

ICS 13.040.50

CCS T00/09

团 体 标 准

T/CSES XXXX—20XX

环境空气中气态汞连续自动监测技术规范

Technical specifications for continuous automatic monitoring of gaseous mercury in
ambient air

(征求意见稿)

中国环境科学学会发布

20XX—XX—XX 发布

20XX—XX—XX 实施

目 次

前 言	11
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 系统技术要求	2
5 系统安装与验收	3
6 系统运行要求	5
7 质量保证和质量控制	6
8 数据有效性	7
9 年度运行报告	7
附 录 A（规范性附录） 环境空气中气态汞连续自动监测系统性能指标技术要求	8
附 录 B（规范性附录） 金膜富集冷原子荧光光谱法或金膜富集冷原子吸收光谱法气态汞连续自动监测系统功能要求	13
附 录 C（规范性附录） 塞曼背景校正原子吸收光谱法法气态汞连续自动监测系统功能要求..	15
附 录 D（资料性附录） 饱和汞蒸汽发生器的使用	17
附 录 E（资料性附录） 背景大气中气态汞连续自动监测系统设备清点、巡检、检查、维修记录表	20

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由国家环境分析测试中心提出。

本文件由中国环境科学学会归口。

本文件起草单位：国家环境分析测试中心、湖南省生态环境监测中心、上海华川环保科技有限公司、北京格致同德科技有限公司、唯识技术（天津）有限公司、河北先河环保科技股份有限公司。

本文件主要起草人：俞奔、张利飞、刘岩、刘金林、郭婧、唐晗昱、刘承友、刘梦、宋冰冰、魏凤、龙雯琪、谢沙、陈埴禾、秘峥、黄立国、潘本锋。

环境空气中气态汞连续自动监测技术规范

1 适用范围

本技术规范规定了开展环境空气中气态汞连续自动监测的相关内容，包括环境空气中气态汞的连续自动监测点位、系统安装与验收、系统技术要求、系统运行要求、质量保证和质量控制、数据有效性判断、年度运行报告等。

本技术规范适用于环境空气中气态汞的金膜富集冷原子荧光法、金膜富集冷原子吸收法和塞曼背景校正原子吸收法的连续自动监测。其中金膜富集冷原子荧光法适用的气态汞浓度范围为标准状况下 $0.4 \sim 100 \text{ ng/m}^3$ ，金膜富集冷原子吸收法和塞曼背景校正原子吸收法适用的气态汞浓度范围为标准状况下 $2 \sim 100 \text{ ng/m}^3$ 。金膜富集冷原子吸收法和塞曼背景校正原子吸收法不适用于背景地区环境空气中气态汞的连续自动监测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 12519 分析仪器通用技术条件
- GB/T 34065 分析仪器的安全要求
- HJ 193 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统安装验收技术规范
- HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）
- HJ 910 环境空气 气态汞的测定 金膜富集/冷原子吸收分光光度法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

气态汞 gaseous mercury

环境空气中以气体形式存在的汞或含汞化合物。

3.2

金膜富集冷原子荧光法 gold amalgamation collection and cold vapor atomic fluorescence spectrometry method

使用纯金或镀金捕集阱吸附气态汞，随后通过热解将吸附的汞再释放并使用冷原子荧光光度法测定汞浓度的方法。

3.3

金膜富集冷原子吸收法 gold amalgamation collection and cold vapor atomic absorption spectrometry method

使用纯金或镀金捕集阱吸附气态汞，随后通过热解将吸附的汞再释放并使用冷原子吸收分光光度法测定汞浓度的方法。

3.4

塞曼背景校正原子吸收法 Zeeman background correction and atomic absorption spectrometry method

使用塞曼效应进行背景校正的原子吸收分光光度法直接测定气态汞浓度的方法

3.5

正确度 trueness

多次重复测量所测得的量值的平均值与一个参考量值的一致程度。本标准中使用多个独立测量点重复测定的测量值与参考值之间相对误差的最大值衡量正确度。

3.6

精密度 precision

在规定条件下，独立测试结果间的一致程度。本标准中使用多个独立测量点重复测定得到测量值的相对标准偏差的最大值衡量精密度。

3.7

零点漂移 zero drift

在未进行维修、保养或调节的前提下，仪器按规定的时间运行后，仪器的读数与零输入之间的偏差。

3.8

量程漂移 span drift

在未进行维修、保养或调节的前提下，仪器按规定的时间运行后，仪器的读数与参考值之间的偏差。

3.9

有效数据率 validated data rate

一段时间内，监测数据有效的小时数占总运行小时数的百分比。

4 系统技术要求

4.1 系统原理与构成

4.1.1 工作原理

环境空气以稳定流量进入采样系统，穿过滤大气颗粒物的滤膜，获得净化后的空气。

对于金膜富集冷原子荧光法或金膜富集冷原子吸收法，金膜管中的金与气态汞形成金汞齐，从而富集净化后空气中的气态汞。在吸附前空气需通过碱石灰干燥管去除酸性气体和水汽。富集完成后将金膜管加热并再次释放出富集的气态汞，通过载气导入冷原子荧光光谱仪或冷原子吸收光谱仪进行检测。

对于塞曼背景校正原子吸收法，净化后的空气无需富集直接导入塞曼背景校正原子吸收光谱仪进行检测。

4.1.2 系统构成

连续自动监测系统由采样单元、分析单元、气源单元、数据采集与处理单元以及辅助设备等组成。采样单元主要由采样口、采样管路、采样动力等组成。

对于金膜富集冷原子荧光（吸收）光谱法，分析单元由富集单元和冷原子荧光光谱仪或冷原子吸收

光谱仪组成。富集单元主要包括富集、加热、冷却模块等。对于塞曼背景校正原子吸收光谱法，分析单元由塞曼背景校正原子吸收光谱仪组成。

气源单元主要由气源和管路等组成，用于提供系统运行所需的载气、内部校准用标准气体、零气等。

数据采集与处理单元用于采集、处理和存储监测数据，并能按指令传输监测数据和仪器设备工作状态信息。

其它辅助设备如不间断电源、停电自动保护、无线或有线数据传输设备等保障系统正常运行的设备。

4.2 通用及功能要求

4.2.1 通用要求

4.2.1.1 系统外观、结构应符合 GB/T 12519 规定；铭牌信息应符合 GB/T 12519 规定，还应包括仪器的额定电压和功率信息；主机面板显示清晰，字符、标识易于识别。

