

**《固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法（报批稿）》
编制说明**

《固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇二五年七月

项目名称：固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞、气体元素汞
和总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法

项目统一编号：2012-49

项目承担单位：清华大学

编制组主要成员：王书肖 吴清茹 李国良 李玉武 薛志钢 蒋靖坤

张磊 王凤阳 惠霖霖 李智坚

中国环境监测总站技术管理负责人：王勇

环境标准研究所技术管理负责人：郭敏

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 标准修订的必要性	3
2.1 汞的环境危害	3
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	4
2.3 原标准存在的问题	5
3 国内外相关监测方法研究	5
3.1 国外相关监测方法研究	5
3.2 国内相关监测方法研究	7
3.3 国内外常见废气汞仪器设备技术参数	7
3.4 本标准与国内外相关标准的关系	7
4 标准修订的基本原则和技术路线	8
4.1 标准修订的基本原则	8
4.2 标准修订的技术路线	8
5 方法研究报告	9
5.1 方法研究的目标	9
5.2 适用范围	10
5.3 规范性引用文件	10
5.4 术语和定义	10
5.5 方法原理	11
5.6 干扰及消除	11
5.7 试剂和材料	11
5.8 仪器和设备	12
5.9 样品采集、保存和制备	13
5.10 分析步骤、结果计算与表示	17
5.11 检出限与测定下限	17
5.12 精密度与正确度	17
5.13 质量保证与质量控制	17
5.14 注意事项	18
5.15 标准修订前后对比	18
6 方法比对	23
6.1 方法比对方案	23
6.2 方法比对过程及结论	24
7 方法验证	25
7.1 方法验证方案制定	25
7.2 方法验证过程	28
7.3 现场实际测试验证结果	30
8 与开题报告的差异说明	32
9 标准征求意见情况	32
10 标准实施建议	32
11 标准送审稿技术审查情况	32

12 参考文献.....	33
附件一 方法验证报告	35
附件二 国家生态环境标准征求意见情况汇总处理表	51

《固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2012 年，生态环境部办公厅发布《关于开展 2012 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2012〕503 号），《固定污染源废气 汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法》列入 2012 年制修订工作，项目编号为 2012-49。

标准修订项目的承担单位为清华大学。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

2012 年 5 月，标准编制小组成立。小组成员包括王书肖教授、李玉武研究员、薛志钢研究员、蒋靖坤教授、张磊博士、吴清茹博士等，具有从事废气汞采样与分析相关工作经验及完成标准研究的能力。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

标准编制组系统调研了国外废气汞监测方法和相关标准，确定以美国试验与材料学会的《燃煤固定源排放废气气态元素汞、气态氧化汞、颗粒态汞和总汞标准测定方法》（ASTM D6784-02）和美国环保署制定的《固定源金属排放标准测定方法》（EPA Method 29）作为标准修订的主要参考方法。在此基础上，针对原标准（HJ 543）在实际应用过程中数据不稳定、浓度波动大等问题，结合国内外现场测试经验，制定了研究工作方案和技术路线，完成了开题论证报告和标准草案的制定。

1.2.3 开题论证与方法验证

2013 年 5 月 9 日，原生态环境部科技标准司在中日友好环境保护中心组织召开了本标准的开题论证会。与会专家通过质询、讨论，认为本标准定位准确，适用范围合理，主要内容及编制标准的技术路线可行。同时，专家组提出了论证意见：（1）需基于标准方法的测试比对确定其适用范围；（2）考虑所本标准与排放标准及其他方法的衔接；确定标准方法的详细操作步骤与流程；（3）制定方法验证方案。标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展相关实验对方法各项技术参数和条件进行优化，确定本标准方法的检出限、测定下限、实验室内的精密度等，组织 6 家有资质的实验室开展方法验证，完成标准方法初稿。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

标准编制组根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）、《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国家环保总局 2006 年第 41 号公告）、《国家环境污染物监测方法制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）等相关要求编写标准草案和编制说明，于 2015 年 1 月提交标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告。

1.2.5 标准征求意见稿技术审查

2015 年 7 月 16 日，生态环境部监测司组织标准征求意见稿技术审查会，对标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告进行技术审查，专家听取了标准编制单位关于标准征求意见稿相关材料的介绍。经质询、讨论，一致认为编制单位提供的材料齐全，内容较为详实完整，相关材料经过修改后征求意见。专家委员会提出如下修改意见：（1）建议考虑有色金属冶炼企业的烟气测试情况；（2）考虑现场空白样品；（3）明确滤膜样品、吸收液样品保存条件和时间。编制单位针对专家意见对标准征求意见稿内容进行修改完善。

1.2.6 标准公开征求意见

2015 年 9 月 22 日，生态环境部发布标准征求意见稿（环办函〔2015〕1514 号），向全国各省、自治区、直辖市环境保护厅、监测中心站及科研院所及部内有关司局公开征求意见，共收到 35 条书面修改意见。经编制组研究处理，采纳 32 条，占 91.4%；原则采纳 3 条，占 8.6%。征求意见单位名单、具体意见内容，以及采纳和处理情况详见附件二《国家生态环境标准征求意见稿情况汇总处理表》。同时，编制组对标准文本和编制说明进行修改完善形成送审稿，并于 2016 年 3 月上报环境标准研究所。

1.2.7 标准送审稿专家研讨

2017 年 3 月，清华大学组织专家研讨会。专家委员会听取了标准编制单位关于本标准文本及编制说明的介绍。经质询、讨论，一致认为编制单位完成了计划任务书目标，提供的材料齐全，内容详实完整，技术内容科学可行，满足相关环保监测工作需求。专家委员会提出如下修改意见：1）该方法应用范围广泛，已经有成熟的测试仪器和设备，可以满足燃煤电厂，工业锅炉等固定污染源废气汞监测要求；（2）在编制说明中补充现场测试实验数据，说明该标准方法的实际可行性；（3）按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则（HJ 168）》要求，进一步完善标准文本和编制说明。编制单位针对专家意见对标准审查稿进一步修改完善。

1.2.8 标准送审稿技术审查

2017 年 7 月 12 日，生态环境监测司组织召开了标准送审稿技术审查会。经质询、讨论，形成如下审议意见：（1）标准的适用范围明确为固定污染源排放废气颗粒态汞、气态元素汞、气态氧化汞和总汞的测定，并在标准文本和编制说明中补充相关数据；（2）补充颗粒态汞的消解方法、空白试样的制备；（3）在编制说明中补充会议纪要、修订的主要技术内容及依据、实测数据等相关信息；（4）按 HJ 168 和 HJ 565 进一步对标准文本的格式进行规范。根据审议委员会意见，编制组对标准文本和编制说明进行了相应的修改。

1.2.9 标准报批稿行政审查

2017年12月14日，生态环境部监测司组织召开了标准报批稿司务会。经质询、讨论，形成了以下具体修改意见：（1）将标准名称“固定污染源废气 总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法”修改为“固定污染源废气 汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法”；（2）标准文本中补充实际现场采样数据附录，作为标准参考内容；（3）在编制说明中补充司务会会议纪要。根据司务会意见，编制组对标准文本和编制说明进行了相应的修改。

1.2.10 行政审查后的标准研讨

2017年至2025年期间，生态环境部监测司组织召开了1次本标准研讨会，清华大学组织召开了4次本标准研讨会，开展5次标准现场测试验证实验。经编制组汇报和专家质询后，形成如下意见：（1）建议标准名称修改为《固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法》；（2）对标准中空白实验限值不作要求；（3）补充用盐酸羟胺替代还原剂氯化亚锡的实验；（4）采用市场上常见的仪器，通过补充实验再次确定方法检出限；（5）补充本标准与HJ 543在燃煤、水泥、有色行业尾气的测试对比；（6）建议固定污染源总汞标准编制单位进一步确认仪器设备与方法要求的符合性，保证方法的可操作性，按照HJ 168、HJ 565等相关要求进一步核实完善标准文本，发布后替代HJ 543；（7）现有采样条件的确定依据论证不足，需要补充条件实验；（8）需要补充不同厂家采样设备可比性的现场验证数据；（9）建议细化补充国内外标准文献与仪器设备调研情况；（10）按照《环境监测 分析方法标准制订修订技术导则》（HJ 168）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。编制组充分吸收采纳专家意见，对文本和编制说明进行了修改完善。

2 标准修订的必要性

2.1 汞的环境危害

汞，又称水银，化学符号是Hg，原子序数80，在地壳中的含量约为十万分之五，有七种稳定同位素。汞是一种密度大、热膨胀率大、导电性良好、室温下为液态的银白色过渡金属，熔点-38.87℃、沸点356.58℃、密度13.5939 g/cm³。汞溶于硝酸和热浓硫酸，但与稀硫酸、盐酸、碱都不起作用。汞化合价为+1和+2，具有强烈的亲硫性和亲铜性，即在常态下容易与硫、铜的单质反应并生成稳定化合物。汞易与金、银等金属形成合金，统称汞合金或汞齐。

汞是一种痕量重金属污染物，因其持久性、毒性、生物富集性和长距离传输性，引起国际社会的广泛关注。汞在环境中可转化为具有极强生物毒性的甲基汞，并随着食物链进行富集，对人体健康和生态系统造成严重威胁。汞在排放源废气中主要以三种形态存在，即气态元素汞（Hg⁰）、气态氧化汞（Hg²⁺）和颗粒态汞（Hg_p）。Hg⁰为大气中汞的主要存在形态，其停留时间达数月至一年，可在区域和全球范围内随大气环流长距离传输，并沉降到一些远离污染源的地区，导致生物体内汞或甲基汞含量增加，造成不可估量的健康和经济损失。因此，汞是一种全球性的污染物。

工业革命以来，人为源逐渐成为大气汞的主要来源。汞常用焙烧辰砂和冷凝汞蒸气的方法制取，主要用于温度计、血压计、继电器、电石法聚氯乙烯生产等。除有意用汞产生的排放外，无意排放源包括燃煤、垃圾焚烧、金属冶炼与加工等，在矿石使用或废物焚烧的过程中，汞以杂质的形式进入生产系统并最终排放到大气中。人为活动不仅排放气态元素汞，还包括气态氧化汞和颗粒态汞。目前全球人为源每年向大气排放近 2000 t 汞。

汞污染是全球性重大环境问题。为减少汞污染带来的环境与健康风险，2009 年联合国环境规划署第 25 届理事会上，世界各国同意针对汞问题的具有法律约束力的国际文书开展谈判。通过五次政府间谈判，最终于 2013 年 10 月在日本的外交全权大会通过公约文本，形成了《关于汞的水俣公约》。公约对汞的生产、流通、使用、排放与释放的污染控制、含汞废物无害化管理与污染场地修复等关键性条款提出了具体要求，同时要求报告相关信息。燃煤电厂、燃煤工业锅炉、有色金属冶炼过程（包括锌、铅、铜和工业黄金）、水泥熟料生产、废物焚烧被列为大气汞排放重点管控源。2016 年 4 月 25 日，十二届全国人大常委会批准了《关于汞的水俣公约》的议案；2017 年 8 月，公约正式生效。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

表 1 我国现有标准中废气汞排放浓度限值

标准号	标准名	污染物	排放浓度限值（mg/m ³ ）
GB 9078	工业炉窑大气污染物排放标准 ¹	汞	一类地区：禁排 二类地区：0.010 三类地区：0.010
GB 18484	危险废物焚烧污染控制标准 ²	汞及其化合物	现有企业：0.1 新建企业：0.1
GB 25466	铅、锌工业污染物排放标准 ⁵	汞及其化合物	现有企业：0.05 新建企业：0.05
GB 25467	铜、镍、钴工业污染物排放标准 ⁶	汞及其化合物	现有企业：0.012 新建企业：0.012
GB 13223	火电厂大气污染物排放标准 ⁸	汞及其化合物	燃煤电厂：0.03
GB 4915	水泥工业大气污染物排放标准 ¹⁰	汞及其化合物	水泥制造：0.05
GB 30484	电池工业污染物排放标准 ¹¹	汞及其化合物	电池生产：0.01
GB 18485	生活垃圾焚烧污染控制标准 ⁴	汞及其化合物	现有企业：0.05 新建企业：0.05
GB 30770	锡、锑、汞工业污染物排放标准 ⁷	汞及其化合物	现有企业：0.015 新建企业：0.01
GB 13271	锅炉大气污染物排放标准 ⁹	汞及其化合物	在用锅炉：0.05 新建锅炉：0.05
GB 13801	火葬场大气污染物排放标准 ¹²	汞及其化合物	现有单位：0.1 新建单位：0.1
GB 31573	无机化学工业污染物排放标准 ¹³	汞及其化合物	现有企业：0.01 新建企业：0.01 企业边界大气（涉汞重金属无机化合物工业）：0.0003

我国政府历来重视汞污染防治工作。2009 年国务院下发《国务院办公厅转发生态环境部等部门关于加强重金属污染防治工作指导意见的通知》，将汞污染防治列为工作重点；2010 年 5 月发布的《国务院办公厅转发生态环境部等部门关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量指导意见的通知》，进一步提出了建设火电机组废气脱硫、脱硝、除尘和除汞等多污染物协同控制示范工程；2010 年 9 月生态环境部联合五大电力集团，选取了

16 家燃煤电厂，每家电厂选择了两台机组，共计 32 台机组，开展了燃煤电厂大气汞排放监测试点工作。除了采用在线监测设备之外，部分试点省份的环境监测部门还使用固体吸附法对废气汞排放浓度进行监测，结果发现连续监测结果与固体吸附法结果的一致性不高。2016 年 4 月 25 日，十二届全国人大常委会批准了《关于汞的水俣公约》的议案，根据《关于汞的水俣公约》第八条第九款：缔约方应当在实际情况允许时拟定排放清单的方法学。在拟定排放清单方法学时，具有建立适合各类五大重点排放源监测方法需求，用于确定清单排放因子提供测试方法支持。我国现有汞排放标准限值见表 1。我国目前有 12 个排放标准涉及近 20 个行业迫切需要准确的烟气汞测量标准方法，以支撑我国固定源排放管理。

