

《环境空气中气态汞连续自动监测技术规范》
(征求意见稿)
编制说明

《环境空气中气态汞连续自动监测技术规范》编制组

二〇二四年四月

目 录

一、工作简况	1
二、标准制修订原则	2
三、标准主要条文或技术内容的依据和专利情况说明	3
四、主要试验、验证及试行结果	12
五、与相关标准的关系分析	14
六、采用国际标准的程度及水平说明	14
七、重大分歧或重难点的处理经过和依据	15
八、贯彻措施及预期效果	15
九、其他应说明的事项	15
十、参考文献	15

一、工作简况

1.1 任务来源

《关于汞的水俣公约》于 2017 年 8 月 16 日生效。公约第 19 条规定缔约方应进行具有地域代表性的监测活动；第 22 条规定缔约方应从公约生效后的 6 年内开始对公约的成效进行评估，并提供以下方面的可比监测数据：环境中汞和汞化合物的存在和迁移情况，以及生物媒介和脆弱群体当中观察到的汞和汞化合物的含量趋势。2022 年 3 月召开的公约缔约方大会第四次会议（COP-4.2）宣布启动第一轮履约成效评估。由公约秘书处起草发布的文件《汞公约成效评估监测导则》将大气列为履约成效评估监测的核心介质，将气态汞列为第一层次（Tier 1）成效评估监测的主要对象。

为支撑我国《关于汞的水俣公约》履约工作，依据国家履约需求及相关工作部署，为规范环境空气中气态汞的连续自动监测，特制定本技术规范。

1.2 主要工作过程

确定制订任务后，国家环境分析测试中心（以下简称“分测中心”）于 2022 年 5 月成立了技术规范编制组，由从事多年汞监测和履约监测的技术人员组成。编制组成立后，通过检索、查询、收集了国内外相关文献资料，对现有的技术方法和工作需求进行了调研，并初步确定了拟采取的技术路线，草拟了标准文本。

2022 年 11 月，编制组邀请国内外主要气态汞连续自动监测设备厂家，于山东省威海市俚岛镇大气监测站开展为期一个月的监测比对活动，根据比对结果对标准文本进行修改。

2023 年 10 月，在监测司主管部门的指导下完成技术规范草案的专家研讨会。专家委员会形成意见认为本技术规范的制订对于测定环境空气中汞的水平，完善汞的标准体系，促进汞的环境空气质量管理，支持履行《汞公约》具有重要作用，并建议优先列入国家生态环境监测标准预研究项目清单。

2023 年 12 月，根据《中国环境科学学会标准管理办法（试行）》的相关要

求，经召开立项专家论证会等工作程序，编制组起草了本标准初稿并经中国环境科学学会审议正式立项。

2024年4月，中国环境科学学会根据《中国环境科学学会标准管理办法（试行）》的相关要求组织召开了本标准征求意见稿的技术审查会，专家组就标准内容的科学性和合理性等进行了质询和讨论，同意本标准通过技术审查。

1.3 主要起草人及其所做的工作

本标准起草单位包括：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。

本标准主要起草人包括：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、陈培禾、秘峥、黄立国、潘本锋。其中俞奔、张利飞、刘岩负责起草并全面协调标准制订工作，以及各阶段标准内容的审核；刘金林、郭婧、唐晗昱、刘承友、刘梦负责资料的收集分析、标准起草和文本编写工作；宋冰冰、魏凤、龙雯琪、谢沙、陈培禾、秘峥、李传新、黄立国、潘本锋负责相关实验开展、数据整理分析、文本修改等。

二、标准制修订原则

依据《中国环境科学学会标准管理办法（试行）》、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）等标准的相关要求，开展本技术规范的研究和制订工作。