4.2.1.2 系统防电击要求应符合 GB/T 34065 规定；系统应配有稳压电源；高温加热区应设有防烫伤标识。

4.2.1.3 监测系统在以下环境条件中应能正常工作：

- a) 环境温度：15～35℃；
- b) 相对湿度：≤85%；
- c) 大气压：70～106 kPa；
- d) 供电电压：AC 220±22 V，50±1 Hz。

4.2.2 功能要求

- a) 采样单元的功能要求详见附录 B 中 B.1 及附录 C 中的 C.1；
- b) 分析单元的功能要求详见附录 B 中 B.2 及附录 C 中的 C.2；
- c) 气源单元的功能要求详见附录 B 中 B.3 及附录 C 中的 C.3；
- d) 数据单元的功能要求详见附录 B 中 B.4 及附录 C 中的 C.4。

4.2.3 性能指标

性能指标包括检出限、线性误差、正确度、精密度、系统残留、24h 零点漂移、24h 量程漂移、30d 量程漂移、30d 有效数据率和仪器平行性。测试方法及技术要求详见附录 A。

5 系统安装与验收

5.1 监测点位

5.1.1 布设原则

根据监测目的和建设需求，参照 HJ 664 相关内容，同时结合气象环流、区域输送、局地污染源、站点代表性等，选择和设置监测点位。

设置点位时，应优先选择正在运行环境空气中气态污染物连续自动监测的监测点位，或其它开展环境空气质量监测的现有点位；如现有点位不能满足需求时，再按照上述要求重新选择和确定监测点位。

5.1.2 基本要求

- a) 监测点位的位置一经确定后，应能满足长期使用的要求；
- b) 监测点位应具备足够的场地用于站房建设。如需建设采样塔，应具备相应的场地条件；
- c) 监测点位应具备电力稳定供应的条件；

d) 监测点位应能建立无线/有线数据通讯并可保持稳定的数据传输。

5.1.3 站点环境

站房周边土壤、站房建材及涂料、室内仪器仪表等设备中可能含有汞及其化合物。在系统安装前，需要对站点的室内外环境进行确认。

连续自动监测系统安装前，应根据 HJ 910 采用间断性的监测，初步掌握本地区环境空气中气态汞浓度，以确认站点环境是否对目标物的测定存在干扰。当站房周边或站房内气态汞浓度超出本地区大气背景浓度2倍时，应及时查找原因并进行改善，如移除潜在的汞污染源。如遇到无法改善的情况应更换监测站点。

新建站房的建筑及装修材料中不应包含或排放汞及其化合物；对使用现有站房的情况，应采取有效措施避免对气态汞的测定产生影响。

站房内应避免使用如水银温度计等含汞或添汞产品。

站房其它要求可参考 HJ 193 中相关内容。

5.2 系统安装

5.2.1 采样口

采样口离地面的高度应在（3~15）m 范围内。在保证监测点具有空间代表性的前提下，若所选点位周围半径（300~500）m 范围内建筑物平均高度在 20 m 以上，无法满足（3~15）m 的设置要求时，其采样口高度可以在（15~25）m 范围内选取。采样口离建筑物墙壁、屋顶等支撑物表面的距离应大于 1 m，若支撑物表面有实体围栏，采样口应高于实体围栏至少 0.5 m。确保在采样口周围 270°捕集空间范围内环境空气流动应不受任何影响。

采样口设置时应采取遮挡防止雨水进入采样口。采样口应设置疏水性含氟聚合物制的大气颗粒物滤膜（孔径 $\leq 0.45 \mu\text{m}$ ），防止大气颗粒物和湿沉降进入采样管路。采样口滤膜夹及采样管路均应使用含氟聚合物材料。

如监测站点安装有气体采样总管，且总管材质为含氟聚合物材料，或总管内涂层为含氟聚合物材料，则可以将采样口安装在采样总管上，否则应安装独立的采样口。

如环境空气中湿度较大，应对仪器与采样口之间连接的采样管线进行加热，加热温度一般控制在（30~50）℃。

5.2.2 分析仪器

分析仪器应水平安装或摆放在稳固的机柜内或平台上，并与附近墙壁至少保持 0.5 m 距离。仪器与采样口之间连接的管线应使用含氟聚合物材质。仪器的排气口应与站房的总排气管连接，或使用长效吸附材料吸收尾气中的汞。

5.2.3 气源

如分析仪器需使用载气，气体钢瓶应放置在温度和湿度适宜的地方，并用钢瓶柜或钢瓶架固定，同时便于后期进行漏气检查。在钢瓶安装减压阀并连接到气路后，应对阀门和管线进行漏气检查。载气纯度应不低于 99.999%。并在分析仪器之前的载气气路中接入一支金膜补集管去除载气中可能存在的气态汞。

如用于内部校准的自动汞标准气体发生器非分析仪器内置部件，应将该独立部件水平安装或摆放在稳固的机柜内或平台上，并与附近墙壁至少保持 0.5 m 距离。其与分析仪器之间的管线应使用含氟聚合物材质。

5.2.4 数据采集和传输设备

数据采集和传输设备可安装于机柜内或平台上，应能正确记录、存储、显示采集的数据和状态。监测数据记录、存储和显示时应转换为标准状况（273.15K，101.325kPa）。

5.2.5 系统调试

系统安装后验收前，应对系统进行调试。应在系统连续运行不少于 72 h 后进行调试。

5.3 系统试运行

现场完成系统安装、调试后，监测系统投入试运行。试运行至少 30 d。因故障等造成运行中断，监测系统恢复正常后，重新开始试运行。试运行期间获得的监测数据用于系统性能指标 30d 有效数据率和仪器平行性的测试和验收，为满足仪器平行性性能指标的测试和验收，系统供应者应额外提供一套完整的平行监测系统同步开展试运行。

