国的 HJ 76-2017 《固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物）排放连续监测系统技术要求及检测方法》中规定烟气其他气态参数监测系统的示值误差为不超过量程的 2%。

因此，综合国内外的有关标准要求，考虑现场情况的复杂性，示值误差指标定为不超过量程的±5%。

本次方法验证对 4 个型号在 3 个线性点进行了指标验证测试，没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求。表 10 为示值误差验证测试数据。

表 10 示值误差验证测试数据

仪器名称	线性点	验证结果 (%)	指标符合性
仪器 A	低	0.6%	符合
	中	0.5%	符合
	高	-0.02%	符合
仪器 B	低	-0.3%	符合
	中	-0.2%	符合
	高	-1.2%	符合
仪器 C	低	0.8%	符合
	中	1.4%	符合
	高	1.7%	符合
仪器 E	低	0.05%	符合
	中	0.6%	符合
	高	0.2%	符合

d. 漂移

漂移包括零点漂移和量程漂移。

美国 EPA METHOD 30A 《DETERMINATION OF TOTAL VAPOR PHASE MERCURY EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES》中关于漂移的规定是每次进行系统标定误差检测的前后差不超过标定量程 3%或绝对差不超过  $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

美国 EPA 国家标准 40 CFR PART 60 and 63 《National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Coal and Oil-Fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial-Commercial-Institutional Steam Generating Units》中规定 Hg-CEMS 的 7 天漂移测试误差不能超过量程的 5%。其操作过程为每天通入高浓度的标准气体，待示值稳定后记录检测结果，求取该结果与参考浓度值的差，最大不能超过量程的 5%。

美国 EPA PS12A 《Specifications and Test Procedures For Total Vapor Phase Mercury Continous Emission Monitoring System in Stationary Source》中也规定了 Hg-CEMS 的 7 天标定漂移误差最大不能超过量程的 5%，其检测方法同 40 CFR PART 60 and 63。

因此，综合国内外的有关标准要求，考虑现场情况的复杂性，本标准将 Hg-CEMS 的漂移指标分为 24h 漂移和 168h 漂移（7 天），且均不得超过量程的 5%。

本次方法验证对 5 个型号进行了指标验证测试，1 台零点漂移超出，2 台量程漂移超出，认为该指标设置体现了先进性同时也比较合理，大多数仪器能满足标准要求。表 11 为 24h 漂移验证测试数据。

表 11 24h 漂移验证测试数据

仪器名称	漂移类型	验证结果 (%F.S.)	指标符合性
仪器 A	零点漂移	3.5%	超出
	量程漂移	4.8%	超出
仪器 B	零点漂移	0.01%	符合
	量程漂移	-1.2%	符合
仪器 C	零点漂移	-0.2%	符合
	量程漂移	-1.2%	符合
仪器 D	零点漂移	1.2%	符合
	量程漂移	-0.7%	符合

仪器 E	零点漂移	0.98%	符合
	量程漂移	2.8%	超出

e. 转换效率

因烟气中汞排放的形态比较复杂，有气态元素态汞、气态离子态汞和附着在粉尘上的颗粒态汞。对于气态总汞监测来说，应检测气态元素汞和气态离子态汞的总和，而目前的汞分析仪基本都是只能检测元素态汞，因此应把烟气中的离子态汞转换成元素态汞后进行分析。

美国 EPA METHOD 30A 《Determination Of Total Vapor Phase Mercury Emissions From Stationary Sources》中没有定义和检测转换效率的指标，但有 Hg-CEMS 系统完整性检测指标。检测过程为通入中或高浓度的 HgCl<sub>2</sub> 标准气体，待系统稳定后读取示值，求取与参考浓度的差值。该差值不能超过标定量程 5%。

美国 EPA 国家标准 40 CFR PART 60 and 63 《National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Coal and Oil-Fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial-Commercial-Institutional Steam Generating Units》中也没有定义和检测转换效率的指标，但有 Hg-CEMS 三点的系统完整性检测指标。检测过程为通入低、中、高浓度的 HgCl<sub>2</sub> 标准气体，待系统稳定后读取示值，求取与参考浓度的差值。该差值不能超过参考浓度的 10%。