本技术规范编制的基本原则如下：系统构成及性能指标能够满足环境空气中气态汞连续自动监测的工作需求；验收、运行及维护要求、质量保障和质量控制等要求科学合理。

三、标准主要条文或技术内容的依据和专利情况说明

3.1 编制背景

汞是一种对全球环境及人类健康产生威胁的重金属污染物。由于常温下的金属汞具有挥发性，汞会随着全球大气循环进行迁移，并通过干湿沉降进入地表生态系统。

大气是汞在地表循环过程中最重要的储库和迁移转化场所。全球大气中汞的储量约为 4400 吨，其中每年经由人为源排放进入大气的汞约为 2500 吨，相当于陆地排放总量的一半以上。大气汞主要来自于人为活动（人为源）和自然过程（自然源）的汞排放。其中人为源主要包括化石燃料燃烧、城市垃圾和医疗垃圾焚烧、有色金属冶炼、水泥生产和氯碱工业等^[1]，而自然源主要包括火山地热活动、植物、土壤和水体表面挥发作用，以及森林火灾等。

大气汞的形态主要包括气态单质汞、活性气态汞、颗粒态汞和湿沉降汞等，气态汞由其中的气态单质汞和活性气态汞组成。气态单质汞是大气汞最主要的赋存形态。气态单质汞具有较低的水溶性、而且化学反应惰性大，因此具有较长的大气居留时间（0.5-2.0 年），能够随大气环流进行全球性传输^[2]。模型估算的全球大气中气态单质汞的总量在 4000 吨左右，约占大气汞总量的 80%以上^[3]。气态单质汞在迁移的过程中会发生多种转化过程，并以凋落物结合汞、二价汞及颗粒物结合汞的形式沉降至地表。

活性气态汞是以气体形式存在的氧化态汞，比气态单质汞具有更强的化学活性，易溶于水或吸附在颗粒物表面并沉降至地表，因此在大气中的居留时间远小于气态单质汞，平均居留时间为数天至数周。其在大气汞总量中占比少于 10%。

在地表的土壤或水体环境中，地表的无机汞会经过微生物作用转变为有机汞。有机汞具有高度的生物有效性，可通过食物摄取进入食物链并随之传递，同时它具有生物累积和生物放大效应，相对于周边的环境介质而言，有机汞可在高营养级生物体内富集百万至上亿倍。有机汞在生物体内可与神经系统中蛋白质及脂类结合，破坏神经系统功能，产生神经毒性。此外有机汞可穿透胎盘屏障，影响胎儿的发育。作为公害事件“日本水俣病事件”的罪魁祸首，汞对于高营养级

生物，特别是人类的健康威胁不可忽视。

除了通过食物链暴露以外，在汞矿冶炼地区、涉汞工业（如氯乙烯、含汞医疗器械生产等）场地等污染区域生活或工作的居民还面临呼吸暴露的风险。这些经由呼吸活动进入人体的无机汞也会产生慢性的毒性效应，威胁人体健康。

气态汞在非排放源点位区域的浓度仍然极低。目前全球大气汞观测网络近地表现观测数据显示，北半球背景区气态汞平均浓度在 $1.5 \sim 1.7 \text{ ng/m}^3$ ，而赤道和南半球背景区平均浓度在 $0.80 \sim 1.50 \text{ ng/m}^3$ ^[4]。根据 2015 年的综述统计，我国城市地区气态汞浓度为 $2.50 \sim 28.6 \text{ ng/m}^3$ ，偏远背景地区为 $1.60 \sim 5.07 \text{ ng/m}^3$ ^[5]。随着我国履约工作的推进，气态汞浓度逐年下降^[6]。气态汞极低的浓度导致对监测系统的检出限和灵敏度的要求非常高。

3.2 国内外研究现状

3.2.1 国内研究现状

我国气态汞的人为排放源主要包括煤炭燃烧、水泥生产、有色金属冶炼、钢铁工业、固废焚烧等，而天然排放源包括已沉降汞的地表再释放及少量的地质活动（如火山、地热温泉等）释放^[6]。2017 年我国大气汞的人为排放总量为 444 t，其中火电厂、燃煤工业锅炉、有色金属冶炼、水泥熟料生产、钢铁工业等五项重点排放源在总排放量中贡献的比例分别为 45%、23%、15%、11%和 6%^[7]。