5.4 系统验收

验收内容包括备件清点、系统性能指标验收、联网验收、相关档案和制度验收等。

5.4.1 备件清点

对照设备及备件清单，进行物品清点，记录并汇总设备、备件数量。检查设备、备件外观情况，对破损部位进行拍照并详细记录。验收表格参见附录 E。

5.4.2 性能指标验收

验收需对系统性能指标（4.3）进行验收。测试方法及技术要求详见附录 A。

5.4.3 联网验收

如监测设备具备联网功能则需进行联网验收。验收内容包括通信及数据传输验收、现场数据比对验收和联网稳定性验收等。具体参见 HJ 193 中相关要求。

5.4.4 相关档案和制度验收

系统技术档案，包括验收记录及相关材料、维护和校准等运行记录、维修记录等。系统运行管理办法，包括人员配备及职责、管理要求、设备维护和校准规定、质量保证和质量控制要求、数据有效性审核及报告要求等。记录表格参见附录 E。

6 系统运行要求

6.1 运行参数

系统的主要技术参数应与系统安装验收时的设置值保持一致。如确需对主要技术参数进行调整，应报告调整原因、调整时间等具体信息，待批准后开展参数调整试验和性能指标测试，编制并提交参数调整测试报告。

6.2 运行时间

环境空气中气态汞的连续自动监测应全年连续运行。其中：

- a) 正常的维护维修应尽量控制在 1 天以内；
- b) 因故障临时停运 3 天以上的，应在第 4 日报告停运情况；在设备恢复运行当天，报告故障排查、维护维修及运行情况；
- c) 因维护维修等原因需主动停运的，应提出相应的计划并提前一周上报；
- d) 因电力、天气等原因临时停运的，应及时报告设备停运及恢复运行情况；
- e) 如涉及设备或零部件更新更换，应提前一年列入计划并上报；设备或零部件更新更换时，需提

前一周进行报备。

6.3 日常巡检及维护

6.3.1 站点日常巡检

每周至少对站点站房及辅助设备进行一次定期巡检，巡检内容包括：

a) 检查系统所在房间的温度和湿度；尤其注意不同季节的室内外温差，及时调整室内温度或采取适当措施，防止因室内外温差造成采样管路中出现冷凝水。

b) 检查系统自动运行参数是否正常，数据记录是否完整。

c) 检查数据采集、传输与网络通讯是否正常。

d) 检查空调、不间断电源等辅助设备的运行状况是否正常，检查站房空调过滤网是否清洁，必要时进行清洗或更换。

e) 针对管理单位根据报送数据及相关记录发现的监测系统问题，进行必要的处理。

f) 记录巡检情况。

6.3.2 系统日常维护

连续自动监测系统运行时，应对系统进行定期维护，维护内容主要包括：

a) 检查采样管路中是否存在冷凝水，如存在冷凝水应及时处理，并对分析仪器进行彻底的检查，确保冷凝水未进入分析仪器。

b) 如监测设备具备联网功能，应每日远程查看仪器工作状态，发现异常应及时处理；如需维修，应记录发现的问题后及时联系维修，同时将相关情况报告。如监测设备不具备联网功能，应于每周三及周日分别导出监测数据进行保存，并上报数据。

c) 每周一次进行定期维护，内容包括：更换采样口设置的滤膜（如安装有碱石灰干燥管，则一并更换），并在更换后进行气密性检查；查看仪器相关参数，填写维护记录并上报管理单位。

7 质量保证和质量控制

7.1 计量器具

用于量值传递的计量器具应按照规定进行定期检定。

7.2 采样流量校准

每个月使用流量计对仪器采样流量和载气流量进行校准，记录校正系数。如实际流量与监测系统记录流量之间偏差超过 10%，则应报告并更换采样气路的质量流量计及配套的流量控制器。

7.3 内部校准

监测系统的内部校准周期不应超过 48 h。内部校准采用单点校准，校准峰面积（或峰高）与标准气体汞质量之间的响应系数与验收时的响应系数差异不应高于 10%。如响应系数下降幅度超过 10%应及时报告并进行外部校准。

7.4 外部校准

每六个月应进行一次外部校准。校准系列的设置详见附录 A.1.2。可使用饱和汞蒸汽发生器（附录 D）或渗透法定量汞蒸汽发生器产生所需的汞标准气体。如内部校准响应系数降幅超过 10%应立刻进行一次外部校准。

7.5 其它

- a) 同一监测站点的其他仪器设备进行校准等操作时，不应使用含汞气体或试剂。
- b) 每月定期对设备所在房间的室内空气进行分析，当发现气态汞浓度异常变化时，应及时查找原因并处理。
- c) 运维人员应参加相关比对及技术培训。

8 数据有效性

8.1 异常数据与无效数据

- a) 系统运行参数正常时，监测结果低于 0.5 ng/m^3 ，或高于 30 天滑动平均值三倍的监测数据为异常数据。
- b) 对于金膜富集冷原子荧光法或金膜富集冷原子吸收法监测系统，如冲洗阶段的监测结果无法清零，则直至下次清零之前的监测数据为异常数据。
- c) 进行系统检查、校准、维护维修等活动后，至下一次内部校准之前的数据为无效数据。
- d) 系统断电并重新开机后，至下一次内部校准之前的数据为无效数据。
- e) 如对仪器进行移动，待移动完成后重新开机，应立即进行一次内部校准，直至下一次内部校准前的监测数据为无效数据。

8.2 数据处理

除无效及缺失数据外的监测数据为有效数据。对异常、无效及缺失数据均应注明原因，并保留原始数据及相关记录。对监测数据进行统计分析时，应剔除无效数据。异常数据可依据专家审核结果参与统计分析。

9 年度运行报告

系统正常运行后，每年定期编制并提交当年的系统运行报告，主要内容包括：

- a) 系统运行整体情况；
- b) 系统停运及处理、维修维护情况；
- c) 数据处理、获取与传输情况；
- d) 载气使用与更换等情况；
- e) 日常巡检情况；
- f) 存在问题与建议。

附录 A

(规范性附录)