分析美国 EPA 的标准，其实质上类似检测汞转换单元的转换效率。因此综合国内外的有关标准要求，考虑现场情况汞形态的复杂性，以及国内外设备的实际情况，设置转换效率检测指标，要求用高浓度的 HgCl<sub>2</sub> 标准气体进行检测时，转换效率不低于 90%。

本次方法验证对 3 个型号进行了指标验证测试，没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求。表 12 为转换效率验证测试数据。

表 12 转换效率验证测试数据

仪器名称	验证结果 (s)	指标符合性
仪器 E	96.69%	符合
仪器 H	98.3%	符合
仪器 I	97.1%	符合

f. 标气发生精度

指采用溯源级别更高的汞标气发生器（Field Reference Generator），对现场 Hg-CEMS 中的内置汞标气发生器输出标气浓度点进行验证。

美国 EPA 对元素汞标气发生器进行质控的溯源协议《Interim EPA Traceability Protocol for Qualification and Certification of Elemental Mercury Gas Generator》<sup>[13]</sup>中规定可以采用高级别的标准汞标气发生器（Field Reference Generator）、汞渗透管（Permeation Tube）、吸附管（Sorbent Tube）、钢瓶标气（Cylinder Gas）四种方法对现场 Hg-CEMS 中的内置汞标气发生器做定期质控检查。

综合国内外的有关标准要求，考虑现场情况汞形态的复杂性，以及国内外设备的实际情况，选择采用高级别的标准汞标气发生器校准分析仪后再检验内置汞源发生精度做为检测方

法。

采用高级别的标准汞标气发生器发生 80%量程汞标准气体，对气态汞分析仪进行校准。校准完成后，使用待测系统的内置汞标气发生器分别发生浓度为 20%量程、50%量程、80%量程 3 种汞标准气体，通入上述已校准的气态汞分析仪，读取并记录气态汞浓度测量值，计算汞发生浓度误差。

当采用上述方法，检测元素汞标气发生器时，计算标气发生浓度误差不能超过实测均值的 5%，或绝对误差不大于  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，取大者。当采用上述方法，检测离子汞标气发生器时，计算标气发生浓度误差不能超过实测均值的 10%，或绝对误差不大于  $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，取大者。

本次方法验证对 2 个型号进行了指标验证测试，没有超出，认为该指标设置较合理，大多数仪器能满足标准要求。表 13 为标气发生精度验证测试数据。

表 13 标气发生精度验证测试数据

仪器名称	验证结果 (s)	指标符合性
仪器 H (低)	0.99%	符合
仪器 H (中)	1.28%	符合
仪器 H (高)	0.38%	符合
仪器 I (低)	3.63%	符合
仪器 I (中)	-0.41%	符合
仪器 I (高)	-2.04%	符合

#### g. 准确度

准确度指参比方法与 Hg-CEMS 同步测定烟气中气态汞污染物浓度，取同时间区间的测定结果组成若干数据对，数据对之差的平均值的绝对值与置信系数之和与参比方法测定数据的平均值之比。

美国 EPA 国家标准 40 CFR PART 60 and 63 《National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Coal and Oil-Fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial-Commercial-Institutional Steam Generating Units》<sup>[14]</sup>中规定 Hg-CEMS 的相对准确度不能超过 20%，但被测浓度小于  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，与参比方法的测量结果绝对误差不能超过  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

美国 EPA METHOD 30A 《DETERMINATION OF TOTAL VAPOR PHASE MERCURY EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES》中也规定了 Hg-CEMS 相对准确度不能超过平均参考测试值的 20%，当被测浓度小于  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，绝对误差不能超过  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

因此参考国内外有关标准，结合国内实际情况，本标准相对准确度设为：

当排放浓度  $> 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，相对准确度  $\leq 20\%$ ；当排放浓度  $\leq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，绝对误差  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