我国是《关于汞的水俣公约》的缔约方之一。根据公约的要求，我国颁布了《关于汞的水俣公约》生效公告（公告 2017 年 第 38 号），对汞矿开采、含汞催化剂使用、含汞或添汞产品销售和进出口做出禁限。如至 2032 年 8 月 16 日全面禁止原生汞矿开采，自 2017 年 8 月 16 日起禁止新建使用含汞催化剂的氯乙烯生产工艺，2019 年 1 月 1 日起禁止使用含汞催化剂生产乙醛等。同时通过超低排放等措施的推广和实施，我国降低了如火电厂等人为排放源的大气汞排放量，人为源排放规模从 2013 年的 571 t 下降至 2017 年的 444 t^[7]。随着“十四五”期间超低排放措施在其他排放源的推广，我国人为活动造成的大气汞排放规模有望进一步下降。

我国环境空气中汞的监测最早于 1998 年由中国科学院生态环境研究中心联

合美国康涅狄格大学合作在北京开展。使用仪器为俄罗斯 Lumex 公司生产的 RA-915 汞分析仪。随后中国科学院包括地球化学研究所、城市与环境研究所、青藏高原研究所、西北生态环境资源研究院等多个院所，以及包括清华大学、西南大学、中国科学技术大学等在内的国内部分高校在我国 30 余个地区开展了或长或短的气态汞监测。2013 年，在 973 计划资助下，中国科学地球化学研究所、清华大学、中国科学技术大学和西南大学在我国建立了由 9 个野外台站（吉林长白山、青海瓦里关、云南哀牢山、新疆巴音布鲁克、浙江大梅山、北京密云水库、上海崇明岛、重庆四面山）组成的大气汞监测网络。此监测网络沿用了 GMOS 所制定的相关标准方法和操作程序，使用仪器为加拿大 Tekran 公司的 Tekran 2537 系列大气汞自动分析仪。随着 973 计划的项目结题，其中部分野外台站的大气汞监测也随之停止。

生态环境部主持的气态汞监测最早由华南环境科学研究所于 2009 年广东鼎湖山开展，随后在海南五指山、福建武夷山、广东南岭等站点也进行过为期数月甚至数年的气态汞监测，使用仪器为加拿大 Tekran 公司的 Tekran 2537 系列大气汞自动分析仪。

2021 年起，国家环境分析测试中心根据生态环境部的安排，负责组织开展《2021 年国家生态环境监测方案》第六十五项：汞公约履约成效评估监测的相关工作。截至 2022 年，在上海市、江苏省生态环境厅（局），威海市生态环境局，以及中国科学院等地方单位的支持和协助下，国家环境分析测试中心在上海淀山湖站、威海俚岛站和云南哀牢山站开展了气态汞的手工监测和自动监测，自动监测设备为加拿大 Tekran 公司的 Tekran 2537 系列大气汞自动分析仪。与此同时，分测中心组织国内外相关气态汞监测仪器厂商，在上述三个监测站点分别开展了现场监测仪器比对工作。于 2022 年 11 月在俚岛站开展的比对工作汇集了六家厂商提供的气态汞监测仪，包括两家国产厂商。根据比对结果，分测中心发现部分设备存在对非温和环境的适应性，如高原低气压环境、森林高湿度环境、沿海高盐度环境等。此外由于缺乏对应的监测方法，获得的监测数据具有不同的时间分辨率，同时缺乏外部质控手段。

《汞公约履约成效评估监测导则》将气态汞监测作为履约成效评估监测的基础监测内容。为了有效的支持管理决策，科学的评估履约成效，有必要在我国建立气

态汞监测网络并开展持续性的监测。

我国目前用于气态汞监测的方法标准为《环境空气 气态汞的测定 金膜富集/冷原子吸收法》(HJ 910-2017)。该方法适用于气态汞的手工监测。然而气态汞的手工监测需要投入较多的人力进行实施,且仅能提供时间分辨率为24小时的监测数据。因此无法提供具有高空间分辨率和时间分辨率的监测数据用于履约成效评估。作为对比,连续自动监测方法可以提供比手工监测时间分辨率更高的监测数据,同时降低人力的投入,是国内外科研领域进行气态汞监测的常用方法。在履约成效评估监测体系中,连续自动监测可及时准确的提供气态汞的时空分布数据,为气态汞的源解析及排放清单的校验、气态汞的迁移规律分析及大气传输模型的评估、我国气态汞的长期变化趋势分析和减排治污政策的制定提供基础的科学数据。然而我国目前并没有气态汞连续自动监测对应的标准方法或技术规范。