环境空气中气态汞连续自动监测系统性能指标技术要求

性能指标包检出限、线性误差、正确度、精密度、系统残留、24h 零点漂移、24h 量程漂移、30d 量程漂移、30d 有效数据率和仪器平行性。

A.1 测试方法

A.1.1 检出限

系统正常工作状态下，将零气发生器接在采样口，测定其产生的脱汞空气。连续测定 n ($n \geq 7$) 个读数。

如 n 个读数中不为零的读数个数比率 $\geq 80\%$ ，按照公式 (A.1) 计算检出限。

如 n 个读数中不为零的读数个数比率 $< 80\%$ ，应在站房内零气发生器和监测仪进气口之间的气路中安装一个含氟聚合物三通接头。此三通接头一端连接零气发生器，一端连接监测仪进气口，一端设置一含氟聚合物节流阀。关闭站房门窗，调节节流阀至最小流量同时确保监测仪连续获得非零的测量值。连续测定 n ($n \geq 7$) 个读数。按照公式 (A.1) 计算检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} \quad (\text{A.1})$$

式中： MDL —— 检出限， ng/m^3 ；

t —— 自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布值（单侧）；

r_i —— 第 i 个读数， ng/m^3 ；

\bar{r} —— n 个读数的平均值， ng/m^3 ；

i —— 读数的序号 ($i = 1, 2, \dots, n$)；

n —— 读数的个数。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 A.1 取值。

表 A.1 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

A.1.2 线性误差

系统正常工作状态下，将零气发生器接在采样口，依照系统设定的单次采样体积，采用外部注射的方法，依次注射换算后浓度为 0 ng/m³、20 ng/m³、40 ng/m³、60 ng/m³、80 ng/m³、100 ng/m³ 的汞标准气体。在使用饱和汞蒸气发生器产生汞标准气体并注射时，应确保在各浓度梯度上汞源的温度变化范围小于±0.1℃，并记录每次注射时汞源温度和注射体积。各测量点重复测定 n 次 ($n \geq 7$)，计算各测量点重复测定信号（峰面积或峰高）的平均值。用最小二乘法拟合汞标准气体中汞的浓度和测定信号的平均值，得到仪器的线性方程，见公式 (A.2)。按照公式 (A.3) 计算各测量点的线性方程回归值（不包含 0 ng/m³ 测量点）。按照公式 (A.4) 计算各测量点的线性误差，取结果绝对值最大者为仪器的线性误差。

$$\theta = a + bx \quad (\text{A.2})$$

$$x_i = \frac{\bar{A}_i - a}{b} \quad (\text{A.3})$$

$$\Delta x_i = \frac{|x_i - x_{si}|}{x_{si}} \times 100\% \quad (\text{A.4})$$

式中： θ —— 仪器测定信号；

a —— 截距；

b —— 斜率，m³/ng；

x —— 待测气体中汞的浓度，ng/m³。

\bar{A}_i —— 第 i 点的仪器测定值的平均值；

x_i —— 第 i 点的线性方程回归值；

x_{si} —— 第 i 点的汞标准气体中汞浓度，ng/m³；

Δx_i —— 第 i 点的线性误差，%。

A.1.3 正确度

系统正常工作状态下，将零气发生器接在采样口，依照系统设定的单次采样体积，采用外部注射的方法，依次注射换算后浓度为 20 ng/m³、40 ng/m³、60 ng/m³、80 ng/m³、100 ng/m³ 的汞标准气体。在使用饱和汞蒸气发生器产生汞标准气体并注射时，应确保在各浓度梯度上汞源的温度变化范围小于±0.1℃，并记录每次注射时汞源温度和注射体积。各测量点重复测定 n 次 ($n \geq 7$)。按照公式 (A.5) 计算各测量点正确度，取结果绝对值最大者为仪器的正确度。

$$RE_i = \frac{|\bar{x}_i - x_{si}|}{x_{si}} \times 100\% \quad (\text{A.5})$$

式中： RE_i —— 第 i 点的正确度，%；

\bar{x}_i —— 第 i 点测量值的平均值，ng/m³；

x_{si} —— 第 i 点汞标准气体浓度，ng/m³；

x_{ij} —— 第 i 点第 j 次测量值，ng/m³；

n —— 第 i 点的测量次数。

A.1.4 精密度

系统正常工作状态下，将零气发生器接在采样口，依照系统设定的单次采样体积，采用外部注射的方法，依次注射换算后浓度为 20 ng/m³、40 ng/m³、60 ng/m³、80 ng/m³、100 ng/m³ 的汞标准气体。在使用饱和汞蒸气发生器产生汞标准气体并注射时，应确保在各浓度梯度上汞源的温度变化范围小于±0.1℃，并记录每次注射时汞源温度和注射体积。各测量点重复测定 n 次 ($n \geq 7$)。按照公

式 (A.6) 计算各测量点精密度, 取结果绝对值最大者为仪器的精密度。

$$RSD_i = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n-1}}}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (\text{A.6})$$

式中: RSD_i —— 第 i 点的精密度, %;
 x_{ij} —— 第 i 点第 j 次测量值, ng/m^3 ;
 \bar{x}_i —— 第 i 点测量值的平均值, ng/m^3 ;
 n —— 第 i 点的测量次数。

A.1.5 系统残留

系统正常工作状态下, 将零气发生器接在采样口, 依照系统设定的单次采样体积, 采用外部注射的方法, 注射换算后浓度为 $80 \text{ ng}/\text{m}^3$ 的汞标准气体。标准气体测定完成后连续两次测定零气发生器产生的脱汞空气。第二次测定值为系统残留。

A.1.6 24h 零点漂移

系统正常工作状态下, 将零气发生器接在采样口, 测定其产生的脱汞空气, 重复测定 3 次得到测量值的平均值。测量结束后, 监测系统连续运行 24 h (期间不允许任何维护和校准) 后, 重复上述操作, 并计算 24 h 后 3 次测量值的平均值。按照公式 (A.7) 计算 24 h 零点漂移。

$$d_{24h} = |\bar{c}_{24h} - \bar{c}_0| \quad (\text{A.7})$$

式中: d_{24h} —— 24 h 零点漂移, ng/m^3 ;
 \bar{c}_{24h} —— 24 h 后测量值的平均值, ng/m^3 ;
 \bar{c}_0 —— 24 h 前测量值的平均值, ng/m^3 。