本次方法验证详细比对数据见附件一。现场一比对结果显示，参比方法测气态汞浓度均小于  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，在线仪器 C 与手工方法 F 组成数据对 16 组，比较绝对误差均小于  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （最大误差  $0.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），符合本标准中指标要求；在线仪器 B 与手工方法 F 组成数据对 17 组，比较绝对误差均小于  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （最大误差  $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），符合本标准中指标要求。在线仪器 C 与第二个手工方法 G 组成数据对 15 组，比较绝对误差均小于  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （最大误差  $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），

符合本标准中指标要求；在线仪器 B 与第二个手工方法 G 组成数据对 17 组，比较绝对误差均小于  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （最大误差  $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），符合本标准中指标要求。表 14-1~表 14-4 为现场一准确度验证测试数据。

表 14-1 准确度验证测试数据

序号	开始结束时间 (时、分)	参比方法测量值 仪器 F	CEMS 测量值 仪器 C	数据对差=
1	16:05-17:05	0.343	0.115	0.228
2	11:45-12:45	0.078	0.096	0.018
3	12:58-13:58	0.099	0.105	0.005
4	15:17-16:17	0.087	0.099	0.012
5	16:28-17:28	0.147	0.107	0.040
6	11:26-12:26	0.105	0.057	0.048
7	12:35-13:35	0.079	0.050	0.029
8	13:43-15:43	0.055	0.051	0.004
9	15:53-16:53	0.104	0.067	0.037
10	17:00-9:00+1d	0.016	0.719	0.703
11	10:38-11:38	0.106	0.023	0.083
12	11:40-13:40	0.068	0.015	0.053
13	14:45-16:45	0.049	0.017	0.032
14	17:00-20:30	0.058	0.189	0.131
15	11:35-12:35	0.077	0.021	0.056
16	12:45-13:45	0.101	0.016	0.085
参比方法平均值				0.098
数据对差绝对值的最大值				0.703

表 14-2 准确度验证测试数据

序号	开始结束时间 (时、分)	参比方法测量值 仪器 F	CEMS 测量值 仪器 B	数据对差=
1	16:05-17:05	0.343	0.015	0.328
2	11:45-12:45	0.078	0.041	0.037
3	12:58-13:58	0.099	0.012	0.087
4	16:28-17:28	0.147	0.027	0.12
5	12:35-13:35	0.079	0.005	0.074
6	13:43-15:43	0.055	0.004	0.051
7	10:38-11:38	0.106	0.004	0.102
8	11:40-13:40	0.068	0.004	0.064
9	14:45-16:45	0.049	0.007	0.042
10	11:30-12:30	0.107	0.008	0.099
11	12:35-13:35	0.111	0.002	0.109
12	13:40-14:40	0.114	0.002	0.112
13	14:50-15:50	0.088	0.001	0.087
14	16:00-17:00	0.089	0.002	0.087
15	11:35-12:35	0.077	0.002	0.075
16	12:45-13:45	0.101	0.003	0.098
17	14:00-15:00	0.103	0.002	0.101

参比方法平均值	0.106
数据对差绝对值的最大值	0.328

表 14-3 准确度验证测试数据

序号	开始结束时间 (时、分)	参比方法测量值 仪器 G	CEMS 测量值 仪器 C	数据对差=
1	16:05-17:05	0.112	0.115	0.003
2	11:45-12:45	0.165	0.096	0.069
3	12:58-13:58	0.091	0.105	0.014
4	15:17-16:17	0.104	0.099	0.005
5	16:28-17:28	0.086	0.107	0.021
6	11:26-12:26	0.076	0.057	0.019
7	12:35-13:35	0.109	0.050	0.059
8	13:43-15:43	0.090	0.051	0.039
9	15:53-16:53	0.050	0.067	0.017
10	10:38-11:38	0.118	0.023	0.095
11	11:40-13:40	0.048	0.015	0.033
12	14:45-16:45	0.045	0.017	0.028
13	17:00-20:30	0.094	0.189	0.095
14	11:35-12:35	0.089	0.021	0.068
15	12:45-13:45	0.104	0.016	0.088
参比方法平均值				0.092
数据对差绝对值的最大值				0.095