履约监测是“十四五”生态环境保护工作重要业务领域。《“十四五”生态环境保护规划》提出要认真履行持久性有机污染物和汞及其化合物等领域国际环境公约,开展履约成效评估。生态环境部下属地方监测站中已有部分配备了气态汞连续自动监测设备。然而由于相关标准方法或技术规范的缺失,设备的运行状态不佳,监测数据质量较差。为了规范环境空气中气态汞的连续自动监测,亟需制定相关的技术规范用于指导实际监测工作。

3.2.2 国外研究现状

由于对食品,特别是海洋鱼类食物中汞暴露风险的关注,欧美等国家地区率先开展了气态汞监测。加拿大是全球最早组建国家级大气汞监测网络的国家。1996年由加拿大环保署主持开始建立加拿大大气汞监测网络(CAMNet)运行至今。目前组成该网络的9个野外台站主要位于远离人为源的偏远地区或者受一定人为源影响的偏远地区,用于研究全球或者区域大气汞背景。该网络所有台站配备加拿大Tekran公司生产的Tekran 2537系列大气汞自动分析仪,对气态汞进行连续监测。

美国大气汞监测网络(AMNet)始建于2009年并运行至今,隶属于美国国家大气沉降项目(NADP)。该网络由22个野外台站组成,同样多数位于远离人为源的偏远地区。台站均配置加拿大Tekran公司生产的Tekran 2537/1130/1135

大气形态汞自动分析仪监测气态单质汞、活性气态汞和颗粒态汞的含量。美国大气汞观测网络形成了一整套的网络操作规范，其中包括仪器操作规范、数据质量控制规范、野外观测站周、月、季度和年度设备维护操作报告等。通过这些措施确保获得高质量的大气汞监测数据。采集的数据上传至 NADP 委员会，这些数据经 NADP 开发的观测数据质量管理和控制软件（AMNet Quality Control）进行数据校验，合格的数据编辑为 1 小时和 3 小时平均值，保存在 NADP 官方的网络数据库中。

2010 年开始的全球大气汞观测网络项目（GMOS）结束于 2015 年，由欧盟委员会资助，意大利大气科学研究所主持，联合全球 16 个国家和地区的环境科学研究机构建立的全球汞观测网络。观测网络由共计 36 个地表野外观测台站组成，其中包括 10 个 GMOS 一级野外台站、16 个 GMOS 二级野外台站、9 个 GMOS 外延一级野外台站和 1 个 GMOS 外延二级野外台站。台站均配置加拿大 Tekran 公司生产的 Tekran 2537 系列大气汞自动分析仪，对气态单质汞进行监测。为了加强各野外台站观测数据的有效性和可比性，GMOS 制定了一整套的有关野外观测、仪器维护和数据质量控制的标准操作方法和程序，以获得高质量的大气汞观测数据。各 GMOS 野外观测台站观测的原始数据，每年分 1-2 次上传至 GMOS 建立的网络数据库，经由 GMOS 开发的数据质量校验程序（GMOS-Data Quality Management (G-DQM)）验证后，剔除掉无效的观测数据后最终保存在 GMOS 官方的网络数据库。