A.1.7 24h 量程漂移

系统正常工作状态下, 将零气发生器接在采样口, 依照系统设定的单次采样体积, 采用外部注射的方法, 注射换算后浓度为 $80 \text{ ng}/\text{m}^3$ 的汞标准气体, 重复测定 3 次得到测量值的平均值。在使用饱和汞蒸气发生器产生汞标准气体并注射时, 应确保汞源的温度变化范围小于 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 并记录每次注射时汞源温度和注射体积。测量结束后, 监测系统连续运行 24 h (期间不允许任何维护和校准) 后, 重复上述操作, 并计算 24 h 后 3 次测量值的平均值。按照公式 (A.8) 计算 24h 量程漂移。

$$D_{24h} = |\bar{c}_{24h} - \bar{c}_0| \quad (\text{A.8})$$

式中: D_{24h} —— 24 h 量程漂移, ng/m^3 ;
 \bar{c}_{24h} —— 24 h 后测量值的平均值, ng/m^3 ;
 \bar{c}_0 —— 24 h 前测量值的平均值, ng/m^3 。

A.1.8 30d 量程漂移

系统正常工作状态下, 将零气发生器接在采样口, 依照系统设定的单次采样体积, 采用外部注射的方法, 注射换算后浓度为 $80 \text{ ng}/\text{m}^3$ 的汞标准气体, 重复测定 3 次得到测量值的平均值。在使用饱和汞蒸气发生器产生汞标准气体并注射时, 应确保汞源的温度变化范围小于 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 并记录每次注射时汞源温度和注射体积。测量结束后, 监测系统连续运行 30 d (期间不允许仪器调整和外部校准, 并保持周期性的内部校准) 后, 重复上述操作, 并计算 30 d 后 3 次测量值的平均值。按照公式 (A.9) 计算 30d 量程漂移。

$$D_{30d} = \frac{|\bar{C}_{30d} - \bar{C}_0|}{80} \times 100\% \quad (\text{A.9})$$

式中： D_{30d} —— 30 d 量程漂移，%；
 \bar{C}_{30d} —— 30 d 后测量值的平均值， ng/m^3 ；
 \bar{C}_0 —— 30 d 前测量值的平均值， ng/m^3 。

A.1.9 30d 有效数据率

监测系统调试完毕后，连续试运行 30 d。期间不允许仪器调整和外部校准，并保持周期性的内部校准。统计 30 d 内有效数据（9.2）的采样次数。按照公式（A.10）计算 30d 有效数据率。

$$VA_{30d} = \frac{N \times T}{30 \times 24} \times 100\% \quad (\text{A.10})$$

式中： VA_{30d} —— 30 d 有效数据率，%；
 N —— 30 d 内有效数据采样次数；
 T —— 单次采样时长，h。

A.1.10 仪器平行性

在同一实验环境条件下，将至少 n ($n \geq 2$) 套监测系统的采样口调整至同一高度，采样口间距为 1 m 左右，同时统一单次采样时长。选择高中低不同污染浓度天气各 3 d 进行监测，监测期间每天至少生成 20 h 监测数据，记录每套监测系统监测值的小时均值为 c_{ij} ，其中 i 为监测系统编号 ($i = 1, 2, \dots, n$)， j 为小时序号 ($j = 1, 2, \dots, m$)。按照公式（A.11）和公式（A.12）计算仪器平行性。

$$P_j = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_{ij} - \bar{c}_j)^2}{n}}}{\bar{c}_j} \times 100\% \quad (\text{A.11})$$

$$P = \sqrt{\frac{1}{m} \times \sum_{j=1}^m (P_j)^2} \quad (\text{A.12})$$

式中： P_j —— n 套系统第 j 个小时的平行性，%；
 c_{ij} —— 第 i 套监测系统第 j 个小时的监测均值， ng/m^3 ；
 \bar{c}_j —— n 套系统第 j 个小时的监测均值的平均值， ng/m^3 ；
 i —— 监测系统编号， $i = 1, 2, \dots, n$ ；
 n —— 系统套数；
 j —— 小时序号， $j = 1, 2, \dots, m$ ；
 P —— 仪器平行性，%；
 m —— 采样次数。

A.2 性能指标技术要求

环境空气中气态汞连续自动监测系统应满足表 A.2 中的性能指标技术要求。

表 A.2 性能指标技术要求

性能指标	监测方法		
	金膜富集冷原子荧光法	金膜富集冷原子吸收法	塞曼背景校正原子吸收法
检出限	$\leq 0.1 \text{ ng/m}^3$	$\leq 0.5 \text{ ng/m}^3$	$\leq 0.5 \text{ ng/m}^3$
线性误差	$\leq 5 \%$	$\leq 5 \%$	$\leq 5 \%$
正确度	$\leq 5 \%$	$\leq 5 \%$	$\leq 5 \%$
精密度	$\leq 10 \%$	$\leq 10 \%$	$\leq 10 \%$
系统残留	$\leq 0.5 \text{ ng/m}^3$	$\leq 0.5 \text{ ng/m}^3$	$\leq 0.2 \text{ ng/m}^3$
24 h 零点漂移	$\leq 0.3 \text{ ng/m}^3$	$\leq 0.3 \text{ ng/m}^3$	$\leq 0.3 \text{ ng/m}^3$
24 h 量程漂移	$\leq 2 \text{ ng/m}^3$	$\leq 2 \text{ ng/m}^3$	$\leq 2 \text{ ng/m}^3$
30 d 量程漂移	$\leq 3 \%$	$\leq 3 \%$	$\leq 3 \%$
30 d 有效数据率	$\geq 80 \%$	$\geq 80 \%$	$\geq 80 \%$
仪器平行性	$\leq 20 \%$	$\leq 20 \%$	$\leq 20 \%$

附录 B

(规范性附录)

金膜富集冷原子荧光光谱法或金膜富集冷原子吸收光谱法气态汞连续自动监测系统功能要求

金膜富集冷原子荧光光谱法或金膜富集冷原子吸收光谱法气态汞连续自动监测系统主要包括采样单元、分析单元、气源单元和数据单元等，各单元的功能要求如下。

B.1 采样单元

B.1.1 采样口

采样口应设置大气颗粒物过滤膜以阻挡颗粒物进入补集单元。滤膜应选择疏水性含氟聚合物材质，孔径 $\leq 0.45\ \mu\text{m}$ 。滤膜夹应使用含氟聚合物材质，以避免对汞的吸附。滤膜应定期更换。