表 14-4 准确度验证测试数据

序号	开始结束时间 (时、分)	参比方法测量值 仪器 G	CEMS 测量值 仪器 B	数据对差=
1	16:05-17:05	0.112	0.015	0.097
2	11:45-12:45	0.165	0.041	0.124
3	12:58-13:58	0.091	0.012	0.079
4	16:28-17:28	0.086	0.027	0.059
5	12:35-13:35	0.109	0.005	0.104
6	13:43-15:43	0.090	0.004	0.086
7	10:38-11:38	0.118	0.004	0.114
8	11:40-13:40	0.048	0.004	0.044
9	14:45-16:45	0.045	0.007	0.038
10	11:30-12:30	0.114	0.008	0.106
11	12:35-13:35	0.123	0.002	0.121
12	13:40-14:40	0.095	0.002	0.093
13	14:50-15:50	0.081	0.001	0.08
14	16:00-17:00	0.118	0.002	0.116
15	11:35-12:35	0.089	0.002	0.087
16	12:45-13:45	0.104	0.003	0.101
17	14:00-15:00	0.118	0.002	0.116
参比方法平均值				0.100
数据对差绝对值的最大值				0.124

现场二比对结果显示，参比方法气态汞浓度均小于 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，在线仪器 E 与手工方法组成数据对 32 组，比较绝对误差均小于 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （最大误差 0.99  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），符合本标准中指标要求符合本标准中要求。表 15 为准确度验证测试数据。

表 15 准确度验证测试数据

序号	参比方法测量值	CEMS 测量值 仪器 E	数据对差=
1	2.41	1.53	0.88
2	3.35	3.22	0.13
3	2.92	2.08	0.84
4	1.93	2.14	0.21
5	2.71	2.07	0.64
6	2.06	2.40	0.34
7	0.69	1.68	0.99
8	1.36	1.66	0.3
9	1.49	1.62	0.13
10	0.92	1.60	0.68
11	0.94	1.60	0.66
12	1.26	1.51	0.25
13	1.52	1.47	0.05
14	1.41	1.57	0.16
15	1.47	1.50	0.03
16	1.04	1.03	0.01
17	1.35	1.12	0.23
18	1.08	1.57	0.49
19	0.62	1.52	0.9
20	1.75	1.44	0.31
21	0.90	1.56	0.66
22	1.50	1.63	0.13
23	1.47	1.06	0.41
24	0.538	0.308	0.23
25	0.392	0.650	0.258
26	0.176	0.200	0.024
27	0.210	0.174	0.036
28	0.082	0.268	0.186
29	0.174	0.180	0.006
30	0.126	0.242	0.116
31	0.149	0.318	0.169
32	0.148	0.325	0.177
参比方法平均值			1.192
数据对差绝对值的最大值			0.99

## 5.5 检测流程

检测主要是在现场进行。

现场检测包括初检，90 d 运行和复检。系统正常运行 168 h 后进行检测，检测期间不少于 168 h。检测期间不允许进行计划外的维护、检修和调节。系统技术指标初检合格，并连续运行 90 d 以后，开始复检。复检期间不少于 24 h。

## 5.6 质量保证

质量保证是监测过程的全面质量管理，包含了保证环境监测数据准确可靠的全部活动和措施。本标准是对 Hg-CEMS 性能技术要求和检测方法的规定。连续监测系统安装和测定位置的选择依据 HJ 75 规定，参比方法采样位置和采样点的选择依据 GB/T 16157 规定，本标准不再赘述。

现场检测（初检和复检）质量保证部分，主要考虑以下因素以保证检测的有效性：

- a) 工况的稳定性；
- b) 样品采集的代表性。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

由于本标准主要用于 Hg-CEMS 仪器设备设计、生产以及检测等工作，因此验证工作由中国环境监测总站组织，分别在上海、河南组织有关单位和人员通过多次仪器测试对方法进行方法验证。