2.3 原标准存在的问题

原标准方法在实际使用中存在问题：

(1) 废气汞冷凝吸附：HJ 543 采样枪内壁为金属材质，极易吸附汞，导致测量结果偏低。采样管线无伴热装置，汞在废气降温的过程中部分吸附到采样管线内壁或滤膜的滤饼层上，而当废气升温时又会释放出来，易导致测定结果波动大。

(2) 废气汞低温吸收不充分：HJ 543 未对吸收瓶进行控温，较高温度的废气会使吸收液温度上升，导致吸收液捕集气态元素汞的效率下降。

(3) 标准普适性不足：固定污染源包括燃煤电厂、工业锅炉、有色金属冶炼厂、水泥厂、钢铁厂等各类污染源，这些污染源排放的废气性质存在着很大的差异，HJ 543 中的采样方法不适用于上述所有源。例如，废气中 SO_2 会进入撞击式吸收瓶形成 SO_3^{2-} 离子，废气中的气态元素汞会和吸收液中的 SO_3^{2-} 离子反应，干扰测量结果。HJ 543 只有两个装有 $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的撞击式吸收瓶，该配置只适用于酸性气体浓度较低的废气，方法的适用范围较窄，无法满足各类固定污染源废气的要求。

(4) 检出限过高：HJ 543 的检出限为 $2.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，不满足超低改造后的排放烟气监测要求。

3 国内外相关监测方法研究

3.1 国外相关监测方法研究

废气汞监测方法主要分为离线监测方法和在线监测方法。在线监测方法可连续测量废气汞浓度，但仪器价格昂贵，且需要湿化学法进行校验。本标准属于离线监测的湿化学法。湿化学法是最常用和最准确的废气汞监测技术。国际主要国家都基于湿化学法制定了固定源排放废气汞采样和分析方法。欧洲标准委员会制定了《空气质量-固定源排放测定-监测方法、位点、目标、方案、报告规范》(EN15259: 2007)¹⁸；日本修订标准协会制定了《废气汞监测方法》(JIS K0222)¹⁹；美国试验与材料学会制定了《燃煤固定源排放废气元素态汞、氧化态汞、颗粒态汞和总汞标准测定方法》(ASTM D6784-02)²⁰；美国环保署制定了《固定源金属排放标准测定方法》(EPA Method 29)²¹、《污泥焚烧炉颗粒态汞和气态汞标准测定方法》(EPA Method 101A, 已废止)²²、《氯碱企业颗粒态汞和气态

汞标准测定方法》（EPA Method 101B，已废止）²³、《氨丁三醇缓冲液-高锰酸钾法》（TB 法）²⁴等。表 2 给出了这些监测方法吸收瓶基本配置和浓度分析方法。

表 2 各类湿化学方法的比较

离线测试方法	取样系统配置		撞击式吸收瓶配置						分析方法
	前半部分 （用于捕集颗粒态汞）	后半部分 （用于捕集气态汞）	第一组		第二组		第三组		
			数量	吸收液	数量	吸收液	数量	吸收液	
EPA Method 29	石英滤膜	液体撞击式吸收瓶	2	HNO ₃ / H ₂ O ₂	1	空	2	H ₂ SO ₄ / KMnO ₄	CVAAS ¹
EPA Method 101A（已废止）	石英滤膜	液体撞击式吸收瓶	3	H ₂ SO ₄ / KMnO ₄	无		无		CVAAS
EPA Method 101B（已废止）	石英滤膜	液体撞击式吸收瓶	2	去离子水	1	HNO ₃ / H ₂ O ₂	2	H ₂ SO ₄ / KMnO ₄	CVAAS
EPA Method 101	石英滤膜	液体撞击式吸收瓶	3	ICl	无		无		CVAAS
EPA Method 102	石英滤膜	液体撞击式吸收瓶	3	ICl	无		无		CVAAS
OH 法	石英滤膜	液体撞击式吸收瓶	3	KCl	1	HNO ₃ / H ₂ O ₂	3	H ₂ SO ₄ / KMnO ₄	CVAAS
TB 法	石英滤膜	液体撞击式吸收瓶	2	Tris 吸收液	2	H ₂ SO ₄ / KMnO ₄	无		CVAAS
IB 法	石英滤膜	液体撞击式吸收瓶	2	Tris 吸收液	1	HNO ₃ / H ₂ O ₂	2	KI/ HCl	CVAAS

¹ CVAAS 指冷原子吸收分光光度法。

OH 法是采集和分析燃煤废气中不同形态汞的有效方法。该法既是测量标准方法，也通常作为分形态废气汞监测的校准方法，具有很高的准确性。例如，美国燃煤电厂废气汞排放浓度测试要求用 OH 法进行校验。EPA Method 29 是美国环保署 2000 年更新的废气重金属元素标准监测方法，正确度与 OH 法相当，适用于总汞的分析。EPA Method 101 和 EPA Method 102 采用 ICl 作为吸收试剂，价格昂贵，氧化性强，不安全。EPA Method 101A 和 EPA Method 101B 是过去的标准方法，已经被 EPA Method 29 和 OH 法所替代。TB 法和 IB 法都能够得到分形态的废气汞，但两种方法只停留在研究阶段，并未作为标准方法而被广泛使用。这些方法的差别主要在于撞击式吸收瓶的配置。

本标准旨在测定固定污染源废气中不同形态汞和总汞浓度。OH 法是专门针对分形态汞的标准方法，对涉及废气汞样品采集部分的描述较为细致。2024 年，国际标准化组织以 OH 方法为基础，颁布了《固定源排放 化学吸收法废气中汞的采样与测定》（ISO 5409）。因此，OH 法可作为本标准修订的参考依据。国外主要汞监测方法标准详见表 3。

表 3 国外主要汞监测方法标准

国家、组织	标准名称	标准编号
美国	氯碱工业气态和颗粒态汞排放的测定	EPA Method 101
	焚烧炉排气中气态和颗粒态汞的测定	EPA Method 101A
	氯碱企业颗粒态汞和气态汞标准测定方法	EPA Method 101B
	氨丁三醇缓冲液-高锰酸钾法	EPA Method TB
	氯碱工业气态和颗粒态汞排放的测定（氢气流）	EPA Method 102
	固定污染源气态总汞的测定（在线分析程序）	EPA Method 30A
	燃煤污染源中气态总汞的测定 活性炭吸附管法	EPA Method 30B
	固定污染源中重金属的测定	EPA Method 29
	燃煤固定源排放废气元素态汞、氧化态汞、颗粒态汞和总汞标准测定方法	ASTM D6784-02
日本	废气汞监测方法	JIS K0222
欧盟	空气质量-固定源排放测定-监测方法、位点、目标、方案、报告规范	EN 15259
	空气质量-固定污染源总汞的测定:自动监测系统	EN 14884
国际标准化组织	固定源排放 化学吸收法废气中汞的采样与测定	ISO 5409

3.2 国内相关监测方法研究

除 HJ 543 外，国内废气汞监测方法标准还包括《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）²⁷。HJ 917 采用活性炭吸附的方法，只能测定燃煤电厂气态汞浓度，不能衔接现有排放标准的要求。

3.3 国内外常见废气汞仪器设备技术参数

国内外常见废气汞测试设备见表 4，共有 4 个型号的设备满足本标准的要求。

表 4 国内外常见废气汞仪器设备技术参数

序号	仪器厂家	仪器型号	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	量程范围 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测试对象	适用标准
1	美国 ES 公司	C5000	0.1	0~100	分形态汞和总汞	本标准
2	美国 APEX 公司	Aura FS	0.1	0~100	分形态汞和总汞	本标准
3	青岛众瑞智能仪器有限公司	ZR-3721+ZR-D15D	0.07	/	分形态汞和总汞	本标准
4	青岛崂应环境科技有限公司	崂应 1086C + 崂应 3030B	0.07	/	分形态汞和总汞	本标准
5	青岛众瑞智能仪器有限公司	ZR-3701	2.5	/	总汞	原标准
6	青岛崂应环境科技有限公司	崂应 3030B	2.5	/	总汞	原标准
7	聚创环保	JCY-6030	2.5	/	总汞	原标准
8	青岛崂应环境科技有限公司	崂应 3072	0.1	/	气态汞	HJ 917
9	青岛众瑞智能仪器有限公司	ZR-3703360	0.1	/	气态汞	HJ 917
10	青岛动力伟业环保设备有限公司	DL-Y27	0.1	/	气态汞	HJ 917

3.4 本标准与国内外相关标准的关系

本标准以美国试验与材料学会的 OH 法为基础，结合国内污染源大气汞排放特征和实际需求，经研究，将适用范围由燃煤固定源扩展到所有大气汞排放固定源。国内标准方

面，本标准弥补了 HJ 543 方法的不足，引用了 HJ 917 标准的分析方法测定颗粒态汞浓度。因此，本标准是对已有标准的一种补充、继承和创新。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

- (1) 满足生态环境部发布的《国家生态环境标准制修订工作规则》的要求；
- (2) 符合《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1）的规定；
- (3) 遵循《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168）的原则；
- (4) 方法具有普遍适用性，能够在燃煤电厂、燃煤工业锅炉、垃圾焚烧厂、水泥厂、有色金属冶炼厂等各类主要废气汞排放源推广使用；
- (5) 方法的检出限和测定范围应满足相关环保标准的需求，能够适应国家重金属污染防治、大气污染联防联控和《关于汞的水俣公约》履约的监测需求；
- (6) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

4.2 标准修订的技术路线

本标准修订在参考国内外文献资料基础上，通过实验确定方法检出限、测定下限、精密度和正确度等方法特性指标，完善质量保证和质量控制内容，并进行方法验证，保证方法的科学性、规范性和可操作性。本标准的制订技术路线见图 1。

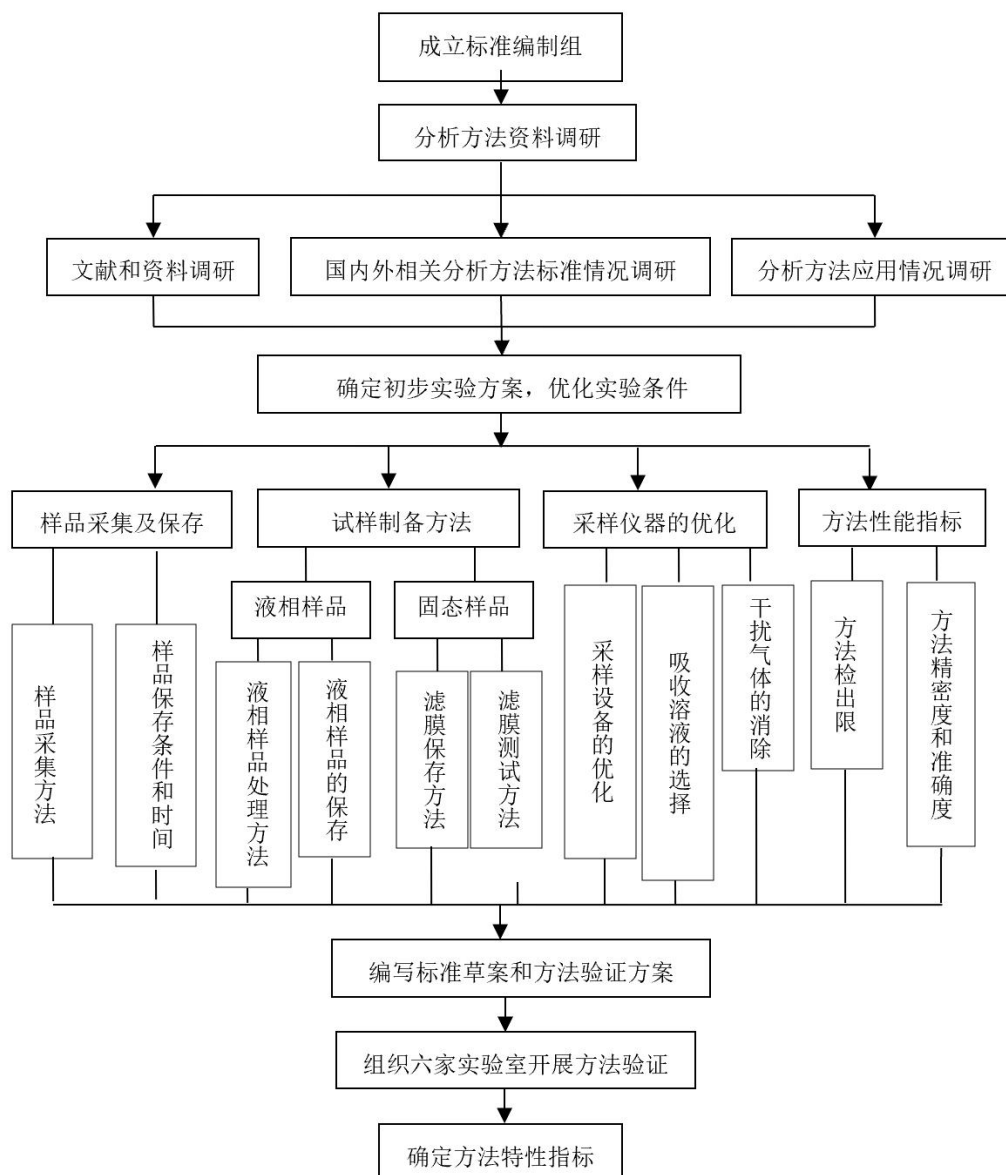


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

方法研究的目的是修订《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），采用冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法降低方法检出限、测定下限等，满足固定源排放废气的汞浓度监测需求。

标准修订过程中，严格按照论证确定的技术路线开展研究，达到了既定的目标。为了便于标准的使用以及结果的计算与表示等，通过方法研究实验和方法验证实验，明确了本标准的方法检出限、测定下限。