B.1.2 采样管路

采样口至分析单元的全部管路应使用含氟聚合物材质，避免使用金属、普通塑料、硅橡胶等材质管路。应在分析单元前设置填充碱石灰颗粒的过滤器以去除气流中的水汽、酸性气体。碱石灰颗粒过滤器应定期更换。

采样管路上应预设用于外部校准的注射口。

B.1.3 采样动力

应采用可将大气样品从采样口以设定流量稳定送入监测设备的无油抽气泵，且泵隔膜等泵材质不影响气态汞测定。设置质量流量计及配套的流量控制器读取及调节采样气体流量。

B.2 分析单元

B.2.1 富集单元

富集单元由金膜管、加热组件、冷却组件及配套的气路、气阀组成。金膜可以有多种形式，包括形态各异的纯金形成的疏松结构、镀金石英球、镀金硅藻土、镀金碳化硅等。仪器供应商应提供金膜管的气体流量上限、汞容量上限、可承受温度上限。金膜管要求三个月内内部校准的响应因子下降水平不超过 10%。

加热组件应在仪器设定时间内将金膜管加热至 $550\ \text{°C}$ 或以上，以释放金膜管中的汞。最高温度的提升有利于金膜管中干扰物质的去除。

冷却组件应在仪器设定的时间内将加热后的金膜管冷却至室温。

在气态汞的富集过程中，气阀应确保由采样口进入的环境空气通过金膜管。在分析过程中，气阀应切换，将 B.3.2 所涉及的载气导入金膜管。

B.2.2 光谱仪

可分为冷原子荧光光谱仪和冷原子吸收光谱仪，主要由汞灯、光池、光电探测器及配套的相关电子器件组成。特征波长为 $253.7\ \text{nm}$ 。连续运行状态下汞灯寿命不低于 6 个月。

B.3 气源单元

B.3.1 自动标准气体发生器

分析仪应配置内置或独立的自动标准气体发生器用于内部校准。发生器可依据设定参数定时产生定量的汞标准气体，并导入 B.2.1 所述的富集单元。发生器可采用饱和汞蒸汽法或渗透法等产生汞标准气体。发生器应具备恒温控制功能，温度偏差小于 $\pm 0.05\ \text{°C}$ ，温度波动度小于 $\pm 0.05\ \text{°C}$ 。

B.3.2 载气

如监测系统需使用惰性气体作为载气，应使用纯度不低于 99.999% 的氮气或氩气。否则可以使

用脱汞空气作为载气。设置质量流量计及配套的流量控制器读取及调节载气流量。

B.3.3 零气发生器

零气发生器应通过内置填充物对大气中汞的吸附，稳定产生并输出干燥、清洁的脱汞空气。零气发生器使用寿命应不低于 3 年。

B.4 数据单元

B.4.1 软件控制

监测系统软件应确保系统可在无人值守的条件下自动运行。软件应具备断电自动保护功能，断电后自动保存数据，记录断电时间并在通电后自动回复仪器运行。可实现系统状态参数在线监控与管理，具备故障记录、报警等自动功能。

软件应具有适用于外部校准的程序模块。该模块应可输入汞标准气体质量或浓度，并在注射结束后计算并保存响应因子。当执行外部校准时，可由操作员启动该模块。

B.4.2 数据保存及传输

监测系统应具有数据和运行日志存储和导出等功能，应能存储至少 12 个月的原始数据和运行日志。

监测系统至少采集并记录以下监测数据详情：监测数据实时时间、采样平均流量和采样体积、采样时长、峰面积（或峰高）、汞浓度值、监测时基线均值及基线漂移。

监测系统至少采集并记录以下内部校准或外部校准的数据详情：校准时间、汞标准气体流量和体积、校准时长、汞标准气体理论质量、校准浓度理论值、校准峰面积（或峰高）、响应因子、校准时基线均值及基线漂移。

附录 C

(规范性附录)

塞曼背景校正原子吸收光谱法法气态汞连续自动监测系统功能要求

塞曼背景校正原子吸收光谱法法气态汞连续自动监测系统主要包括采样单元、分析单元、气源单元和数据单元等，各单元的功能要求如下。

C.1 采样单元

C.1.1 采样口

采样口应设置大气颗粒物过滤膜以阻挡颗粒物进入补集单元。滤膜应选择疏水性含氟聚合物材质，孔径 $\leq 0.45 \mu\text{m}$ 。滤膜夹应使用含氟聚合物材质，以避免对汞的吸附。滤膜应定期更换。

C.1.2 采样管路

采样口至分析单元的全部管路应使用含氟聚合物材质，避免使用金属、普通塑料、硅橡胶等材质管路。

采样管路上应预设用于外部校准的注射口。

C.1.3 采样动力

应采用可将大气样品从采样口以设定流量稳定送入监测设备的无油抽气泵，且泵隔膜等泵材质不影响气态汞测定。设置质量流量计及配套的流量控制器读取及调节采样气体流量。

C.2 分析单元

塞曼背景校正原子荧光光谱仪主要由强磁场发生器、汞灯、偏振光调制器、光池、光电探测器及配套的相关电子器件组成。特征波长为 253.7 nm 。连续运行状态下汞灯寿命不低于 6 个月。

C.3 气源单元

C.3.1 自动标准气体发生器

分析仪应配置内置或独立的自动标准气体发生器用于内部校准。发生器可依据设定参数定时产生定量的汞标准气体，并导入 C.2 分析单元。发生器可采用饱和汞蒸汽法或渗透法等产生汞标准气体。发生器应具备恒温控制功能，温度偏差小于 $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ ，温度波动度小于 $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

C.3.2 载气

使用脱汞空气作为载气。设置质量流量计及配套的流量控制器读取及调节载气流量。

C.3.3 零气发生器

零气发生器应通过内置填充物对大气中汞的吸附，稳定产生并输出干燥、清洁的脱汞空气。零气发生器使用寿命应不低于 3 年。

C.4 数据单元

C.4.1 软件控制

监测系统软件应确保系统可在无人值守的条件下自动运行。软件应具备断电自动保护功能，断电后自动保存数据，记录断电时间并在通电后自动回复仪器运行。可实现系统状态参数在线监控与管理，具备故障记录、报警等自动功能。