参与验证的技术人员均为国内具备固定污染源烟气排放连续监测系统仪器设备检验资格证书的相关专家和检验技术人员。

本次标准编制验证的方案：首先，使用各类国内外 Hg-CEMS 对照编制标准中针对仪器功能和使用等提出的具体要求进行试验和检查，提出编制标准方法的适用性；其次，使用各类 Hg-CEMS 按照编制标准的技术要求和检测方法中的每个性能指标逐一进行相关性能测试，汇总分析测试结果并同编制标准中的技术指标要求进行比较评判，验证编制标准中各性能指标的科学性和合理性。

### 6.2 方法验证过程

#### （1）方法验证的主要过程

本次编制标准的方法验证工作主要由验证实验室独立完成，验证过程中各实验室使用现有的检测仪器和相关装备，按照标准编制文本中要求的仪器技术指标和检测方法至少进行了 3 台（套）以上的仪器的验证测试，得到了大量的仪器测试基础数据，在此基础上大家共同协商和汇总，形成了《方法验证报告》。

#### （2）标准编制验证数据的统计和汇总

本次编制标准对 Hg-CEMS 检测指标 7 个。其中 24h 漂移、示值误差、重复性、响应时间、转换效率、标气发生精度通过标准物质验证。准确度使用参比方法与被验证设备同时在污染源现场测实际样气进行比对，由于验证时 HJ 917 标准还未发布，使用的是美国 EPA

Method 30B 方法作为参比方法，所使用的参比仪器为《方法验证报告》“附表 1-2 使用仪器情况登记表”中序号 5~7 的仪器。

(3) 《方法验证报告》见附件一。

## 7 标准实施建议

为切实加强本标准的实施，规范我国 Hg-CEMS 的技术要求，提高我国 Hg-CEMS 的质量，促进 Hg-CEMS 为环境管理服务，各 Hg-CEMS 生产厂商在研发、生产和检验 Hg-CEMS 时应严格执行本标准；各检测机构在对 Hg-CEMS 进行性能检测时也应严格按照本标准的规定要求进行。另外，在组织 Hg-CEMS 安装、调试、验收和日常比对及监督考核时可参照执行本标准。从技术角度，生态环境部应加强本标准修订后的宣贯和培训，使各 Hg-CEMS 生产和销售企业理解本标准并贯彻实施在其仪器的生产、研发及售后服务上，使各级环境监测和监管部门了解 Hg-CEMS 仪器设备的新要求和新特点，提升环境管理能力和水平。

## 8 参考文献

- [1] European Parliament. Directive 2001/80/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants. Directive 2001/80/EC[S/OL]. Council of the European Union: European Parliament, 2001
- [2] 国家环境保护局科技标准司. 固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法. HJ 543-2009[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [3] 国家环境保护局科技标准司. 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[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017
- [4] German Institute for Standardization. Air Quality-Stationary Source Emissions-Manual Method of Determination of the Concentration of Total Mercury. DIN EN 13211: 2001[S/OL]. Germany: German Institute for Standardization, 2001
- [5] German Institute for Standardization. Air Quality-Stationary Source Emissions-Determination of Total Mercury: Automated Measuring Systems. DIN EN 14884: 2005[S/OL]. Germany: German Institute for Standardization, 2005
- [6] Environmental Protection Agency. National. Determination of Total Vapor Phase Mercury Emissions from Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure). Method 30A[S/OL]. America: Environmental Protection Agency, 2013
- [7] Environmental Protection Agency. Determination of Total Vapor Phase Mercury Emissions from Coal-Fired Combustion Sources using Carbon Sorbent Traps. Method 30B[S/OL]. America: Environmental Protection Agency, 2013
- [8] Environmental Protection Agency. Specification of Test Procedures for Total Vapor Phase Mercury Continuous Emissions Monitoring Systems in Stationary Sources. PS 12A[S/OL]. America: Environmental Protection Agency, 2013
- [9] Environmental Protection Agency. Specification of Test Procedures for Monitoring Total