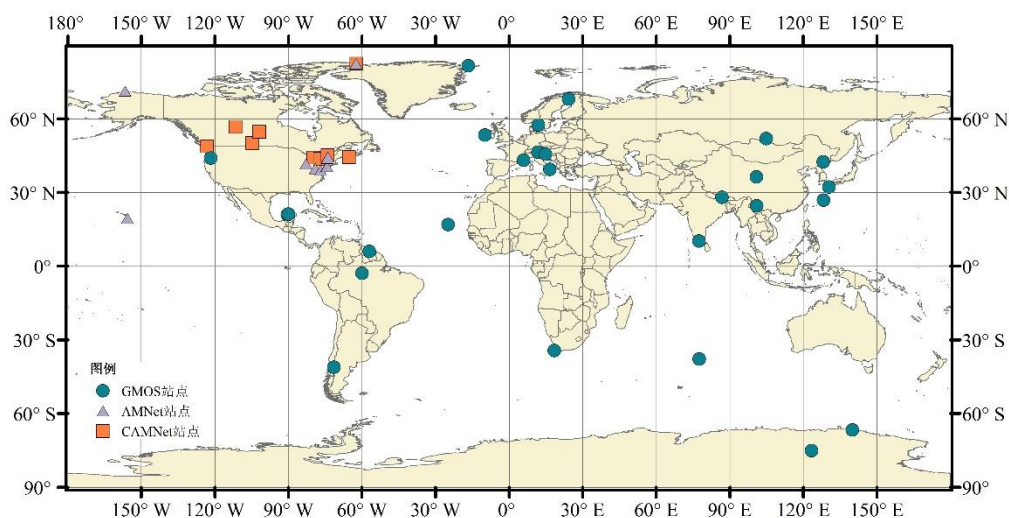


图 1 全球主要大气汞监测网络站点组成（CAMNet、AMNet、GMOS）

这些大气汞监测网络受到建设初期仪器设备供应条件的限制，所配备的监测仪几乎全部为加拿大 Tekran 公司设备，因此制定的相关标准操作方法和操作程序、数据质量控制规范等几乎只适用于该型号监测仪。目前仅有欧盟发布了用于环境空气中气态汞连续自动监测的标准《Ambient air quality - Standard method for the determination of total gaseous mercury》(EN 15852:2010)。

3.3 标准主要内容

本标准由 9 个主体部分和 5 个附录部分组成。主体部分包括适用范围、规范性引用文件、术语和定义、系统技术要求、系统安装与验收、系统运行要求、质量保证和质量控制、数据有效性、年度运行报告；附录部分包括附录 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、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、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自动监测系统功能要求、附录 D（资料性附录）饱和汞蒸汽发生器的使用、附录 E（资料性附录）环境空气中气态汞连续自动监测系统设备清点及巡检记录。

3.3.1 适用范围

本规范的监测对象为环境空气中气态汞，监测其含量是《汞公约》履约成效评估监测的基本要求，同时也可满足其它监测需求，如评估重点地区敏感人群的大气汞暴露或涉汞生产过程中人员的暴露风险等。根据前期调研的结果并参考 EN 15852:2010，气态汞连续自动监测的原理主要包括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，因此本技术规范在制订过程中对此三类方法分别进行了适应性的验证，根据检出限划分了不同方法的监测适用范围。由于原子吸收法较高的检出限，本技术规范认为此类方法不适用于背景地区的监测。

3.3.2 规范性引用文件

根据分析方法制修订的技术要求，以及背景大气中气态汞连续自动监测的实

际情况，引用已有的相关标准文件。如通用仪器要求引用了 GB/T 12519 《分析仪器通用技术条件》，仪器安全要求引用了 GB/T 34065 《分析仪器的安全要求》，点位布设引用了 HJ 664 《环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）》，手工监测方法引用 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》，性能指标、测定方法和联网验收引用了 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》

3.3.3 术语和定义

本技术规范明确气态汞的定义，达到与现有标准体系衔接的目的。并对涉及的监测方法、性能参数等给出定义。监测方法的定义参考了 EN 15852:2010 和 HJ 910，性能参数的定义如正确度、精密度引自 HJ 168，零点漂移、量程漂移引自 HJ 193，有效数据率引自 HJ 1010。

3.3.4 系统技术要求

常见的气态汞连续自动监测系统依据的工作原理可以分为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。前两种方法使用金膜管对气态汞进行预富集，塞曼背景校正原子吸收法无需预富集步骤。根据各部分实现的具体功能不同，系统可分为采样单元、分析单元、气源单元、数据采集与处理单元以及辅助设备。