为了能够获得准确、可靠的监测数据，标准修订过程中加强质控技术研究，明确了质量保证和质量控制要求，规定了注意事项等。

5.2 适用范围

本标准规定了测定固定污染源排放废气中汞的冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法。

本标准适用于固定污染源排放废气中颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定。

当采样体积为 1500 L（标准状态干废气）时， Hg_p 、 Hg^{2+} 、 Hg^0 和 Hg^T 的检出限分别为 0.01 $\mu g/m^3$ 、0.03 $\mu g/m^3$ 、0.07 $\mu g/m^3$ 和 0.07 $\mu g/m^3$ ，测定下限分别为 0.04 $\mu g/m^3$ 、0.12 $\mu g/m^3$ 、0.28 $\mu g/m^3$ 和 0.28 $\mu g/m^3$ 。

制订依据：

根据 HJ 168 第 8.6 条“适用范围中应说明该标准适用的环境监测要素，目标物以及分析方法”，本标准规定“本标准适用于固定污染源排放废气中的颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定”。

根据 HJ 168 第 8.6 条“适用范围中应说明目标物的检出限、测定下限和测定上限（必要时）或测定范围”。编制组联合中国环境科学研究院等其他五个实验室，在空白模拟废气的条件下，采用美国 APEX 公司和 ES 公司的废气采样设备开展 7 次分形态汞的采样，严格按照本标准文本流程分析分形态汞浓度，并参考 HJ 168 规定方法计算分形态汞和总汞的检出限和测定下限，见表 5。验证数据满足本标准检出限的要求和表 1 各行业标准中废气排放限值监测要求。

表 5 方法检出限、测定下限汇总表

验证单位	检出限 ($\mu g/m^3$)				测定下限 ($\mu g/m^3$)			
	Hg^0	Hg_p	Hg^{2+}	Hg^T	Hg^0	Hg_p	Hg^{2+}	Hg^T
清华大学	0.05	0.01	0.03	0.06	0.20	0.04	0.12	0.24
中国环境科学研究院	0.07	0.01	0.03	0.07	0.28	0.04	0.12	0.28
国家环境分析测试中心	0.04	0.01	0.01	0.04	0.16	0.04	0.04	0.16
浙江大学	0.07	0.01	0.03	0.07	0.28	0.04	0.12	0.28
北京市生态环境监测中心	0.06	0.01	0.02	0.07	0.24	0.04	0.08	0.28
中国环境监测总站	0.07	0.01	0.03	0.07	0.28	0.04	0.12	0.28

5.3 规范性引用文件

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 397 固定源排放废气监测技术规范术语和定义

制订依据：

依据本标准主要技术内容以及正文中引用的标准情况，列明规范性引用文件。

5.4 术语和定义

列出了颗粒态汞、颗粒态汞、气态元素汞和总汞的术语和定义。

制订依据：

依据 HJ 168 的规定,“术语和定义”是标准的可选要素。本标准参考美国《固定燃煤源废气中元素态、氧化态、颗粒态汞的监测标准》(ASTM D6784-02)²⁰进行定义。

5.5 方法原理

控温条件下,采用石英滤膜、氯化钾吸收液和高锰酸钾-硫酸吸收液分别收集废气中的颗粒态汞、气态氧化汞和气态元素汞。颗粒态汞经热解后用冷原子吸收分光光度法进行测定,吸收液中的汞经氯化亚锡溶液还原后用冷原子吸收分光光度法进行测定。

制订依据:

方法原理是标准的核心内容,本部分基于方法的客观原理进行描述。

5.6 干扰及消除

废气中的水蒸气凝结可能会导致气态氧化汞溶解于凝结水,致使测试结果偏低。采样管温度应控制在 $125\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

废气中 SO_2 可能会和高锰酸钾-硫酸吸收液反应,致使气态元素汞不完全吸收。应在高锰酸钾-硫酸撞击式吸收瓶前添加过氧化氢-硝酸撞击式吸收瓶,吸收废气中的 SO_2 。

制订依据:

温度控制效果严重干扰采样结果。现有同类国际标准普遍规定采样系统的温度应超过 120°C 。基于同类标准要求,编制组研究了保温控制对汞采集的必要性。编制组对比了保温烟枪设备和未保温烟枪设备对标含有准汞质量浓度为 $9\pm 0.2\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的废气进行测试,发现保温烟枪设备测试结果为 $8.84\pm 0.41\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,未保温烟枪设备测试结果为 $2.69\pm 0.26\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ (图 2)。由于低温致使汞冷凝在采样管壁,造成结果低估。因此,编制组根据专家意见,结合汞的特性并参考 OH 方法,规定采样温度控制在 $125\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。根据基础氧化还原化学反应并考虑到现有同类国际标准方法均规定消除 SO_2 。编制组参考美国 OH 法做相同规定。

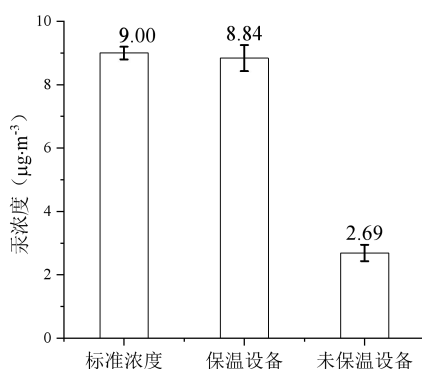


图 2 保温措施对废气汞采样的影响

5.7 试剂和材料

除特殊说明外,所有分析均应使用符合国家标准的优级纯试剂,实验用水应为不含汞的纯水。盐酸羟胺溶液和高锰酸钾溶液保存时间不超过 7 天,高锰酸钾溶液要求避光保存。

制订依据：

依据 HJ 168，“试剂和材料”是标准的必备要素。废气中汞浓度低，为避免试剂中的汞含量过高干扰测试结果，规定实验用水不含汞，实验试剂为优级纯。由于国产酸没有作汞含量限制，可能造成吸收溶液汞含量过高，把标准中全流程空白吸收液测量值作为本底浓度扣除，而不做空白限制要求。盐酸羟胺溶液存放时间过长容易被氧化失效，高锰酸钾在光照下易分解，因此对这两种试剂的保存条件进行额外规定。条件允许的情况下，建议试剂现配现用。

5.8 仪器和设备

5.8.1 废气汞采样系统

（1）恒温采样枪和恒温过滤箱

恒温采样枪采用石英或硼硅玻璃等不吸附汞的内衬，温度控制在 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ 。恒温过滤箱主要部件为颗粒物过滤器，温度控制在 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ 。采样前用干净的镊子，在过滤器的滤垫上放一张石英滤膜。

制订依据：

编制组对比了现有标准常用的钛合金烟枪和硼硅玻璃烟枪对 $4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 标准模拟烟气的采集效果，发现硼硅玻璃烟枪设备测试浓度为 $2.8 \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，硼硅玻璃烟枪设备测试浓度为 $3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （图 3）。钛合金材质对元素汞具有吸附作用，测试值低于实际值 26.3%，不能作为采样烟枪内衬管。因此，编制组规定采用硼硅玻璃内衬烟枪，其他内衬若不吸附汞也可以使用。采样枪和过滤箱的采样温度均为 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ ，防止汞在硼硅玻璃管或滤膜上发生吸附冷凝或转化。

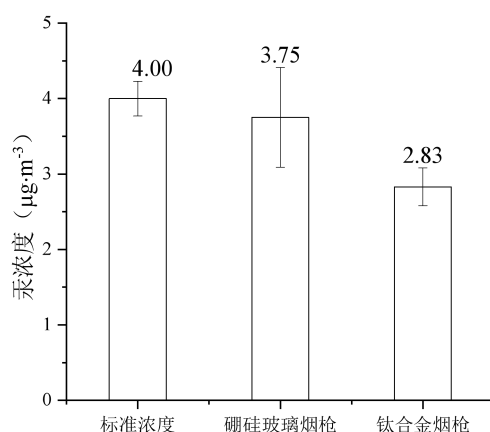


图 3 钛合金和硼硅玻璃烟枪测试结果对比

（2）撞击式吸收瓶箱

主要部件是 8 个撞击式吸收瓶。1~3 号瓶装 100 mL 氯化钾溶液，用于吸收气态氧化汞；4 号装 100 mL 过氧化氢-硝酸溶液，用于吸收 SO_2 ；5~7 号装 100 mL 高锰酸钾-硫酸溶

液，用于吸收气态元素汞；8号装变色硅胶，用于吸收水分。采用弯管连接撞击式吸收瓶和烟枪。撞击式吸收瓶箱内添加冰块和水，确保冰水混合物水平线高于吸收液高度，且采样过程中应保证冰块未全部融化。也可采用制冷设备或冰袋等其他方式，但需确保制冷温度 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。采用石英或硼硅玻璃等不吸附汞的材质，直径55 mm，高度330mm，容量500 mL。

制订依据：

参考了美国《固定燃煤源废气中元素态、氧化态、颗粒态汞的监测标准》（ASTM D6784-02）²⁰、《固定源金属排放标准测定方法》（EPA Method 29）²¹等国际标准以及国内废气汞浓度限值等，明确规定吸收液的配制、吸收瓶箱温控、吸收瓶规格等。

5.8.2 冷原子吸收分光光度计

冷原子吸收分光光度计的检出限为0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

制定依据：

吸收液汞浓度测试设备参考了《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（HJ 597）标准中冷原子吸收分光光度法的测试设备。

5.9 样品采集、保存和制备

5.9.1 气密检查

参考 GB/T 16157，采样前后对采样系统进行气密性检查，确保采样过程系统气密性良好，否则该次采样作废。

制定依据：

参考《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157）标准气体检漏要求：“检漏时，堵严烟枪采样嘴进气口，打开抽气泵，调节泵进口的调节阀，使系统中的真空压力表负压指示为6.7 kPa，关闭连接抽气泵的橡皮管，在0.5 min内如真空压力表的指示值下降不超过0.2 kPa，则视为不漏气”。

5.9.2 恒流采样

以10.0 L/min进行恒流采样，采样体积 $\geq 1000\text{ L}$ （标准状态干废气），记录采样体积（ V_m ）。

制定依据：本标准需测定颗粒汞浓度，原则上应采用等速采样。然而，由于本标准需同时测定颗粒态汞和气态汞，采用等速采样在实际操作过程相当复杂。标准编制单位综合考虑我国固定源废气当前烟气的实际情况，开展实验对比了多点等速采样和定点恒流采样结果的差异性，最终规定采用10L/min恒流采样方式。

（1）典型行业排放废气实测数据显示，颗粒态汞浓度低。

本标准适用范围为“排放废气”。目前我国固定源排放废气对颗粒物的控制较为严格，普遍低于20 mg/Nm^3 。因此，排放废气中的颗粒汞浓度低（如表6所示），颗粒汞因未采用等速采样带来的测量误差对总汞浓度的影响小。

表 6 典型行业排放废气汞实测数据

测试企业	采样位置	企业序号	测试次数	Hg _P 浓度 (μg/m ³)	Hg ²⁺ 浓度 (μg/m ³)	Hg ⁰ 浓度 (μg/m ³)	Hg ^T 浓度 (μg/m ³)
燃煤电厂	除尘后	1	6	未检出	0.84	4.5	5.3
		2	3	未检出	0.49	5.1	5.6
		3	5	未检出	0.14	2.3	2.4
		4	5	未检出	2.4	7.0	9.4
		5	4	未检出	16.4	19.1	35.5
工业锅炉	除尘后	1	5	未检出	5.7	9.5	10.0
		2	5	未检出	5.6	43.1	44.3
有色行业	除尘后	1	5	未检出	0.50	9.5	10.0
		2	5	未检出	1.2	43.1	44.3
水泥厂	除尘后	1	4	未检出	25.7	28.1	53.8
		2	5	未检出	1.0	4.8	5.8
垃圾焚烧	除尘后	1	5	未检出	0.49	5.1	5.6
		2	6	未检出	0.14	2.3	2.4

(2) 实测结果显示恒流采样与等速采样可比性强。

编制组联合青岛崂应环境科技有限公司（简称崂应）、青岛众瑞智能仪器股份有限公司（简称众瑞）对济南市华电莱芜发电厂排放烟气进行了测试。电厂排放废气烟道横截面为 4*6 m²，采样孔 10 个。崂应和众瑞设备烟枪为 1.5 m，采样测试点固定于 1 m 位置，主要开展定点恒流采样；美国 ES 公司的 C5000 采样设备，采样 2 m 烟枪，主要开展多点等速采样。多点等速采样每个采样孔设计 2 个测定点（1.5 m 和 0.5 m），共计 16 个测定点，满足 GB/T 16157 等速采样要求。采样点布置如图 4 所示。测试结果显示，采用定点恒流采样的测试结果均值为 4.50 μg/m³；C5000 多点等速采样的总汞测试结果 4.40 μg/m³，测量相对误差较低，说明等速采样和定点恒流采样方式对测试结果影响较小。

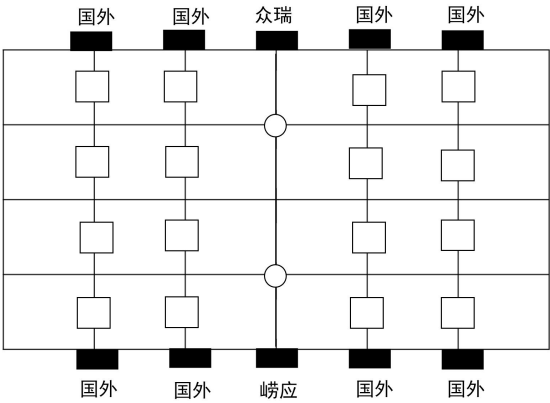


图 4 测试点位布置图

5.9.3 样品的保存

(1) 滤膜样品的保存

采样结束后，拆下过滤器和撞击式吸收瓶箱，用镊子将过滤器中的滤膜取下并装入密

封袋中。

滤膜 4℃下保存，保存时间不超过 45 天。

制订依据：

参考了国际汞监测标准中颗粒物保存方法和时间以及我国标准《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法（GB/T 16157）》。