- Vapor Phase Mercury Emissions from Stationary Sources Using a Sorbent Trap Monitoring System. PS 12B[S/OL]. America: Environmental Protection Agency, 2013
- [10] Environmental Protection Agency. Appendix K-Quality Assurance and Operation Procedures For Sorbent Trap Monitoring System. 40 CFR Part 75 [S/OL]. America: Environmental Protection Agency, 2008
- [11] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method). ASTM D 6784-2002[S/OL]. America: American Society for Testing and Materials, 2002
- [12] Japanese Industrial Standards Association. Methods for determination of mercury in stack gas. JIS K0222-1997[S/OL]. Japan: Japanese Industrial Standards Association, 1997
- [13] National Institute of Standards and Technology. Interim EPA Traceability Protocol for Qualification and Certification of Elemental Mercury Gas Generator[S]. America: National Institute of Standards and Technology, 2009
- [14] Environmental Protection Agency. National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Coal and Oil-Fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial-Commercial-Institutional Steam Generating Units. 40 CFR PART 60 and 63[S/OL]. America: Environmental Protection Agency, 1976

附件一

# 方法验证报告

方法名称：固定污染源烟气气态汞排放连续监测系统技术要求及检测方法

项目承担单位：中国环境监测总站

验证单位：中国环境监测总站 上海市环境监测中心

项目负责人及职称：周刚 高级工程师

通讯地址及电话：北京市安外大羊坊 8 号院（乙） 电话：01084943050

报告编写人及职称：周刚高级工程师

报告日期：2025 年 1 月 8 日

## 1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
1	中国环境监测总站	周刚	男	39	高级工程师	环境监测	14
		王强	男	45	正高级工程师	环境监测	21
		迟颖	女	51	高级工程师	环境监测	18
		梁宵	男	43	高级工程师	环境监测	16
		张杨	女	37	高级工程师	环境监测	13
		钟琪	男	36	高级工程师	环境监测	14
		杨凯	男	51	研究员	环境监测	21
		赵金宝	男	37	工程师	环境监测	12
2	上海市环境监测中心	孙毅	男	43	高级工程师	环境监测	21
		邓继	男	38	工程师	环境工程	13
		徐宏	男	42	工程师	环境监测	18
		杨文雨	男	27	助理工程师	环境工程	5
3	北京雪迪龙科技股份有限公司	崔厚欣	男	42	教授级高工	测控专业	15
		付斌	男	40	高级工程师	机械设计	17
		韩占恒	男	40	高级工程师	仪器仪表	15
		朱伟	男	38	高级工程师	自动化	15
4	上海华川环保科技有限公司	田英明	男	53	高级工程师	自动化	25
		黄龙	男	42	高级工程师	自动化	13
5	杜拉革仪器(上海)有限公司	薛毅	男	43	工程师	机械工程	16
6	西克麦哈克(北京)仪器有限公司	方培基	男	65	教授级高工	应用化学	40
		聿振千	男	60	教授级高工	自动化	35
7	北京华新安科技发展有限公司	程杰	男	41	高级工程师	应用化学	13
8	南京埃森环境技术有限公司	曹炜	男	40	工程师	自动化	16
9	广州嵘焯生环保产品有限公司	黄兆开	男	46	工程师	精密仪器	16

附表 1-2 使用仪器情况登记表

序号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
1	固定污染源气态汞自动监测仪器	SCM-900Hg	SN201703041412	自动校准 0-100 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 0.1 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	北京雪迪龙科技股份有限公司
2	固定污染源气态汞自动监测仪器	3300Xi	SNHC315153792741551235	手动校准 0.5-1900 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 0.1 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	上海华川环保科技有限公司
3	固定污染源气态汞自动监测仪器	HM-1400TRX	SN21341515231	手动校准 0-400 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 0.1 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	杜拉革仪器(上海)有限公司
4	固定污染源气态汞自动监测仪器	MERCEM300Z	SK56164334	手动校准 0-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / 0-45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / 0-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / 0-1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ <2%F.S.	西克麦哈克(北京)仪器有限公司
5	固定污染源气态汞分析仪	IRM-915	SND23145151	手动校准 0.1-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.1 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	北京华新安科技发展有限公司
6	固定污染源气态汞自动采样器	PMS30B	SN3294893025	手动校准 0.1-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 流量计量精确度 $\leq$ 2.5%	南京埃森环境技术有限公司
7	固定污染源气态汞自动采样器	XC-30B	XC6KEPC-183	采样流速：0~60L/min 流量准确度 $\pm$ 1%	武汉天虹环保产业股份有限公司
8	固定污染源气态汞自动监测仪器	System 400Hg	SN30257025	手动校准 0-45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.5 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	广州嵘焯生环保产品有限公司