主要包括系统的外观、安全及工作要求，与一般的分析设备要求无异。

根据金膜富集管的使用与否将系统区分，并分别对采样单元、分析单元、气源单元和数据单元的功能要求进行规定。

采样单元由采样口、采样管路和采样动力组成。由于汞的吸附性，采样口的颗粒物过滤单元和采样管路均需要使用特氟龙或石英材质。为了避免大气湿沉降进入采样管，采样口滤膜规定使用疏水性特氟龙滤膜。

带有金膜富集步骤的系统的分析单元对金膜管的富集效率和耐用性设置了要求，同时还规定了金膜管加热的温度、冷却的温度、以及分析时的载气。光谱仪部分对常见耗材汞灯的使用寿命设置了要求。

气源单元对系统的内部校准用的标气、载气和零气的产生方法进行了规定。

数据单元要求可确保系统进行无人值守自动运行，具有断电保护等全连续自动监测系统常见的功能。同时要求系统软件具备可用于外部手动校准的模块。此外还规定了数据记录保存的要求。

验收性能指标的设置及测定方法参考了《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168)、《测汞仪》(JJG 548)、《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 193)。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。

3.3.5 系统安装与验收

该部分首先明确了监测点位的布设要求。

站点布设的一般原则参照 HJ 664 相关内容。根据监测目的、建设需求，同时结合气象环流、区域输送、局地污染源、站点代表性等情况，综合考虑监测点位的设置。明确了应优先选择现有监测站点。

监测点位布设的基本要求，主要参照 HJ 664 中的相关内容。主要涉及监测点位、场地、电力和通讯等基本条件。

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或其化合物。在系统安装前应对室内外环境进行确认。

系统安装包括采样、分析仪器、气源、数据采集和传输设备等。除一般性的通用安装要求外，本规范规定了设备和器材的材质、尾气处理等针对汞及其化合物监测的特殊要求。并对系统调试的时间和试运行做出规定。

系统验收内容主要包括备件清点、系统性能指标验收、联网验收、相关档案和制度验收等。完成系统的设备、备件清点并查验外观后，重点需对系统的性能指标进行技术验收。性能指标验收标准是根据分测中心组织开展的 3 次环境空气中气态汞连续自动监测比对结果确定的。联网验收主要参照 HJ 193 中 8.2.2 的相关要求执行。相关档案和制度验收主要从当前管理角度规定，包括系统技术档案和运行管理办法两部分。

3.3.6 系统运行要求

连续自动监测系统一旦通过验收，主要的技术参数设置应保持一致，如确需调整应进行报告，待批准后应开展参数调整试验和仪器性能测试。

按照监测需求，提出系统全年运行要求。同时，主要对连续自动监测系统故障、维修、维护等涉及停运的情况，给出了时限及报告要求，以便有效保障气态汞的全年连续监测。

日常巡检主要对站点站房及辅助设备定期巡检。主要包括站房内温度检查、采样管冷凝水检查、自动运行系统检查、空调检查及其他辅助设备的定期检查。

日常维护主要包括系统工作状态检查、更换耗材、采样管路的定期清洁及气密性检查等。

根据分测中心组织开展的 3 次环境空气中气态汞连续自动监测比对结果，确定了系统应该达到的性能指标技术要求。

3.3.7 质量保证和质量控制

除一般性的计量器具和采样流速的校准要求外，本规范对汞连续自动监测仪的内部校准和外部校准做出规定。

内部校准是对监测数据进行质量保证和质量控制的关键环节。气态汞有较强的壁吸附效应，无法长期存储，因此内部校准所使用的汞标准气体通常由系统自行临时产生定量的汞蒸汽。常见的定量汞蒸汽发生装置的原理包括饱和汞蒸汽法和渗透管法。

饱和汞蒸汽法通过高硼硅玻璃、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，该饱和气体浓度遵循杜马雷方程(Dumarey Equation)，是腔体内温度的函数，使用抽气装置将饱和汞蒸汽抽出腔体，随后注入采样管路进行检测。渗透管法将金属汞置入渗透管，同时使用载气将渗透出的汞蒸汽带入采样管路，可通过控制渗透管温度和载气流速调节校准用的汞质量。通过工程技术的控制，两种方法都可以产生稳定的标准气体用于校准，然而由于溯源体系的缺失，绝大多数国内外厂商的内部校准汞标准气体发生系统缺少 B 类不确定度数据。全球目前拥有气态汞标准气体溯源体系的机构包括美国国家标准与技术研