（2）吸收液样品的制备与保存

用防尘膜或橡胶塞密封 1 号撞击式吸收瓶进口和 8 号撞击式吸收瓶出口，防止吸收液样品在运输过程中受到空气污染。

1~4 号瓶及其连接弯管的内壁用硝酸溶液清洗，使瓶和弯管内壁液滴完全进入吸收液。滴加高锰酸钾溶液至吸收液恰好变为浅紫色，若溶液颜色过深，则用盐酸羟胺溶液回滴至浅紫色。最后加入 1.00 mL 重铬酸钾溶液。将样品转移至容量瓶，用水定容至 200 mL 后转移至聚四氟乙烯瓶中保存。

5~7 号瓶及其连接弯管的内壁用硝酸溶液清洗，使瓶和弯管内壁液滴完全进入吸收液。滴加盐酸羟胺溶液至吸收液变为浅紫色，若溶液颜色变至透明，则用高锰酸钾溶液回滴至浅紫色。最后加入 1.00 mL 重铬酸钾溶液。将样品转移至容量瓶中，用水定容至 200mL 后转移至聚四氟乙烯瓶中保存。

48 h 内完成样品制备。制备后样品 4℃下保存，保存时间不超过 45 天。

制订依据：

（1）参考了美国 OH 监测标准中吸收液滴定的具体操作和要求。

（2）根据专家意见，编制组补充了盐酸羟胺和氯化亚锡还原氧化态汞的对比实验。编制组制备了 0.1 g/mL 氯化亚锡水溶液和 0.07 g/mL、0.14 g/mL、0.28 g/mL 盐酸羟胺水溶液。取 10.0 ng/mL 汞标准溶液汞蒸气发生瓶，然后分别添加 1 mL 0.1 g/mL 氯化亚锡水溶液和 1 mL 0.07 g/mL、0.14 g/mL、0.28 g/mL 盐酸羟胺水溶液到汞蒸气发生瓶，采用冷原子吸收分光光度法测定汞标准溶液浓度。研究发现，采用氯化亚锡水溶液还原后测定的汞浓度为 10.0 ± 0.1 ng/mL，与实际浓度值保持高度一致，但三种浓度盐酸羟胺溶液对汞标准溶液浓度测试结果均为 0。研究表明盐酸羟胺并不能还原气体氧化态汞。因此，本标准沿用国际标准方法的具体操作和要求，采用氯化亚锡作为还原剂。

（2）编制组通过实验确定滴定时间对样品测试结果的影响。本研究向氯化钾和高锰酸钾-硫酸溶液分别添加汞标准溶液，使溶液浓度达到 5 ng/mL，放置室温条件下，分别保存 1、2、3 天后，滴定测试溶液中汞浓度。氯化钾溶液 1~3 天汞浓度分别为 4.99 ng/mL、4.92 ng/mL、4.80 ng/mL；高锰酸钾-硫酸溶液 1~3 天汞浓度分别为 4.90 ng/mL、4.78 ng/mL、4.40 ng/mL（图 5）。前两天氯化钾和高锰酸钾-硫酸的汞损失率都在 5% 以下，高锰酸钾-硫酸的第三天汞损失率超过 10%。因此，本标准规定采样后吸收液在 48 h 内完成制备。

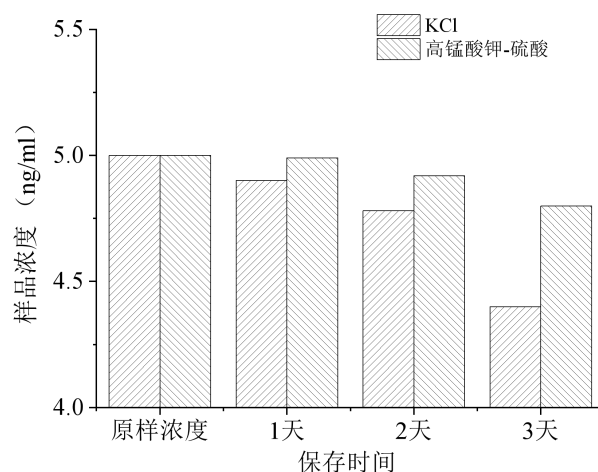


图 5 滴定时间对样品测试结果的影响

(3) 本标准探究了氯化钾吸收液和高锰酸钾-硫酸吸收液滴定后的保存时间影响。氯化钾吸收液浓度在保存 15 天、30 天、45 天和 60 天分别为原浓度的 98.1%、95.2%、93.9% 和 88.0%；高锰酸钾-硫酸吸收液浓度在保存 15 天、30 天、45 天和 60 天分别为原浓度的 99.0%、95.8%、93.1% 和 85.3%（图 6）。考虑到本标准精密度和正确度的小于 10%，本标准规定保存时间不超过 45 天。

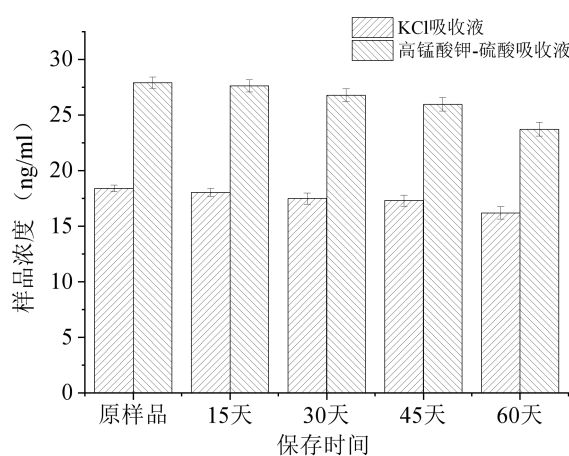


图 6 吸收液保存时间验证

(3) 空白实验

将采样用的同批滤膜和同批配制的吸收液分别按照滤膜样品的保存和吸收液样品的制备和保存相同步骤进行处理、密封和保存，待上机测定。

制订依据：

考虑到我国试剂分级未对汞含量做出规定，采用全程空白实验的方式扣除试剂中的本底汞浓度。

5.10 分析步骤、结果计算与表示

制订依据：

参考美国 OH 监测标准中吸收液滴定的具体操作和要求。

5.11 检出限与测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2020)附录 A 中的规定，采用 80%高纯氮气和 20%干净空气作为空白模拟废气，分别进行了 7 次 Hg^0 、 Hg_P 、 Hg^{2+} 和 Hg^T 的测试，计算检出限，并以 4 倍检出限为测定下限。测定结果显示，当采样体积为 1500 L（标准状态干废气）时，测定的 Hg^0 、 Hg_P 、 Hg^{2+} 和 Hg^T 的方法检出限分别为 $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限分别为 $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

5.12 精密度与正确度

（1） 气态元素汞精密度与正确度

采用空白气体加标方式配制 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 Hg 模拟废气进行了平行 6 次测试，气体元素汞的低、中、高 3 种浓度的相对标准偏差分别为 5.14%、8.64%和 6.96%，加标回收率范围分别为 90.0%~103%、80.7%~104%和 86.9%~101%。

（2） 气态氧化汞精密度与正确度

采用空白气体加标方式配制 $1.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 Hg^{2+} 模拟废气进行了平行 6 次测试，气体氧化汞的低、中、高 3 种浓度的相对标准偏差分别为 1.87%、2.30%和 0.76%，加标回收率范围分别为 100%~106%、100%~106%和 98.5%~101%。

（3） 总汞精密度与正确度

采用空白气体加标方式配制 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 Hg^T 模拟废气进行了平行 6 次测试，总汞的低、中、高 3 种浓度的相对标准偏差分别为 1.78%、2.28%和 0.76%，加标回收率范围分别为 98.8%~104%、98.2%~104%和 101%~102%。

制订依据：

依据 HJ 168，准确度是监测方法的核心要素。标准编制组组织开展了方法验证工作，根据验证数据形成了上述结果。详见方法验证报告。

5.13 质量保证与质量控制

5.13.1 平行样品的测定

在样品分析过程中，每 10 个样品或每批次（如果每批次少于 10 个）应分析一个标准曲线中间浓度校核点，中间浓度校核点测试值与标准溶液浓度值的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新绘制标准曲线。

制订依据：

依据 HJ 168, “质量保证和质量控制”是标准的必备要素。本标准从可量化的质控要求方面, 规定了每 10 个样品或每批次 (如果每批次少于 10 个) 应分析一个标准曲线中间浓度校核点, 保证样品测试过程设备的可靠性。

5.13.2 吸收效率检验

三个氯化钾撞击式吸收瓶 (或三个高锰酸钾-硫酸撞击式吸收瓶) 中, 第一个瓶中的汞占三个瓶中汞总量的 85%以上, 且第三个瓶中的汞占比在 5%以下, 表示废气中的气态氧化汞 (或气态元素汞) 被充分吸收, 吸收效率检验通过。若没有通过吸收效率检验, 该次采样作废, 应重新采样测试。检测报告中应含有吸收效率。

制定依据:

参考美国 OH 监测标准中吸收效率检验的具体要求。

5.13.3 标准曲线

相关系数应 ≥ 0.999

制定依据:

参考美国 OH 监测标准中吸收效率检验的具体要求。

5.14 注意事项

- (1) 石英滤膜容易碎裂, 采样完成后需要检查滤膜是否有破损。
- (2) 全部玻璃器皿在使用前要用硝酸溶液 (6.14) 浸泡 12 h 或用硝酸溶液 (6.13) 浸泡 40 min。浸泡后用清水冲洗, 最后用丙酮 (6.11) 润洗三次。干燥后, 用防尘膜或橡胶塞密封撞击式吸收瓶和连接弯管的所有进口, 以防内壁污染。
- (3) 测试过程中, 含汞废气应进行处理后方可排出。
- (4) 测试结果若需折算为基准氧含量和水分含量的排放浓度, 样品采集过程需要同时测量废气中的水分和氧气含量。浓度折算参考 GB/T 16157 和相关排放标准。
- (5) 本方法不适用于 SO₂ 质量浓度高于 2500 $\mu\text{mol/mol}$ 的废气。

制订依据:

- (1) 依据 HJ 168, “注意事项”是标准的可选要素。要获得准确可靠的监测结果, 使用本标准时还存在一些不可量化的控制要求, 以及一些监测前后进行仪器控制的注意事项, 主要包括: 仪器应在适合的环境条件下工作, 滤膜碎裂、玻璃器皿清洗、废物废气处理等, 统一在此部分进行规定。
- (2) 参考 ASTM 标准方法 D6784-02²⁰对测试废气中 SO₂ 浓度要求, 规定本方法不适用于 SO₂ 质量浓度高于 2500 $\mu\text{mol/mol}$ 的废气。

5.15 标准修订前后对比

表 7 标准修订前后对比表

修订内容	原标准 (HJ 543) 内容	本标准内容
1. 标准名	固定污染源废气 汞的测定冷原子	固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和

称	吸收分光光度法（暂行）	总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法
2. 适用范围	本标准规定了测定固定污染源废气中汞的冷原子吸收分光光度法。 本标准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/m³，测定下限为 0.01 mg/m³	本标准规定了测定固定污染源排放废气中汞的冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法。 本标准适用于固定污染源排放废气中颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定。 当采样体积为 1500 L（标准状态干废气）时，Hg_P、Hg²⁺、Hg⁰ 和 Hg^T 的检出限分别为 0.01 μg/m³、0.03 μg/m³、0.07 μg/m³ 和 0.07 μg/m³，测定下限分别为 0.04 μg/m³、0.12 μg/m³、0.28 μg/m³ 和 0.28 μg/m³。
3. 方法原理	废气中的汞被酸性高锰酸钾溶液吸收并氧化形成汞离子，汞离子被氯化亚锡还原为原子态汞，用载气将汞蒸气从溶液中吹出带入测汞仪，用冷原子吸收分光光度法测定。	控温条件下，采用石英滤膜、氯化钾吸收液和高锰酸钾-硫酸吸收液分别收集废气中的颗粒态汞、气态氧化汞和气态元素汞。颗粒态汞经热解后用冷原子吸收分光光度法进行测定，吸收液中的汞经氯化亚锡溶液还原后用冷原子吸收分光光度法进行测定。
4. 术语和定义	无	3. 术语和定义 3.1 颗粒态汞 particulate-bound mercury (Hg_P) 与颗粒物结合的汞及其化合物。 3.2 气态氧化汞 gaseous oxidized mercury (Hg²⁺) 废气中以氧化态存在的气体汞，又称为活性气态汞。 3.3 气态元素汞 gaseous elemental mercury (Hg⁰) 废气中以元素态存在的气体汞，又称为气态零价汞。 3.4 总汞 total mercury (Hg^T) 指废气中的汞及其化合物，包括颗粒态汞、气态氧化汞和气态元素汞。
5. 干扰	4 干扰 有机物如苯、丙酮等干扰测定。	5 干扰和消除 5.1 废气中的水蒸气凝结可能会导致气态氧化汞溶解于凝结水，致使测试结果偏低。采样管温度应控制在 125°C±5°C 的范围内。 5.2 废气中 SO₂ 可能会和高锰酸钾-硫酸吸收液反应，致使气态元素汞不完全吸收。应在高锰酸钾-硫酸撞击式吸收瓶前添加过氧化氢-硝酸撞击式吸收瓶，吸收废气中的 SO₂。
6. 仪器和设备	6 仪器和设备 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃仪器。	7 仪器和设备 7.1 采样系统 7.1.1 系统概述