软件应具有适用于外部校准的程序模块。该模块应可输入汞标准气体质量或浓度，并在注射结束后计算并保存响应因子。当执行外部校准时，可由操作员启动该模块。

C.4.2 数据保存及传输

监测系统应具有数据和运行日志存储和导出等功能，应能存储至少 12 个月的原始数据和运行日

志。

监测系统至少采集并记录以下监测数据详情：采样时间、采样流量、采样时长、汞浓度值、监测时基线均值及基线漂移。

监测系统至少采集并记录以下内部校准或外部校准的数据详情：校准时间、汞标准气体流量和体积、校准时长、汞标准气体理论质量、校准浓度理论值、校准峰面积（或峰高）、响应因子、校准时基线均值及基线漂移。

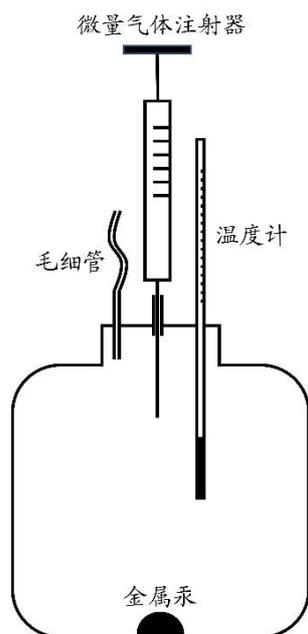
附录 D

(资料性附录)

饱和汞蒸汽发生器的使用

饱和汞蒸汽发生器是执行外部校准的常用设备，通过高硼硅玻璃、石英、或内表面惰性处理的封闭腔体中的金属汞挥发产生饱和汞蒸汽。

饱和汞蒸汽发生器示意图如附图 D.1。可根据该示意图自制汞蒸汽发生器，也可使用符合该原理的商品化设备。



附图 D.1 饱和汞蒸汽发生器示意图

D.1 温度计

温度计用来读取封闭腔体内饱和汞蒸汽温度，其温度分辨力优于 $0.001\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。该温度计应定期检定。饱和汞蒸汽浓度可查询附表 D.1。

D.2 微量气体注射器

用于向采样管路中预留的注射口内注射定量饱和汞蒸汽。注射器应具有气密性，且活塞芯杆前端应使用含氟惰性材料。推荐使用防堵型针头。

微量气体注射器应根据校准点浓度 (A.1.2) 和系统采样流量，选择合适的最大量程。

D.3 毛细管

用于平衡饱和汞蒸汽发生器内外压差。

D.4 使用饱和汞蒸汽发生器进行外部校准

在一次外部校准过程中，应使用同一支微量气体注射器。校准时应等待饱和汞蒸汽发生器温度稳定。在进行外部校准时，同一温度梯度下每次注射时的饱和汞蒸汽发生器温度变化范围小于 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。注射应使用同样的操作手法，步骤如下：