究院 NIST 和荷兰国家计量院 VSL。

本标准对内部校准的频率和校准方法做出规定。GMOS 的标准操作程序规定其管理下各监测设备的内部校准周期不超过 72 小时。由于 GMOS 监测站点位于偏远地区，气态汞水平较稳定，而参考本标准设置的监测点包括了城市点位和工业点位，气态汞水平相对不稳定，因此缩小了内部校准周期，以获得质量更高的监测数据。

外部校准是确保气态汞连续自动监测系统数据受控的重要程序，在我国气态汞溯源体系建立后，也是溯源链的重要一环。目前同样受到溯源体系缺失的影响，外部校准目前使用技术路线较为简单的饱和汞蒸汽发生器配合微量气体注射器进行注射校准。

最后还对其它可能影响气态汞监测结果的情况做出了规定和要求，如同一站点其它设别的运行和校准、当地环境空气中的气态汞浓度监测等。

3.3.8 数据有效性

本标准参考 GMOS 的标准操作程序，采用数据标记对监测数据进行有效性判断。将可能对监测质量产生干扰的数据标记为异常数据，必然会干扰监测质量的数据标记为无效数据。

3.3.10 年度运行报告

规定了每年需提交的系统运行报告的主要内容。

3.3.11 附录

附录中主要包括了气态汞连续自动监测系统的功能要求、饱和汞蒸汽发生器的使用说明、气态汞连续自动监测系统设备清点和巡检记录等。

四、主要试验、验证及试行结果

为了解我国常见的气态汞监测设备的监测能力水平，为本规范相关检测参数

的内容和验收标准的编写提供数据支持。分测中心于 2021 年 11 月 12 日至 12 月 21 日在山东省威海市荣成市俚岛镇环境空气质量自动监测站开展了现场比对项目，面向国内生产或代理气态汞连续自动监测设备的厂商提供服务，并为参加厂商出具比对结果报告。该报告依据参加厂商提供的监测数据和相关检测方法，将相关设备的性能指标参数计算结果进行汇总统计。参加现场比对的国内外厂商共计 6 家，每家提供 2 台/套设备参与比对，参加气态汞连续自动监测设备共计 12 台/套。现场比对项目要求参加厂商依照本技术规范附录中规定的测定方法进行检测，并在规定时间内将比对测试记录反馈至分测中心。

参与监测设备均安装在连续自动监测站室内，各自使用特氟龙采样管连接至位于监测站房顶部的采样口。采样口距地表约 25 米。11 月 12 日至 19 日，由各厂商派出的工程师依照本技术规范提供的检测方法对自家仪器设备进行性能测试，11 月 20 日 0:00 至 12 月 19 日 24:00 完成为期 30 天的环境空气中气态汞连续自动监测。

由于厂商参与经验不足，同时受到疫情管控的影响，11 月 12 日至 19 日期间 4 家厂商无法完成预定的性能指标测试，因此在 30 天连续自动监测结束后，这些厂商在自家实验室按照本技术规范的要求完成性能指标测试并提交检测结果和原始记录。

参加监测设备的性能测定结果如表 1 所示。本项目采用稳健统计技术处理性能参数检测结果，主要统计量包括中位值、标准化四分位距（nIQR）、稳健变异系数（CV）、结果总数、最小值和最大值。各统计量的意义和计算方法参见《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》（GB/T 28043-2019/ISO 13528:2015）和《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》（CNAS-GL002:2018）。

表 1 参加设备和厂商性能参数统计结果

统计量	检出限 (ng/m ³)	线性误差 (%)	正确度 (%)	精密度 (%)	系统残留 (ng/m ³)
中位值	0.119	1.76	2.58	2.22	0.177
nIQR	0.121	1.53	1.75	1.60	0.324
CV (%)	102	87.1	67.9	72.3	183
结果总数	12	12	12	12	12
最小值	0.0108	0.906	1.48	0.59	-0.189
最大值	0.46	21.8	51.2	10.1	4.20