	6.1 烟气采样器：流量范围 0~1 L/min。 6.2 大型气泡吸收管：10 ml。 6.3 冷原子吸收测汞仪。 6.4 汞反应瓶。 6.5 汞吸收塔：250 ml 玻璃干燥塔，内填充碘-活性炭（5.15）。为保证碘-活性炭的效果，使用 1~2 个月后，应重新更换	固定污染源废气汞采样系统包括恒温采样枪、皮托管、恒温过滤箱、撞击式吸收瓶箱、热电偶、抽气泵、流量计、连接管等单元，详见图 1 和图 2。 7.1.2 恒温采样枪 采用石英或硼硅玻璃等不吸附汞的内衬，温度控制在 $125^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$。 7.1.3 恒温过滤箱 主要部件为颗粒物过滤器，温度控制在 $125^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$。采样前用干净的镊子，在过滤器的滤垫上放一张石英滤膜（6.29）。 7.1.4 撞击式吸收瓶箱 主要部件是 8 个撞击式吸收瓶。撞击式吸收瓶采用石英或硼硅玻璃等不吸附汞的材质，直径 55 mm，高度 330 mm，容量 500 mL。1~3 号瓶装 100 mL 氯化钾溶液（6.18），用于吸收气态氧化汞；4 号装 100 mL 过氧化氢-硝酸溶液（6.16），用于吸收 SO_2；5~7 号装 100 mL 高锰酸钾-硫酸溶液（6.20），用于吸收气态元素汞；8 号装变色硅胶（6.27），用于吸收水分。 采用弯管连接撞击式吸收瓶和恒温过滤箱。撞击式吸收瓶箱内添加冰块（6.29）和水，确保冰水混合物水平线高于吸收液高度，且采样过程中应保证冰块未全部融化。 注：也可采用制冷设备或冰袋等其他方式，但需确保制冷温度 $\leq 5^{\circ}\text{C}$。 7.2 冷原子吸收分光光度计：检出限 $0.05\text{ }\mu\text{g/L}$。 7.3 汞蒸气发生瓶：容量 20.0 mL，如图 3 所示。 7.4 分析天平：分辨率为 0.1 mg。 7.5 磁力搅拌器。 7.6 抽气泵：当采样系统负载阻力为 20 kPa 时，流量应不低于 30 L/min。 7.7 热解测汞仪：具有热裂解单元，可将样品中的汞及其化合物原子化形成 Hg^0，定量分析汞含量。检出限 $<2.0\text{ }\mu\text{g/kg}$。 7.8 实验室常用仪器和设备。
7. 样品制备与保存	7.3 样品的保存 采样结束后，封闭吸收管进出口，置于样品箱内运输，并注意避光，样品采集后应尽快分析。若不能及时测定，应置于冰箱内	8.1.4 样品的保存 采样结束后，拆下过滤器和撞击式吸收瓶箱，用镊子将过滤器中的滤膜取下并装入密封袋中；用防尘膜或橡胶塞密封 1 号撞击式吸收瓶进口和 8 号撞击式吸收瓶出口，防止吸收液样品在运输过程中受到空气污染。滤膜

	0~4℃ 保存，5 d 内测定。 7.4 试样的制备 采样后，将两支吸收管中的吸收液合并移入 25 ml 容量瓶中，用吸收液（5.9）洗涤吸收管 1~2 次，洗涤液并入容量瓶中，用吸收液（5.9）稀释至标线，摇匀。	和吸收液应在采样结束后尽快送回实验室。 8.2 试样的制备和保存 8.2.1 滤膜样品保存 4℃ 下保存，保存时间不超过 45 天。 8.2.2 吸收液样品的制备和保存 1-4 号瓶及其连接弯管的内壁用硝酸溶液（6.14）清洗，使瓶和弯管内壁液滴完全进入吸收液。滴加高锰酸钾溶液（6.19）至吸收液恰好变为浅紫色，若溶液颜色过深，则用盐酸羟胺溶液（6.17）回滴至浅紫色。最后加入 1.00 mL 重铬酸钾溶液（6.22）。将样品转移至容量瓶，用水定容至 200 mL 后转移至聚四氟乙烯瓶中保存。 5-7 号瓶及其连接弯管的内壁用硝酸溶液（6.14）清洗，使瓶和弯管内壁液滴完全进入吸收液。滴加盐酸羟胺溶液（6.17）至吸收液变为浅紫色，若溶液颜色变至透明，则用高锰酸钾溶液（6.19）回滴至浅紫色。最后加入 1.00 mL 重铬酸钾溶液（6.22）。将样品转移至容量瓶中，用水定容至 200 mL 后转移至聚四氟乙烯瓶中保存。 48h 内完成样品制备。制备后样品 4℃ 下保存，保存时间不超过 45 天。
8. 准确度	无	11 准确度 11.1 精密度 11.1.1 气态元素汞精密度 六家实验室对汞质量浓度分别为 5.0 µg/m³、15.0 µg/m³、40.0 µg/m³ 的模拟废气进行了 6 次重复测定。 实验室内相对标准偏差分别为：5.04%~7.87%，8.64%~12.20%，6.96%~8.43%； 实验室间相对标准偏差分别为：0.81%、1.86%、1.11%； 重复性 r 分别为：0.90 µg/m³、4.32 µg/m³、8.09 µg/m³； 再现性 R 分别为：0.90 µg/m³、4.32 µg/m³、8.09 µg/m³。 1.1.2 气态氧化汞精密度 六家实验室对汞质量浓度分别为 5.0 µg/m³、15.0 µg/m³、40.0 µg/m³（添加 286 mg/m³ SO₂，67.0 mg/m³ NO，41.0 mg/m³ HCl）的模拟废气进行了 6 次重复测定。 实验室内相对标准偏差分别为：1.23%~4.11%、0.98%~2.39%、0.76%~2.65%； 实验室间相对标准偏差分别为：0.63%、1.66%、0.90%； 重复性 r 分别为：0.11 µg/m³、0.25 µg/m³、0.85 µg/m³；

		再现性 R 分别为：0.11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、0.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、0.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$。 1.1.3 总汞精密度 六家实验室对汞质量浓度分别为 5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、40.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$（添加 286 mg/m^3 SO_2，67.0 mg/m^3 NO，41.0 mg/m^3 HCl）的模拟废气进行了 6 次重复测定。 实验室内相对标准偏差分别为：1.32%~4.17%、1.02%~2.35%、0.76%~2.65%； 实验室间相对标准偏差分别为：0.62%、1.65%、0.90%； 重复性 r 分别为：0.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、0.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、2.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$； 再现性 R 分别为：8.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、0.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、2.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$。 11.2 正确度 11.2.1 气态元素汞正确度 六家实验室对汞质量浓度分别为 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的模拟废气进行了 6 次重复测定。 相对误差分别为：-3.58%~10.08%、-9.29%~-4.07%、-11.33%~-7.67%； 相对误差最终值：5.63%$\pm$5.11%、-6.65%$\pm$1.73%、-9.36%$\pm$1.22%。 11.2.2 气态氧化汞正确度 六家实验室对汞质量浓度分别为 5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$（添加 286 mg/m^3 SO_2，67.0 mg/m^3 NO，41.0 mg/m^3 HCl）的模拟废气进行了 6 次重复测定。 相对误差分别为：3.10%~4.71%、2.63%~7.00%、-1.00%~1.40%； 相对误差最终值：4.08%$\pm$0.65%、5.00%$\pm$1.75%、0.05%$\pm$0.90%。 11.2.3 总汞正确度 六家实验室对汞质量浓度分别为 5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$、50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$（添加 286 mg/m^3 SO_2，67.0 mg/m^3 NO，41.0 mg/m^3 HCl）的模拟废气进行了 6 次重复测定。 相对误差分别为 1.70%~3.33%、0.70%~4.98%、0.98%~3.43%； 相对误差最终值：2.62%$\pm$0.64%、3.01%$\pm$1.70%、2.05%$\pm$0.92%。
9. 质量保证和质量控制	10 质量保证和质量控制 10.1 质量保证和质量控制按《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）》（HJ/T	12 质量保证和质量控制 12.1 样品测定要求 在样品分析过程中，每 10 个或每批次样品（如果每批次少于 10 个）应至少分析一个标准曲线中间浓度校核点，

	373) 相关规定执行。 10.2 全部玻璃器皿在使用前要用 10% 硝酸溶液浸泡过夜或用 (1+1) 硝酸溶液浸泡 40 min, 以除去器壁上吸附的汞。 10.3 测定样品前必须做试剂空白试验, 空白值应不超过 0.005 µg 汞。	中间浓度校核点测试值与标准物质浓度值的相对偏差 应在±10%以内。否则, 应重新绘制标准曲线。 12.2 吸收效率检验 三个氯化钾撞击式吸收瓶 (或三个高锰酸钾-硫酸撞击式吸收瓶) 中, 第一个瓶中的汞占三个瓶中汞总量的 85% 以上, 且第三个瓶中的汞占比在 5% 以下, 表示废气中的气态氧化汞 (或气态元素汞) 被充分吸收, 吸收效率检验通过。若没有通过吸收效率检验, 该次采样作废, 应重新采样测试。检测报告中应含有吸收效率。 12.3 标准曲线 相关系数应≥ 0.999。
10. 注意事项	无	13. 注意事项 13.1 石英滤膜容易碎裂, 采样结束后应检查滤膜是否有破损, 如有破损该样品无效。 13.2 全部玻璃器皿在使用前应使用硝酸溶液 (6.14) 浸泡不少于 12 h, 或用硝酸溶液 (6.13) 浸泡不少于 40 min。浸泡后用纯水冲洗, 最后用丙酮 (6.11) 润洗三次。干燥后, 用防尘膜或橡胶塞密封撞击式吸收瓶和连接弯管的所有进出口, 以防内壁污染。 13.3 实验室分析过程中, 含汞废气应进行处理后方可排出。 13.4 本方法不适用于 SO₂ 质量浓度高于 2500 µmol/mol 的废气。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

(1) 比对方法的选择: 目前国内废气汞监测方法标准主要包括 HJ 917 和 HJ 543。本标准是对现行标准 HJ 543 的修订, 因此方法比对主要与 HJ 917 进行比对。HJ 917 标准采用 APEX-30B 采样设备, 本标准采用 APEX-OHM 采样设备。

(2) 测试对象的选择: 由于 HJ 917 仅能测试气态汞, 方法验证选择 2.0 µg/m³、5.00 µg/m³ 和 40.0 µg/m³ 三个 Hg⁰ 浓度梯度作为模拟烟气样品。现场测试选择 1 家燃煤电厂、1 家钢铁厂、1 家有色金属冶炼和 1 家垃圾焚烧厂的排放尾气进行对比测试。

(3) 评价方法: 依据相关方法准确度规定, 对两种方法测试结果进行标准偏差和相对标准偏差的计算。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 方法比对过程

针对 $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 三个 Hg^0 浓度梯度模拟烟气，采用本标准和 HJ 917 进行采集测试，对每个梯度的模拟烟气分别进行 6 次样品采集测试，并按照标准方法对样品进行处理和测试。

6.2.2 模拟烟气比对结果

(1) 汇总统计方法比对试验数据

本标准和 HJ 917 测试结果汇总如表 8 所示。

表 8 不同测试方法结果比对（单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

样气名称	本标准			HJ 917		
	结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对误差 (%)	结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对误差 (%)
$2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 模拟烟气	1.75	2.20	10.0	2.14	1.95	-2.67
	2.04			1.78		
	2.34			2.14		
	2.52			1.99		
	1.93			1.69		
	2.63			1.93		
$5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 模拟烟气	4.5	4.86	5.14	5.29	4.90	9.66
	4.76			5.36		
	5.15			4.26		
	4.69			5.24		
	5.09			4.42		
	4.94			4.81		
$40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 模拟烟气	34.8	36.4	6.96	36.3	36.5	7.21
	40.6			39.9		
	33.6			39.1		
	35.7			35.3		
	38.1			32.7		
	35.5			35.9		

(2) 方法比对结论与差异性分析

本标准和 HJ917 对 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 三个 Hg^0 浓度梯度模拟烟气测试表现出良好的一致性，测试结果相对误差范围为-2.67%~10.0%。因此，本标准与现行 HJ917 在气态汞的测试上具有良好的一致性。

6.2.3 实际烟气比对结果

(1) 汇总统计方法比对试验数据

本标准和 HJ 917 现场测试结果汇总如表 9 所示。

表 9 不同测试方法结果比对（单位：μg/m³）

测试企业	本标准			HJ 917		
	结果 (μg/m ³)	平均值 (μg/m ³)	标准偏差 (μg/m ³)	结果 (μg/m ³)	平均值 (μg/m ³)	标准偏差 (μg/m ³)
燃煤电厂	0.47	0.37	0.05	0.47	0.62	0.14
	0.35			0.67		
	0.38			0.85		
	0.32			0.58		
	0.36			0.49		
	0.37			0.7		
钢铁厂	1.4	1.4	0.40	1.4	1.6	0.19
	1.9			1.8		
	1.1			1.50		
有色金属 冶炼厂	4.6	3.8	1.76	4.3	3.9	1.67
	5.8			5.9		
	3.0			3.6		
	1.8			1.9		
垃圾焚烧 厂	47.5	25.7	18.1	50.9	30.4	13.5
	13.5			22.1		
	9.8			18.7		
	31.9			28.0		

（2）方法比对结论与差异性分析

四家测试企业两种方法测试结果的相对误差（本标准与现行标准的差值与两者平均值的比值）分别为-25%、-4%、-1%和-9%。因此，本标准与现行 HJ 917 在气态汞的测试上具有良好的一致性。当烟气浓度接近方法检出限时存在较大误差。

7 方法验证

7.1 方法验证方案制定

2012 年 12 月，标准编制组按照依据 HJ 168 的要求，编制了方法验证实验方案，进行了开题研讨会并研究了验证实验方案；2013 年 5 月，标准编制组组织召开了方法验证实验方案技术研讨会，并进一步完善了验证实验方案；2013 年 10 月，编制组开展方法特性实验，并依据验证实验方案，在各验证单位开展了方法验证工作。

7.1.1 验证实验室和验证人员

6 家实验室为：中国环境科学研究院、中日友好环境保护中心、中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心、浙江大学和清华大学。参加方法验证的实验人员均为熟悉相关监测技术的人员。

7.1.2 验证仪器设备

开展方法验证时，国内尚无满足本标准的国产设备，编制组采用美国 APEX 公司和 ES 公司的固定源汞采样设备（APEX-OHM 和 ES-OHM）开展方法验证实验。