## 2 验证数据结果

### 2.1 固定污染源烟气气态汞连续监测系统通标检测汇总

表 2-1 通标验证测试结果汇总

指标名称	本标准指标	验证结果					备注
		Model A	Model B	Model C	Model D	Model E	
零点漂移/24h	±2.0% F.S.	3.5%	0.01%	-0.2%	1.2%	0.98%	1 台超出
量程漂移/24h	±2.0% F.S.	4.8%	-1.2%	-1.2%	-0.7%	2.8%	2 台超出
重复性	≤5.0%	0.1%	--	0.2%	0.7%	0.9%	符合
示值误差（低）	±5.0% F.S.	0.6%	-0.3%	0.8%	--	0.05%	符合
示值误差（中）	±5.0% F.S.	0.5%	-0.2%	1.4%	--	0.6%	符合
示值误差（高）	±5.0% F.S.	-0.02%	-1.2%	1.7%	--	0.2%	符合
响应时间	≤300 s	--	--	132 s	--	--	符合
现场比对（与 F 手工分析结果误差）	当排放浓度 ≤5μg/m <sup>3</sup> 时，绝对误差 ≤1μg/m <sup>3</sup>	--	-0.3 μg/m <sup>3</sup>	0.7 μg/m <sup>3</sup>	--	--	符合
现场比对（与 G 手工分析结果误差）	当排放浓度 ≤5μg/m <sup>3</sup> 时，绝对误差 ≤1μg/m <sup>3</sup>	--	-0.1 μg/m <sup>3</sup>	0.1 μg/m <sup>3</sup>	--	0.99 μg/m <sup>3</sup>	符合

表 2-2 通标验证补充测试结果汇总

指标名称	本标准指标	验证结果			备注
		Model E	Model H	Model I	
示值误差（低）	±5.0% F.S.	-0.09%	-		符合
示值误差（中）	±5.0% F.S.	0.20%	-		符合
示值误差（高）	±5.0% F.S.	0.18%	-		符合
重复性	5%	0.07%	-		符合
零点漂移/24h	±2.0% F.S.	0.64%	-		符合
量程漂移/24h	±2.0% F.S.	0.16%	-		符合
响应时间	≤300 s	150 s	-	69 s	符合
转换效率	≥90%	96.69%	98.3%	97.1%	符合
元素汞标气发生精度（低）	±5%标称值或 ±0.5 μg/m <sup>3</sup>	-	0.99%	3.63%	符合
元素汞标气发生精度（中）		-	1.28%	-0.41%	符合
元素汞标气发生精度（高）		-	0.38%	-2.04%	符合

## 2.2 现场一比对数据汇总

验证现场：上海张江某垃圾焚烧尾气。

两个型号 Hg-CEMS 与两家手工参比方法（Method 30B，平行双样取均值）比对数据汇总，单位（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。