统计量	24h 零点漂移 (ng/m ³)	24h 浓度漂移 (ng/m ³)	有效数据率 (%)	平行性 (%)
中位值	0.0394	1.56	93.7	13.1
nIQR	0.0692	1.27	20.6	2.16
CV (%)	176	81.6	22	16.5
结果总数	12	12	12	6
最小值	0	0.065	47.1	11.1
最大值	0.415	4.47	99.8	27.4

根据比对结果，分测中心对本规范的性能指标相关阈值做出了调整，基本满足现有设备运行的技术要求。

五、与相关标准的关系分析

我国现行的环境空气中气态汞监测标准包括《环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法（暂行）》（HJ 542-2009）和《环境空气 气态汞的测定 金膜富集/冷原子吸收法》（HJ 910-2017）。两种标准的应用范围都是环境空气中气态汞的手工监测。本技术规范所针对的连续自动监测，是对这两种现行标准的补充，所提供的数据具有更高的时间分辨率，在环境空气中气态汞含量逐年下降的背景下更加适用。

尽管目前环境空气中气态汞含量并未列入《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）的正文，然而 GB 3095-2012 的附录 A 中提供了环境空气中汞的参考浓度限值（年平均值 50 ng/m³）。此外多个行业排放标准中规定了企业边界大气中汞及其化合物限值，如《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996，限值 1200 ng/m³）、《锡、锑、汞工业污染物排放标准》（GB 30770-2014，限值 300 ng/m³）、《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》（GB 15581-2016，限值 300 ng/m³），本技术规范可为开展此类监测提供连续自动监测依据。

六、采用国际标准的程度及水平说明

目前仅有欧盟发布了用于环境空气中气态汞连续自动监测的标准《Ambient air quality - Standard method for the determination of total gaseous mercury》（EN 15852:2010）。该标准同样针对金膜富集-冷原子荧光/冷原子吸收法和塞满背景校

正原子吸收法制定了连续自动监测的技术规定。与该标准相比，本技术规范在方法原理、设备组成、外部校准方法等内容上较为相似，然而该标准并未给出一些重要的性能指标信息，如检出限、正确度、信号漂移等，该标准中根据欧盟 Directive 2004/107/EC 法规给出的不确定度阈值 50% 远超当前相关仪器的测定结果，同时也缺乏如自动校准、塞满背景校正原子吸收法的外部校准等内容。

本技术规范根据气态汞连续自动监测在国内外开展的现状，对 EN 15852:2010 的缺陷进行了补充和完善，更适合当下监测活动的开展。

七、重大分歧或重难点的处理经过和依据

无此类情况。

八、贯彻措施及预期效果

本标准的制订可以有效地对现行手工监测方法进行补充，完善气态汞监测技术体系，为环境空气质量监测、无组织排放监测提供更高质量的监测数据，为《汞公约》履约工作提供技术支持。

九、其他应说明的事项

无。

十、参考文献

[1] STREETS D G, HOROWITZ H M, JACOB D J, et al. Total Mercury Released to the Environment by Human Activities [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(11): 5969-77.

[2] LINDBERG S E, BULLOCK R, EBINGHAUS R, et al. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition [J]. Ambio, 2007, 36(1): 19-32.

- [3] GUSTIN M S, AMOS H M, HUANG J, et al. Measuring and modeling mercury in the atmosphere: a critical review [J]. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15(10): 5697-713.
- [4] SPROVIERI F, PIRRONE N, BENCARDINO M, et al. Atmospheric mercury concentrations observed at ground-based monitoring sites globally distributed in the framework of the GMOS network [J]. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16(18): 11915-35.
- [5] FU X W, ZHANG H, YU B, et al. Observations of atmospheric mercury in China: a critical review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(16): 9455-76.
- [6] FENG X, LI P, FU X, et al. Mercury pollution in China: implications on the implementation of the Minamata Convention [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2022, 24(5): 634-48.
- [7] LIU K, WU Q, WANG L, et al. Measure-Specific Effectiveness of Air Pollution Control on China's Atmospheric Mercury Concentration and Deposition during 2013–2017 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(15): 8938-46.