表 10 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)
清华大学	APEX-OHM	XC-572-V	良好
	冷原子吸收测汞仪	F732-V	良好
中国环境科学研究院	APEX-OHM	XC-572	良好
	冷原子吸收测汞仪	美国利曼 Hydra II	良好
国家环境分析测试中心	ES-OHM	C-5000	良好
	冷原子吸收测汞仪	Lumex- 915-M	良好
浙江大学	APEX-OHM	XC-572	良好
	冷原子吸收测汞仪	F732-V	良好
北京市环境保护监测中心	APEX-OHM	XC-572-V	良好
	冷原子吸收测汞仪	美国利曼 Hydra II	良好
中国环境监测总站	ES-OHM	C-5000	良好
	冷原子吸收测汞仪	2537XI	良好

7.1.3 试剂和材料

本方法验证的实验装置如图 7 所示。实验装置由三部分构成，包括配气系统、反应系统和采样系统。第一分配气系统通过质量流量控制器的控制产生具有各种确定浓度组成的实际固定源排放废气的模拟废气。各种固定源排放废气的主要代表性组分由标准气体的配气装置提供。汞标气的由氮气作为载气通过置于水浴恒温槽中的汞的渗透管（U 型管）产生。这一部分将产生的汞标气和模拟废气进行混合，由此产生具有固定源模拟排放废气作为方法验证的基本气体。第二部分反应系统目的在于改变废气中各种汞的形态比例。通过在固定床反应器中加入固体催化剂，可以在模拟废气通过固定床时发生废气汞的氧化，从而获得具有氧化态汞和元素态汞的模拟固定源排放废气。考虑到氧化态汞易发生吸附损失，且催化剂的催化效果并不易控制，为了保证方法验证的准确性，改变汞的形态比例仅作为备选内容，视实验情况进行。本部分具有反应旁路，可以直接将模拟固定源排放废气通入采样系统进行采样，此时废气中的汞理论上基本全部以元素态存在。第三部分采样部分主要由一根具有多个采样口的石英玻璃管构成。模拟固定源排放废气从一端通入反应石英玻璃管，可以通过在不同的采样口连接标准设备采样口进行采样。整个石英玻璃管进行加热至高温保证废气中的汞不被吸附。

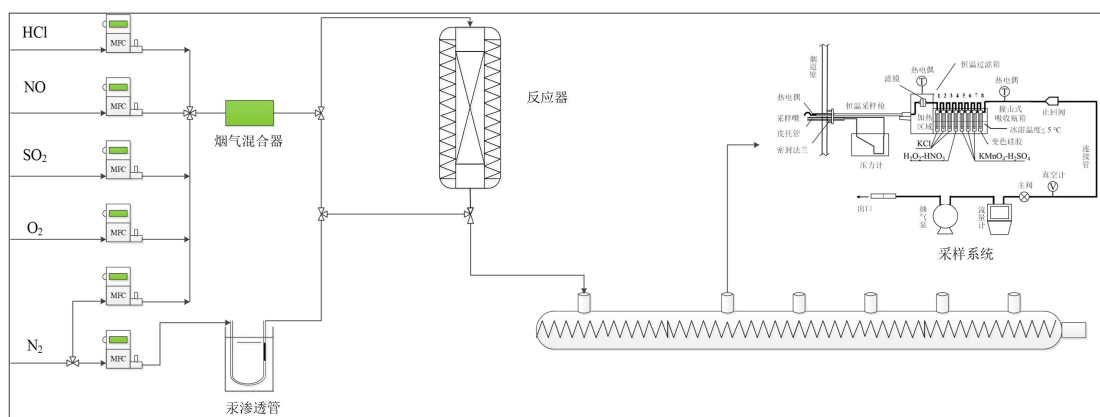


图 7 固定污染源废气汞测定标准方法验证装置

(1) 汞发生装置

汞蒸气发生装置主要由数控超级恒温槽、汞渗透管和石英玻璃 U 型管 3 部分组成，其中汞渗透管（由美国 VICI Metronics 公司生产）是汞蒸气的发生源。汞发生装置的原理主要是利用渗透管内气液两相汞的动态平衡，使汞蒸气在某一温度下以一定的渗透率渗透，再被恒定流量的载气携带出来，通过反应器的预热段预热，在反应段混合为一股气体。本实验中以 N_2 为载气，从左边管口进入，经过石英砂的预热把一定质量浓度的汞蒸气带出。汞发生装置的示意图见图 8。

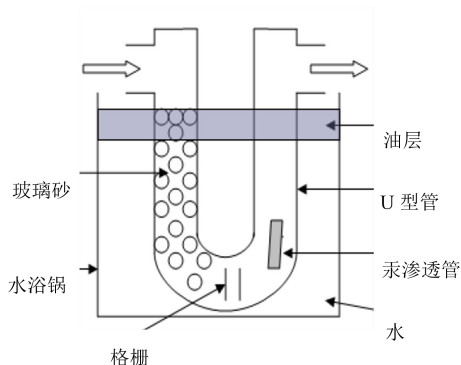


图 8 汞发生装置示意图

汞渗透管在一个温度条件下能够提供恒定的 Hg^0 浓度 (ng/min)，实验过程中，根据汞渗透管的标准曲线（由 VICI Metronics 公司提供），选择特定的水浴锅温度。汞渗透管的标准曲线如图 9。汞渗透曲线也可以在实验中通过改变水浴温度自己测得。

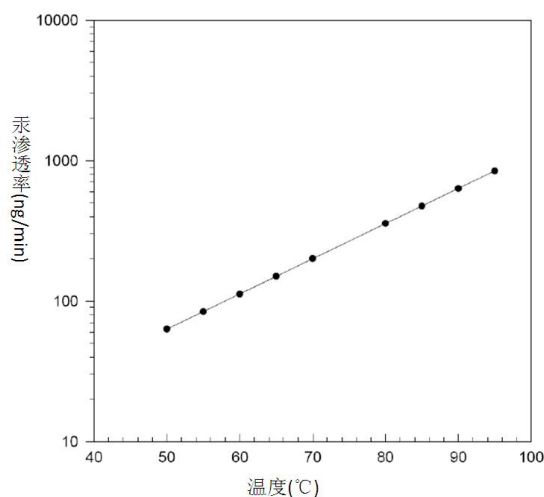


图 9 汞渗透曲线图

(2) 模拟废气组分

模拟废气的组分及进气流量见表 11。

表 11 模拟标准废气组分表

组分	目标废气中的质量浓度	浓度	进气量/mL·min ⁻¹
NO	134 mg/m ³	1%	200
SO ₂	143 mg/m ³	2%	50
N ₂	平衡	99.99%	—

(3) 试剂

本标准验证使用试剂统一由清华大学提供，试剂情况如表 12 所示。

表 12 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯度
KCl	国药集团化学试剂有限公司/250g	优级纯
KMnO ₄	国药集团化学试剂有限公司/500g	优级纯
NH ₂ OH·HCl	Alfa Aesar/250g	优级纯
K ₂ Cr ₂ O ₇	国药集团化学试剂有限公司/500g	优级纯
SnCl ₂	Alfa Aesar/250g	优级纯
HCl	北京现代东方精细化学品有限公司/500mL	优级纯
H ₂ SO ₄	北京现代东方精细化学品有限公司/500mL	优级纯
HNO ₃	北京现代东方精细化学品有限公司/500mL	优级纯
H ₂ O ₂	北京现代东方精细化学品有限公司/500mL	优级纯
汞标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心/50mL	优级纯

7.2 方法验证过程

7.2.1 方法验证方案

方法验证单位包括中国环境科学研究院、中日友好环境保护中心、中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心、浙江大学和清华大学。六家单位分别开展本标准检出限、测定下限、准确度和正确度的验证实验。

(1) 检出限及测定下限：六个实验室分别采用以 80%高纯氮气和 20%干净空气作为空白废气进行平行测定 42 次，统计本标准的检出限及测定下限。

(2) 气态元素汞精密度验证方案：六个实验室分别配制三个不同元素汞质量浓度水平（ $5.00\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）的模拟废气，在每个验证实验室进行测定，根据测量结果对方法的精密度（相对标准偏差）进行统计。

(3) 元素汞正确度验证方案：配制了三个不同元素汞质量浓度水平（ $2.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）的模拟废气，在每个验证实验室进行测定，根据每个验证实验室的检测数据计算正确度（测量误差）。

(4) 气态氧化汞和总汞的精密度和正确度验证方案，配制了三个不同元素汞质量浓度水平（ $5.00\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）的模拟废气，废气中添加 $286\ \text{mg}/\text{m}^3\ \text{SO}_2$ ， $67\ \text{mg}/\text{m}^3\ \text{NO}$ ， $41\ \text{mg}/\text{m}^3\ \text{HCl}$ 作为氧化组分，经过氧化转化后各质量浓度条件下， Hg^{2+} 质量浓度分别为 $1.45\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5.00\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， Hg^0 质量浓度分别为 $3.55\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $10.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $34.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在每个验证实验室进行测定，根据每个验证实验室的检测数据计算 Hg^{2+} 和总汞的精密度和正确度。

7.2.2 方法验证结论

(1) 六个不同的实验室对空白模拟废气分别进行了 7 次测试，当采样体积为 $1500\ \text{L}$ （标准状态干废气）时， Hg^0 、 HgP 、 Hg^{2+} 和 Hg^T 的方法检出限为 $0.04\sim 0.07\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.002\sim 0.009\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.01\sim 0.03\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.04\sim 0.07\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， Hg^0 、 HgP 、 Hg^{2+} 和 Hg^T 的测定下限为 $0.16\sim 0.28\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.008\sim 0.036\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.04\sim 0.12\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.16\sim 0.28\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。基于上述结果，本标准测定的 Hg^0 、 HgP 、 Hg^{2+} 和 Hg^T 的方法检出限分别为 $0.07\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.01\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.03\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.07\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， Hg^0 、 HgP 、 Hg^{2+} 和 Hg^T 的测定下限为 $0.28\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.04\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.12\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.28\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(2) 六个实验室对 Hg^0 质量浓度水平为 $5.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的模拟废气进行了平行 6 次的精密度测试，测定平均值分别为 $4.87\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $14.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $36.9\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；实验室内相对标准偏差分别为： $5.10\%\sim 7.84\%$ ， $8.66\%\sim 12.2\%$ ， $3.96\%\sim 8.43\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 0.84% 、 1.85% 、 1.11% ；重复性 r 分别为 $0.90\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.32\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.08\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性 R 分别为 $0.90\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.32\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.08\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(3) 六个实验室对 Hg^0 质量浓度水平为 $2.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的模拟废气进行了平行 6 次的正确度测试，相对误差分别为 $-3.50\%\sim 10.0\%$ 、 $-9.30\%\sim -4.07\%$ 、 $-11.3\%\sim -7.66\%$ ；相对误差的最终值为 $5.67\%\pm 5.10\%$ 、 $-6.66\%\pm 1.73\%$ 、 $-9.36\%\pm 1.22\%$ 。

(4) 六个实验室在初始 Hg^0 质量浓度水平为 $5.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的模拟废气中添加 $286\ \text{mg}/\text{m}^3\ \text{SO}_2$ 、 $67\ \text{mg}/\text{m}^3\ \text{NO}$ 、和 $41\ \text{mg}/\text{m}^3\ \text{HCl}$ 进行氧化实验，在采用在线设备确定废气中 Hg^{2+} 质量浓度后，同时采用本标准进行了平行 6 次的正确度测试， Hg^{2+} 的相对误差分别为 $3.10\%\sim 4.71\%$ 、 $2.36\%\sim 7.00\%$ 、 $-1.00\%\sim 1.40\%$ ； Hg^{2+} 的相对误差的最终值为 $4.08\pm 0.65\%$ 、 $5.00\pm 1.75\%$ 、 $0.05\pm 0.90\%$ ； Hg^0 的相对误差分别为 $1.13\%\sim 2.77\%$ 、 $0.30\%\sim 3.97\%$ 、 $1.87\%\sim 4.34\%$ ； Hg^0 的相对误差的最终值为 $2.04\%\pm 0.64\%$ 、 $2.01\pm 1.69\%$ 、 $2.95\%\pm 0.93\%$ 。

综上，方法各项特性指标达到预期要求，详见方法验证报告（附件一）。

7.3 现场实际测试验证结果

7.3.1 吸收效率

三个氯化钾撞击式吸收瓶中，第一个撞击式吸收瓶中的汞占三个撞击式吸收瓶的 85% 以上且第三个撞击式吸收瓶中的汞占三个撞击式吸收瓶的 5% 以下，表示废气中的气态氧化汞被充分吸收。三个高锰酸钾-硫酸撞击式吸收瓶中，第一个撞击式吸收瓶中的汞占三个撞击式吸收瓶的 85% 以上且第三个撞击式吸收瓶中的汞占三个撞击式吸收瓶的 5% 以下，表示废气中的气态元素汞被充分吸收。企业现场实验各类撞击式吸收瓶所吸收汞比例具体数据列于表 13。

表 13 企业现场实验吸收充分性检验结果

测试企业	氯化钾撞击式吸收瓶汞吸收比例 (%)			高锰酸钾-硫酸撞击式吸收瓶汞吸收比例 (%)		
	1 号	2 号	3 号	5 号	6 号	7 号
燃煤电厂 1	91.10	7.45	1.45	87.41	9.58	3.01
燃煤电厂 2	89.74	9.25	1.00	87.66	9.17	3.17
燃煤电厂 3	88.33	9.65	2.02	99.27	0.63	0.10
燃煤电厂 4	90.91	5.35	3.75	89.50	8.44	2.06
燃煤电厂 5	91.92	6.45	1.62	93.56	5.19	1.26

7.3.2 实际测试数据验证

对于该标准方法实际采样测试我们做了大量的现场验证实验，结果表明该方法可以满足于燃煤电厂（0~400 mg/m³ SO₂、0~500 mg/m³ NO_x、5~400 mg/m³ 颗粒物）、工业锅炉（0~500 mg/m³ SO₂、0~600 mg/m³ NO_x、5~500 mg/m³ 颗粒物）、有色冶金（500~11800 mg/m³ SO₂、0~50 mg/m³ NO_x、200~4000 mg/m³ 颗粒物）、水泥行业（8~10%CO₂，200~600 mg/m³ SO₂，200~400 mg/m³ NO_x、20~600 mg/m³ 颗粒物）、垃圾焚烧（50~600 mg/m³ SO₂，200~400 mg/m³ NO_x、10~100 mg/m³ HCl、5~600 mg/m³ 颗粒物）等各类固定污染源排放废气的总汞测试要求，具体测试数据如表 14 所示。