表 2-3 比对测试结果（现场一）

样品编号	采样时间	手工 F 数据	手工 G 数据	在线 C 数据	在线 B 数据	C 绝对误差 1	C 绝对误差 2	B 绝对误差 3	B 绝对误差 4
991030 993676	16:05-17:05	0.343	0.112	0.115	0.015	-0.228	0.003	-0.328	-0.097
990102 990194	11:45-12:45	0.078	0.165	0.096	0.041	0.018	-0.069	-0.037	-0.124
991021 993904	12:58-13:58	0.099	0.091	0.105	0.012	0.005	0.014	-0.087	-0.079
990760 991037	15:17-16:17	0.087	0.104	0.099	-	0.012	-0.005	-	-
991156 991127	16:28-17:28	0.147	0.086	0.107	0.027	-0.040	0.021	-0.120	-0.059
990369 991142	11:26-12:26	0.105	0.076	0.057	-	-0.048	-0.019	-	-
994116 993897	12:35-13:35	0.079	0.109	0.050	0.005	-0.029	-0.059	-0.074	-0.104
990319 990646	13:43-15:43	0.055	0.090	0.051	0.004	-0.004	-0.039	-0.051	-0.086
990112 990094	15:53-16:53	0.104	0.050	0.067	-	-0.037	0.017	-	-
990626 990809	17:00-9:00+1 d	0.016	-	0.719	-	0.703	-	-	-
994106 993396	10:38-11:38	0.106	0.118	0.023	0.004	-0.083	-0.095	-0.102	-0.114
994104 993920	11:40-13:40	0.068	0.048	0.015	0.004	-0.053	-0.033	-0.064	-0.044
993936 990215	14:45-16:45	0.049	0.045	0.017	0.007	-0.032	-0.028	-0.042	-0.038
005233 006512	17:00-20:30	0.058	0.094	0.189	-	0.131	0.095	-	-

样品编号	采样时间	手工 F 数据	手工 G 数据	在线 C 数据	在线 B 数据	C 绝对误差 1	C 绝对误差 2	B 绝对误差 3	B 绝对误差 4
990621 005749	11:30-12:30	0.107	0.114	-	0.008	-		-0.099	-0.106
990104 990318	12:35-13:35	0.111	0.123	-	0.002	-		-0.109	-0.121
990783 990654	13:40-14:40	0.114	0.095	-	0.002	-		-0.112	-0.093
990571 993632	14:50-15:50	0.088	0.081	-	0.001	-		-0.087	-0.08
990561 990009	16:00-17:00	0.089	0.118	-	0.002	-		-0.087	-0.116
991061 990039	11:35-12:35	0.077	0.089	0.021	0.002	-0.056	-0.068	-0.075	-0.087
994074 993571	12:45-13:45	0.101	0.104	0.016	0.003	-0.085	-0.088	-0.098	-0.101
994105 993615	14:00-15:00	0.103	0.118	-	0.002	-		-0.101	-0.116

现场一比对结果显示，气态汞浓度均小于  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，在线 B 和在线 C 分别与手工方法数据比较绝对误差，均小于  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，符合本标准中要求。

### 2.3 现场二比对数据汇总

验证现场：河南澠池某电解铝厂尾气。

Hg-CEMS 与参比方法（Method 30B，平行双样取均值）比对数据汇总，单位（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。

表 2-4 比对测试结果（现场二）

序号	手工方法数据	在线 E 数据	绝对误差	序号	手工方法数据	在线 E 数据	绝对误差
1	2.41	1.53	-0.88	17	1.35	1.12	-0.23
2	3.35	3.22	-0.13	18	1.08	1.57	0.49
3	2.92	2.08	-0.84	19	0.62	1.52	0.90

序号	手工方法数据	在线 E 数据	绝对误差	序号	手工方法数据	在线 E 数据	绝对误差
4	1.93	2.14	0.21	20	1.75	1.44	-0.31
5	2.71	2.07	-0.64	21	0.90	1.56	0.66
6	2.06	2.40	0.34	22	1.50	1.63	0.13
7	0.69	1.68	0.99	23	1.47	1.06	-0.41
8	1.36	1.66	0.30	24	0.538	0.308	0.230
9	1.49	1.62	0.13	25	0.392	0.650	0.258
10	0.92	1.60	0.68	26	0.176	0.200	0.024
11	0.94	1.60	0.66	27	0.210	0.174	0.036
12	1.26	1.51	0.25	28	0.082	0.268	0.186
13	1.52	1.47	-0.05	29	0.174	0.180	0.006
14	1.41	1.57	0.16	30	0.126	0.242	0.116
15	1.47	1.50	0.03	31	0.149	0.318	0.169
16	1.04	1.03	-0.01	32	0.148	0.325	0.177

现场二比对结果显示，气态汞浓度均小于  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，在线 E 与手工方法数据比较绝对误差，均小于  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，符合本标准中要求。