- 将微量气体注射器插入饱和汞蒸汽发生器，缓慢抽提活塞芯杆直至达到最大量程；
- 将微量气体注射器拔出饱和汞蒸汽发生器，推动活塞芯杆至所需体积的刻度线；

c) 将微量气体注射器插入系统采样管路中预设的外部校准注射口，确保出气孔位于气路内，且注射器针头不应碰触注射口内壁；

d) 缓慢推动活塞芯杆将汞蒸汽注射进气路。在注射完成后拔出微量气体注射器。

根据注射时饱和汞蒸汽发生器上温度计的读数，查询附表（D.1）获得饱和汞蒸汽浓度，根据注射体积计算注射的汞质量。

附表 D.1 饱和汞蒸汽浓度 (C) 和温度 (T) 对应表

T (°C)	C (pg/μL)										
5.0	3.519	10.0	5.552	15.0	8.619	20.0	13.176	25.0	19.853	30.0	29.504
5.1	3.552	10.1	5.602	15.1	8.693	20.1	13.286	25.1	20.014	30.1	29.734
5.2	3.585	10.2	5.652	15.2	8.769	20.2	13.398	25.2	20.175	30.2	29.966
5.3	3.619	10.3	5.703	15.3	8.845	20.3	13.510	25.3	20.338	30.3	30.200
5.4	3.652	10.4	5.754	15.4	8.921	20.4	13.622	25.4	20.502	30.4	30.436
5.5	3.686	10.5	5.806	15.5	8.998	20.5	13.736	25.5	20.668	30.5	30.673
5.6	3.720	10.6	5.858	15.6	9.076	20.6	13.851	25.6	20.834	30.6	30.912
5.7	3.755	10.7	5.910	15.7	9.155	20.7	13.966	25.7	21.002	30.7	31.153
5.8	3.790	10.8	5.963	15.8	9.234	20.8	14.083	25.8	21.171	30.8	31.395
5.9	3.825	10.9	6.016	15.9	9.313	20.9	14.200	25.9	21.342	30.9	31.639
6.0	3.860	11.0	6.070	16.0	9.393	21.0	14.318	26.0	21.513	31.0	31.885
6.1	3.896	11.1	6.124	16.1	9.474	21.1	14.437	26.1	21.686	31.1	32.133
6.2	3.932	11.2	6.179	16.2	9.556	21.2	14.557	26.2	21.860	31.2	32.382
6.3	3.968	11.3	6.234	16.3	9.638	21.3	14.678	26.3	22.035	31.3	32.633
6.4	4.005	11.4	6.289	16.4	9.721	21.4	14.800	26.4	22.212	31.4	32.886
6.5	4.042	11.5	6.345	16.5	9.804	21.5	14.923	26.5	22.390	31.5	33.141
6.6	4.079	11.6	6.402	16.6	9.889	21.6	15.046	26.6	22.569	31.6	33.397
6.7	4.117	11.7	6.459	16.7	9.973	21.7	15.171	26.7	22.750	31.7	33.656
6.8	4.155	11.8	6.516	16.8	10.059	21.8	15.296	26.8	22.932	31.8	33.916
6.9	4.193	11.9	6.574	16.9	10.145	21.9	15.423	26.9	23.115	31.9	34.178
7.0	4.232	12.0	6.632	17.0	10.232	22.0	15.550	27.0	23.300	32.0	34.441
7.1	4.271	12.1	6.691	17.1	10.319	22.1	15.679	27.1	23.485	32.1	34.707
7.2	4.310	12.2	6.750	17.2	10.407	22.2	15.808	27.2	23.673	32.2	34.975
7.3	4.349	12.3	6.810	17.3	10.496	22.3	15.938	27.3	23.861	32.3	35.244
7.4	4.389	12.4	6.870	17.4	10.586	22.4	16.070	27.4	24.051	32.4	35.515
7.5	4.429	12.5	6.931	17.5	10.676	22.5	16.202	27.5	24.243	32.5	35.788
7.6	4.470	12.6	6.992	17.6	10.767	22.6	16.335	27.6	24.435	32.6	36.064
7.7	4.511	12.7	7.054	17.7	10.859	22.7	16.470	27.7	24.630	32.7	36.341
7.8	4.552	12.8	7.116	17.8	10.951	22.8	16.605	27.8	24.825	32.8	36.620
7.9	4.594	12.9	7.179	17.9	11.044	22.9	16.742	27.9	25.022	32.9	36.901
8.0	4.636	13.0	7.242	18.0	11.138	23.0	16.879	28.0	25.221	33.0	37.183
8.1	4.678	13.1	7.306	18.1	11.233	23.1	17.017	28.1	25.420	33.1	37.468
8.2	4.721	13.2	7.370	18.2	11.328	23.2	17.157	28.2	25.622	33.2	37.755
8.3	4.764	13.3	7.435	18.3	11.424	23.3	17.297	28.3	25.824	33.3	38.044
8.4	4.807	13.4	7.500	18.4	11.521	23.4	17.439	28.4	26.029	33.4	38.335
8.5	4.851	13.5	7.566	18.5	11.619	23.5	17.581	28.5	26.234	33.5	38.628
8.6	4.895	13.6	7.632	18.6	11.717	23.6	17.725	28.6	26.442	33.6	38.923
8.7	4.939	13.7	7.699	18.7	11.816	23.7	17.870	28.7	26.650	33.7	39.220
8.8	4.984	13.8	7.766	18.8	11.916	23.8	18.016	28.8	26.860	33.8	39.519
8.9	5.029	13.9	7.834	18.9	12.017	23.9	18.163	28.9	27.072	33.9	39.820
9.0	5.075	14.0	7.903	19.0	12.118	24.0	18.311	29.0	27.285	34.0	40.123
9.1	5.121	14.1	7.972	19.1	12.220	24.1	18.460	29.1	27.500	34.1	40.429
9.2	5.167	14.2	8.041	19.2	12.323	24.2	18.610	29.2	27.716	34.2	40.736
9.3	5.214	14.3	8.112	19.3	12.427	24.3	18.761	29.3	27.934	34.3	41.046
9.4	5.261	14.4	8.182	19.4	12.531	24.4	18.914	29.4	28.154	34.4	41.357
9.5	5.308	14.5	8.254	19.5	12.637	24.5	19.068	29.5	28.375	34.5	41.671
9.6	5.356	14.6	8.325	19.6	12.743	24.6	19.222	29.6	28.597	34.6	41.987
9.7	5.405	14.7	8.398	19.7	12.850	24.7	19.378	29.7	28.821	34.7	42.306
9.8	5.453	14.8	8.471	19.8	12.958	24.8	19.535	29.8	29.047	34.8	42.626
9.9	5.502	14.9	8.544	19.9	13.067	24.9	19.694	29.9	29.275	34.9	42.949

附录 E

(资料性附录)

背景大气中气态汞连续自动监测系统设备清点、巡检、检查、维修记录表

附表 E.1 设备及备件清点情况记录表

编号	设备及备件名称	生产厂家	出厂编号	合同订购数量	装箱单数量	实收数量	外观(勾选)		资产编号	备注
							无损	受损		
1										
2										
3										
4										
5										
6										
注：1、验收清点内容包括说明书										
2、说明书应包括：仪器安装使用说明书、软件使用说明书、仪器维护手册等。										

验收人：_____

审核人：_____

审定人：_____

附表 E.2 站点人员巡检记录表

站点名称:		巡检时间: 年 月 日			巡检人:	
	序号	工作内容	是“√”	否“√”	备注	
站点日常巡检	1	检查站房内温湿度是否保持在正常范围内				
	2	检查采样管是否存在冷凝水				
	3	检查数据采集、传输与网络通讯是否正常				
	4	检查各种运维工具、仪器耗材、备件是否完好齐全				
	5	检查空调、电源等辅助设备的运行状况是否正常，检查站房空调机的过滤网是否清洁				
	6	检查各种消防、安全设施是否完好齐全				
系统日常维护	7	设备显示面板是否存在报错信号，或设备未运行				
	8	如使用载气，检查载气气瓶压力是否处于正常范围，必要时更换载气气瓶				
	9	每周更换采样口处滤膜，更换后进行检漏测试				
	10	如使用碱石灰干燥管，每两周更换碱石灰，更换后进行检漏测试				
	11	每季度更换设备样品气入口处滤膜，更换后进行检漏测试				
系统相关参数	12	载气流量是否正常			流量:	
	13	采样流量是否正常			流量:	

附表 E.3 中心实验室人员检查记录表

站点名称:

检查时间: 年 月 日

检查人:

类别	序号	内容	是	否	备注
站点日常巡检	1	检查系统自动运行参数是否正常			
系统日常维护	2	每日远程查看仪器工作状态是否正常			
	3	对更换关键零部件的仪器进行性能测试			
	4	每半年进行一次外部校准			
其他 (如有)					

附表 E. 4 设备维修记录表

设备名称及型号		出厂编号	
发现问题时间	年 月 日 时		
问题描述			
是否在保修期内	<input type="checkbox"/> 保修期限内 <input type="checkbox"/> 保修期限外 (打√)		
维修时间	年 月 日 时 (始) 至 年 月 日 时 (终)		
检测维修记录			
更换配件记录			
故障原因分析及预防			
维修后设备运行情况	<input type="checkbox"/> 可正常使用 <input type="checkbox"/> 无法正常使用 (打√)		
备注			
报修人:	维修人:	审定人:	