表 14 企业现场实验结果

测试企业	采样位置	企业序号	测试次数	Hg _P		Hg ²⁺		Hg ⁰		Hg ^T 浓度 (μg/m ³)
				浓度 (μg/m ³)	相对标准偏差 (%)	浓度 (μg/m ³)	相对标准偏差 (%)	浓度 (μg/m ³)	相对标准偏差 (%)	
燃煤电厂	除尘后	1	6	-	-	0.84	3.7	4.5	0.8	5.3
		2	3	-	-	0.49	4.6	5.1	0.5	5.6
		3	5	-	-	0.14	2.1	2.3	0.2	2.4
		4	5	-	-	2.4	4.6	7.0	2.5	9.4
		5	4	-	-	16.4	2.67	19.1	16.4	35.5
	除尘前	6	20	1.43	3.1	5.7	3.7	9.4	5.7	16.5
		7	6	0.43	4.5	5.6	3.8	9.4	5.6	15.4

工业锅炉	除尘后	1	5	-	-	0.50	9.0	9.5	0.5	10.0
		2	5	-	-	1.2	41.9	43.1	1.2	44.3
有色金属冶炼	除尘后	1	5	-	-	25.7	2.4	28.1	25.7	53.8
		2	5	-	-	1.0	3.8	4.8	1.0	5.8
水泥	除尘后	1	4	-	-	18.8	3.8	22.6	18.8	41.4
		2	5	-	-	10.4	0.8	11.2	10.4	21.6
	除尘前	3	6	4.6	2.4	0.84	3.7	4.5	0.8	9.9
垃圾焚烧	除尘后	1	5	-	-	0.49	4.6	5.1	0.5	5.6
		2	6	-	-	0.14	2.1	2.3	0.2	2.4

7.3.3 现场测试照片





图 10 现场测试图片

8 与开题报告的差异说明

本标准按照开题报告的要求进行方法研究及论证，满足开题报告的要求。

根据 2018 年 5 月 10 日的研讨会结果，专家听取了标准主编单位关于标准报批稿的主要技术内容、编制工作过程、实验室实验内容等，一致建议将标准题目由《固定污染源废气 汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法》修改为《固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞和、气态元素汞和总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法》。

9 标准征求意见情况

2015年9月22日，生态环境部发布标准征求意见稿（环办函〔2015〕1514号），向全国各省、自治区、直辖市环境保护厅、监测中心站及科研院所及部内有关司局公开征求意见，共收到35条书面修改意见。经编制组研究和协调处理，采纳32条，占91.4%；原则采纳3条，占8.6%。在此基础上，修改完善形成了标准送审稿。

具体情况详见附件二《国家环境保护标准征求意见情况汇总处理表》。

10 标准实施建议

本标准对测试人员的技术熟练程度有较高要求，需在标准实施过程中加强本测试方法的培训工作。

11 标准送审稿技术审查情况

2017 年 7 月 12 日，生态环境监测司组织召开了标准送审稿技术审查会，形成如下审议意见：（1）标准的适用范围明确为固定污染源排放废气颗粒态汞、气态元素汞、气态氧化汞和总汞的测定，并在标准文本和编制说明中补充相关数据；（2）补充颗粒态汞的消解

方法、空白试样的制备；（3）在编制说明中补充会议纪要、修订的主要技术内容及依据、实测数据等相关信息；（4）按 HJ 168 和 HJ 565 进一步对标准文本的格式进行规范。

根据审议委员会意见，编制组对标准文本和编制说明进行了相应的修改：（1）标准的适用范围明确为固定污染源废气颗粒态汞、气态元素汞、气态氧化汞和总汞的测定，并在标准文本和编制说明中补充相关数据；（2）标准文本中空白试样的制备、颗粒态汞测试方法引用 HJ 917 标准中高温热解直接测试方法；（3）按照专家要求，补充了相关信息；（4）按 HJ 168 和 HJ 565 对标准文本的内容和格式进行规范。在此基础上，形成了标准报批稿。

12 参考文献

- [1] GB 9078-1996, 工业炉窑大气污染物排放标准[S].
- [2] GB 18485-2001, 生活垃圾焚烧污染控制标准[S].
- [3] GB 18484-2020, 危险废物焚烧污染控制标准[S].
- [4] GB 18485-2014, 生活垃圾焚烧污染控制标准[S].
- [5] GB 25466-2010, 铅、锌工业污染物排放标准[S].
- [6] GB 25467-2010, 铜、镍、钴工业污染物排放标准[S].
- [7] GB 30770-2014, 锡、锑、汞工业污染物排放标准[S].
- [8] GB 13223-2011, 火电厂大气污染物排放标准[S].
- [9] GB 13271-2014, 锅炉大气污染物排放标准[S].
- [10] GB 4915-2013, 水泥工业大气污染物排放标准[S].
- [11] GB 30484-2013, 电池工业污染物排放标准[S].
- [12] GB 13801-2015, 火葬场大气污染物排放标准[S].
- [13] GB 31573-2015, 无机化学工业污染物排放标准[S].
- [14] GB 26452-2011, 钒工业污染物排放标准[S].
- [15] Wang, S.; Zhang, L.; Li, G.; Hao, J., Mercury Emission and Speciation from Coal-Fired Power Plants in China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics 2010, 10, 1183-1192.
- [16] Wang, F.; Wang, S.; Zhang, L.; Yang, H.; Wu, Q.; Hao, J., Characteristics of Mercury Cycling in the Cement Production Process[J]. J Hazard Mater 2016, 302, 27-35.
- [17] 段振亚; 苏海涛; 王凤阳; 李智坚; 李韶璞; 王书肖, 生活垃圾焚烧厂垃圾的汞含量与汞排放特征研究[J]. 环境科学 2016, 3766-3773.
- [18] 段振亚; 苏海涛; 王凤阳; 张磊; 王书肖; 余斌, 重庆市垃圾焚烧厂汞的分布特征与大气汞排放因子研究[J]. 环境科学 2016, 459-465.
- [19] Method EN 13211:2001/AC: 2005, Air Quality-Stationary Source Emissions-Manual Method of Determination of the Concentration of Total Mercury[S].
- [20] JIS K0222-1997, Methods for Determination of Mercury in Stack Gas[S].
- [21] ASTM D6784-02, Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total

Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method) [S].

- [22] EPA Method 29, Determination of Metals Emissions from Stationary Sources[S].
- [23] EPA Method 101A, Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions from Sewage Sludge Incinerators[S].
- [24] EPA Method 101B, Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions from Chlor-Alkali Plants (Air Streams)[S].
- [25] Hedrick E, Lee T G, Biswas P, Zhuang Y. The Development of Iodine Based Impinger Solutions for the Efficient Capture of Hg^0 Using Direct Injection Nebulization – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 3764-3773.
- [26] HJ 543, 固定污染源废气汞的测定冷原子吸收分光光度法[S].
- [27] HJ 917, 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[S].

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法

项目承担单位：清华大学

项目负责人及职称：王书肖 教授

通讯地址：北京市清华大学中意环境节能楼 631 电话：010-62771466

报告编写人及职称：王书肖 教授

报告日期：2025 年 7 月 3 日

《固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法》

分析方法验证报告

1 方法验证方案

1.1 参与方法验证的实验室的基本情况

《固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞和元素汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法》方法验证参加单位有：清华大学、中国环境科学研究院、中日友好环境保护中心、中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心、浙江大学。协作验证实验样品、标准样品由清华大学提供。

1.2 方法验证方案

验证方案由清华大学、中国环境科学研究院、中日友好环境保护中心、中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心（原北京市环境保护监测中心）、浙江大学六家单位进行方法验证。六家单位分别开展修订标准检出限及测定下限分析以及气态元素汞、气态氧化汞和总汞的精密度和准确度的验证实验，本标准的方法验证方案主要包括四个方面：

（1）检出限及测定下限验证方案：六个实验室分别采用以 80%高纯氮气和 20%干净空气作为空白废气进行平行测定 42 次，统计本标准的检出限及测定下限。

（2）元素汞精密度验证方案：六个实验室分别配制三个不同元素汞质量浓度水平（ $5.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）的模拟废气，在每个验证实验室进行测定，根据测量结果对方法的精密度（相对标准偏差）进行统计。

（3）元素汞正确度验证方案：配制了三个不同元素汞质量浓度水平（ $2.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）的模拟废气，在每个验证实验室进行测定，根据每个验证实验室的检测数据计算正确度（测量误差）。

（4）气态氧化汞和总汞的精密度和正确度验证方案，配制了三个不同元素汞质量浓度水平（ $5.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）的模拟废气，废气中添加 $286\ \text{mg}/\text{m}^3\ \text{SO}_2$ ， $67\ \text{mg}/\text{m}^3\ \text{NO}$ ， $41\ \text{mg}/\text{m}^3\ \text{HCl}$ 作为氧化组分，经过氧化转化后各质量浓度条件下， Hg^{2+} 质量浓度分别为 $1.45\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， Hg^0 质量浓度分别为 $3.55\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $10.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $34.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，在每个验证实验室进行测定，根据每个验证实验室的检测数据计算 Hg^{2+} 和总汞的精密度和正确度。

2 验证实验室基本情况

2.1 实验室及人员情况

表 15 参加验证的人员情况登记表

验证实验室	实验室号	姓名	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
清华大学	1	张磊	博士后	环境工程	12
		王凤阳	博士研究生	环境工程	8
		惠霖霖	硕士研究生	环境工程	6
		刘芳	助研	环境工程	9
中国环境科学研究院	2	马京华	工程师	环境科学	4
		杜谨宏	初级工程师	环境工程	2
		姜少睿	初级工程师	环境工程	2
		易秋	初级工程师	环境科学	2
国家环境分析测试中心	3	杨勇杰	高级工程师	大气环境	10
		周瑞	工程师	环境科学	6
		于跃	工程师	生物技术	4
浙江大学	4	侯文慧	博士研究生	工程热物理	3
		游淑淋	硕士研究生	工程热物理	2
		孟帅琦	硕士研究生	工程热物理	1
北京市生态环境监测中心	5	梁云平	高工	应用化学	10
		胡月琪	工程师	环境规划与管理	10
		林安国	高工	环境科学	11
		姜涛	工程师	环境工程	9
		冯亚君	工程师	环境科学与工程	3
		张健	工程师	环境工程	2
中国环境监测总站	6	吕天峰	工程师	环境科学	7
		袁懋	研究员	环境科学	18

2.2 仪器使用情况

表 16 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
清华大学	APEX-OHM	XC-572-V	良好
	冷原子吸收测汞仪	F732-V	良好
中国环境科学研究院	APEX-OHM	XC-572	良好
	冷原子吸收测汞仪	美国利曼 Hydra II	良好
国家环境分析测试中心	ES-OHM	C-5000	良好
	冷原子吸收测汞仪	Lumex-915-M	良好
浙江大学	APEX-OHM	XC-572	良好
	冷原子吸收测汞仪	F732-V	良好
北京市生态环境监测中心	APEX-OHM	XC-572-V	良好
	冷原子吸收测汞仪	美国利曼 Hydra II	良好
中国环境监测总站	ES-OHM	C-5000	良好
	冷原子吸收测汞仪	2537XI	良好

2.3 试剂使用情况

本标准验证使用试剂统一由清华大学提供，相应试剂情况如下表所示。

表 17 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯度
KCl	国药集团化学试剂有限公司/250g	优级纯
KMnO ₄	国药集团化学试剂有限公司/500g	优级纯
NH ₂ OH·HCl	Alfa Aesar/250g	优级纯
K ₂ Cr ₂ O ₇	国药集团化学试剂有限公司/500g	优级纯
SnCl ₂	Alfa Aesar/250g	优级纯
HCl	北京现代东方精细化学品有限公司/500mL	优级纯
H ₂ SO ₄	北京现代东方精细化学品有限公司/500mL	优级纯
HNO ₃	北京现代东方精细化学品有限公司/500mL	优级纯
H ₂ O ₂	北京现代东方精细化学品有限公司/500mL	优级纯
汞标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心/50mL	优级纯

3 方法检出限测试数据

六个不同的实验室对空白模拟废气分别进行了 7 次 Hg^0 、 Hg_p 、 Hg^{2+} 和 Hg^T 的测试，当采样体积为 1500 L（标准状态干废气）时，测试结果如表 18 所示。因此，本标准测定的 Hg^0 、 Hg_p 、 Hg^{2+} 和 Hg^T 的方法检出限分别为 $0.07\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.01\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.03\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.07\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ， Hg^0 、 Hg_p 、 Hg^{2+} 和 Hg^T 的测定下限为 $0.28\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.04\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.12\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.28\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

表 18 验证单位方法检出限统计表

验证单位	各形态汞空白值（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）				平均汞质量浓度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）				标准偏差（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）				检出限（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）				测定下限（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）			
	Hg^0	Hg_p	Hg^{2+}	Hg^T	Hg^0	Hg_p	Hg^{2+}	Hg^T	Hg^0	Hg_p	Hg^{2+}	Hg^T	Hg^0	Hg_p	Hg^{2+}	Hg^T	Hg^0	Hg_p	Hg^{2+}	Hg^T
清华大学	0.080	0.010	0.020	0.110	0.053	0.008	0.012	0.073	0.016	0.002	0.009	0.024	0.05	0.01	0.03	0.06	0.20	0.04	0.12	0.24
	0.040	0.008	0.000	0.048																
	0.050	0.008	0.015	0.073																
	0.070	0.008	0.020	0.098																
	0.050	0.008	0.015	0.073																
	0.040	0.005	0.015	0.060																
	0.040	0.008	0.000	0.048																
中国环境科学研究院	0.050	0.005	0.015	0.070	0.044	0.005	0.011	0.060	0.021	0.001	0.008	0.029	0.07	0.01	0.03	0.07	0.28	0.04	0.12	0.28
	0.020	0.004	0.000	0.024																
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.020	0.003	0.000	0.023																
	0.040	0.005	0.015	0.060																
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.080	0.006	0.020	0.106																
国家环境分析	0.050	0.005	0.015	0.070	0.059	0.005	0.016	0.080	0.012	0.001	0.002	0.014	0.04	0.01	0.01	0.04	0.16	0.04	0.04	0.16
	0.070	0.004	0.020	0.094																

测试中心	0.060	0.005	0.015	0.080																
	0.080	0.004	0.020	0.104																
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.050	0.005	0.015	0.070																
浙江大学	0.020	0.004	0.020	0.044	0.047	0.006	0.016	0.070	0.020	0.003	0.009	0.028	0.07	0.01	0.03	0.07	0.28	0.04	0.12	0.28
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.070	0.010	0.020	0.100																
	0.060	0.010	0.030	0.100																
	0.060	0.005	0.015	0.080																
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.020	0.003	0.000	0.023																
北京市生态环境监测中心	0.050	0.005	0.015	0.070	0.044	0.005	0.014	0.063	0.018	0.003	0.006	0.026	0.06	0.01	0.02	0.07	0.24	0.04	0.08	0.28
	0.020	0.000	0.000	0.020																
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.020	0.005	0.015	0.040																
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.070	0.010	0.020	0.100																
中国环境监测总站	0.020	0.002	0.000	0.022	0.050	0.006	0.014	0.070	0.021	0.003	0.007	0.030	0.07	0.01	0.03	0.07	0.28	0.04	0.12	0.28
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.030	0.005	0.015	0.050																
	0.080	0.010	0.020	0.110																
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.050	0.005	0.015	0.070																
	0.070	0.010	0.020	0.100																

4 方法精密度测试数据

4.1 气态元素汞精密度

六个实验室对 Hg^0 质量浓度水平为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的模拟废气进行了平行 6 次的精密度测试，根据 HJ 168 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。相应的结果见表 19、表 20 和表 21。

表 19 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^0 质量浓度水平模拟废气精密度测试结果及统计

验证单位	平行样 Hg^0 质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
清华大学	4.50	4.76	5.15	4.69	5.09	4.94	0.25	4.86	5.14
中国环境科学研究院	4.39	4.60	4.80	5.22	4.78	5.29	0.35	4.85	7.22
国家环境分析测试中心	4.56	4.80	5.21	4.77	5.12	5.05	0.25	4.92	5.04
浙江大学	4.39	4.68	4.83	5.29	4.81	5.30	0.36	4.88	7.28
北京市生态环境监测中心	4.49	4.72	5.05	4.65	5.03	5.57	0.39	4.92	7.87
中国环境监测总站	4.45	4.72	4.84	4.64	4.91	5.37	0.31	4.82	6.49

结果表明：

实验室内相对标准偏差：5.04%~7.87%

实验室间相对标准偏差：0.81%

重复性： $0.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$

再现性： $0.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$

表 20 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^0 质量浓度水平模拟废气精密度测试结果及统计

验证单位	平行样 Hg^0 质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
清华大学	12.01	13.45	14.39	14.26	14.22	15.67	1.21	14.00	8.64
中国环境科学研究院	11.05	12.88	13.86	13.31	15.99	14.55	1.66	13.61	12.20
国家环境分析测试中心	12.10	13.61	14.50	15.78	14.41	15.94	1.43	14.39	9.93
浙江大学	11.20	13.02	14.15	13.90	16.12	14.97	1.69	13.89	12.13
北京市生态环境监测中心	11.64	13.16	14.34	14.21	16.30	15.18	1.61	14.14	11.41
中国环境监测总站	11.53	13.03	14.17	13.93	16.21	15.04	1.61	13.99	11.55

结果表明：

实验室内相对标准偏差：8.64%~12.20%

实验室间相对标准偏差：1.86%

重复性： $4.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$

再现性： $4.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$

表 21 40.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^0 质量浓度水平模拟废气精密度测试结果及统计

验证单位	平行样 Hg^0 质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
清华大学	34.76	40.55	33.61	35.65	38.12	35.50	2.53	36.37	6.96
中国环境科学研究院	33.28	37.76	41.15	34.15	36.24	39.05	2.98	36.94	8.08
国家环境分析测试中心	36.80	41.13	33.74	35.66	38.54	35.72	2.59	36.93	7.01
浙江大学	33.41	38.38	41.42	34.55	36.26	34.51	3.00	36.42	8.24
北京市生态环境监测中心	34.63	39.80	42.07	35.56	38.12	34.64	3.06	37.47	8.16
中国环境监测总站	34.40	39.65	41.82	34.58	36.82	34.61	3.12	36.98	8.43

结果表明：

实验室内相对标准偏差：6.96%~8.43%

实验室间相对标准偏差：1.11%

重复性：8.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

再现性：8.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

4.2 气态氧化汞精密度

六个实验室汞质量浓度水平为 5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一模拟废气气体，模拟废气添加了 286 mg/m^3 SO_2 ，67 mg/m^3 NO ，41 mg/m^3 HCl ，经过氧化转化后各质量浓度条件下， Hg^{2+} 质量浓度分别为 1.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、15.50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。六个实验室进行了 6 次精密度的平行测试，根据 HJ 168 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。相应的结果见表 22、表 23、表 24。

表 22 1.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^{2+} 质量浓度水平模拟废气精密度测试结果及统计

验证单位	平行样 Hg^{2+} 质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
清华大学	1.53	1.45	1.52	1.51	1.51	1.51	0.03	1.50	1.87
中国环境科学研究院	1.53	1.48	1.52	1.53	1.52	1.52	0.02	1.52	1.23
国家环境分析测试中心	1.55	1.49	1.53	1.46	1.55	1.53	0.04	1.52	2.37
浙江大学	1.57	1.49	1.46	1.47	1.44	1.59	0.06	1.50	4.11
北京市生态环境监测中心	1.57	1.50	1.49	1.48	1.45	1.48	0.04	1.50	2.70
中国环境监测总站	1.59	1.52	1.51	1.50	1.46	1.52	0.04	1.52	2.79

结果表明：

实验室内相对标准偏差：1.23%~4.11%

实验室间相对标准偏差为 0.63%

重复性：0.11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

再现性：0.11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

表 23 5.0 µg/m³ Hg²⁺质量浓度水平模拟废气精密度测试结果及统计

验证单位	平行样 Hg²⁺质量浓度 (µg/m³)						标准偏差 (µg/m³)	平均值 (µg/m³)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
清华大学	5.0	5.13	5.11	5.02	5.22	5.31	0.12	5.13	2.30
中国环境科学研究院	5.07	5.18	5.22	5.24	5.26	5.12	0.07	5.18	1.43
国家环境分析测试中心	5.22	5.19	5.23	5.25	5.29	5.14	0.05	5.22	0.98
浙江大学	5.27	5.24	5.29	5.36	5.32	5.19	0.06	5.28	1.13
北京市生态环境监测中心	5.44	5.35	5.31	5.38	5.19	5.36	0.08	5.34	1.58
中国环境监测总站	5.48	5.42	5.35	5.15	5.25	5.45	0.13	5.35	2.39

结果表明：

实验室内相对标准偏差：0.98%~2.39%

实验室间相对标准偏差：1.66%

重复性：0.25 µg/m³

再现性：0.34 µg/m³

表 24 15.5 µg/m³ Hg²⁺质量浓度水平模拟废气精密度测试结果及统计

验证单位	平行样 Hg²⁺质量浓度 (µg/m³)						标准偏差 (µg/m³)	平均值 (µg/m³)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
清华大学	15.27	15.42	15.48	15.62	15.48	15.53	0.12	15.47	0.76
中国环境科学研究院	15.42	15.63	15.94	15.64	16.31	15.36	0.36	15.72	2.26
国家环境分析测试中心	15.48	15.64	16.06	15.69	15.22	15.64	0.28	15.62	1.76
浙江大学	15.62	15.0	14.94	15.91	15.57	15.03	0.41	15.35	2.65
北京市生态环境监测中心	15.72	15.20	15.35	15.05	15.71	15.97	0.35	15.50	2.29
中国环境监测总站	15.30	15.32	15.36	15.16	15.47	15.75	0.20	15.39	1.31

结果表明：

实验室内相对标准偏差：0.76%~2.65%

实验室间相对标准偏差：0.90%

重复性：0.85 µg/m³

再现性：0.87 µg/m³

4.3 总汞精密度

六个实验室汞质量浓度水平为 5.0 µg/m³、15.0 µg/m³、50.0 µg/m³ 的统一模拟废气气体，模拟废气添加 286 mg/m³ SO₂，67 mg/m³ NO，41 mg/m³ HCl，经过氧化转化后各质量浓度条件下，气态氧化汞质量浓度分别为 1.45 µg/m³、5.0 µg/m³、15.5 µg/m³，气态元素汞质量浓度分别为 3.55 µg/m³、10.0 µg/m³、34.5 µg/m³，六个实验室进行了 6 次的精密度平行测试，根据 HJ 168 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计，相应的结果见表 25、表 26、表 27。

表 25 5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^{T} 质量浓度水平模拟废气精密度测试结果及统计

验证单位	平行样质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
清华大学	5.20	4.94	5.16	5.13	5.14	5.14	0.09	5.12	1.78
中国环境科学研究院	5.20	5.02	5.18	5.20	5.17	5.15	0.07	5.15	1.32
国家环境分析测试中心	5.28	5.07	5.19	4.98	5.27	5.21	0.12	5.17	2.29
浙江大学	5.33	5.07	4.97	4.99	4.88	5.41	0.21	5.11	4.17
北京市生态环境监测中心北京市生态环境监测中心	5.33	5.11	5.06	5.03	4.94	5.04	0.13	5.09	2.60
中国环境监测总站	5.40	5.16	5.12	5.12	4.98	5.15	0.14	5.15	2.65

结果表明：

实验室内相对标准偏差：1.32%~4.17%

实验室间相对标准偏差：0.62%

重复性：0.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

再现性：8.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

表 26 15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^{T} 质量浓度水平模拟废气精密度测试结果及统计

验证单位	平行样质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
清华大学	14.73	15.09	15.05	14.77	15.37	15.62	0.34	15.10	2.28
中国环境科学研究院	14.93	15.26	15.36	15.42	15.49	15.06	0.22	15.25	1.43
国家环境分析测试中心	15.37	15.26	15.38	15.46	15.58	15.13	0.15	15.36	1.02
浙江大学	15.51	15.42	15.57	15.76	15.67	15.27	0.18	15.53	1.13
北京市生态环境监测中心	16.00	15.75	15.62	15.82	15.26	15.77	0.25	15.70	1.59
中国环境监测总站	16.13	15.95	15.74	15.17	15.46	16.03	0.37	15.75	2.35

结果表明：

实验室内相对标准偏差：1.02%~2.35%

实验室间相对标准偏差：1.65%

重复性：0.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

再现性：0.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

表 27 50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^{T} 质量浓度水平模拟废气精密度测试结果及统计

验证单位	平行样质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
清华大学	50.24	50.73	50.94	51.39	50.93	51.11	0.39	50.89	0.76
中国环境科学研究院	50.73	51.44	52.46	51.45	53.67	50.54	1.17	51.71	2.27
国家环境分析测试中心	50.94	51.46	52.86	51.62	50.08	51.47	0.91	51.40	1.77

浙江大学	51.39	49.36	49.16	52.34	51.24	49.45	1.34	50.49	2.65
北京市生态环境 监测中心	51.72	50.01	50.50	49.51	51.68	52.54	1.17	50.99	2.29
中国环境监测总 站	50.36	50.40	50.56	49.88	50.90	51.83	0.66	50.65	1.31

结果表明：

实验室内相对标准偏差：0.76%~2.65%

实验室间相对标准偏差：0.90%

重复性：2.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

再现性：2.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

5 方法正确度测试数据

5.1 气态元素汞正确度

六个实验室对质量浓度水平为 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的模拟废气进行了平行 6 次的正确度测试，根据 HJ 168 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。Hg⁰的结果见表 28、表 29 和表 30。

表 28 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg⁰ 质量浓度水平模拟废气正确度测试结果及统计

验证单位	平行样质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
清华大学	1.75	2.04	2.34	2.52	1.93	2.63	2.20	10.08
中国环境科学研究 院	1.87	2.04	2.45	2.54	1.95	2.12	2.16	8.08
国家环境分析测试 中心	1.51	1.82	1.93	2.25	2.52	2.63	2.11	5.50
浙江大学	2.10	1.61	1.83	1.98	2.36	2.59	2.08	3.92
北京市生态环境 监测中心	1.44	1.65	1.93	1.99	2.45	2.11	1.93	-3.58
中国环境监测总 站	2.63	1.92	2.28	2.46	1.91	1.97	2.20	9.75

结果表明：

相对误差：-3.58%~10.08%

相对误差最终值：5.63%±5.11%。

表 29 15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg⁰ 质量浓度水平模拟废气正确度测试结果及统计

验证单位	平行样质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
清华大学	12.01	13.45	14.39	14.26	14.22	15.67	14.00	-6.67
中国环境科学研究 院	11.05	12.88	13.86	13.31	15.99	14.55	13.61	-9.27
国家环境分析测试 中心	12.10	13.61	14.50	15.78	14.41	15.94	14.39	-4.07
浙江大学	11.20	13.02	14.15	13.90	16.12	14.97	13.89	-7.40
北京市生态环境监 测中心	11.64	13.16	14.34	14.21	16.30	15.18	14.14	-5.73
中国环境监测总站	11.53	13.03	14.17	13.93	16.21	15.04	13.98	-6.80

结果表明：

相对误差：-9.29%~-4.07%

相对误差最终值：-6.65%±1.73%。

表 30 50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^0 质量浓度水平模拟废气正确度测试结果及统计

验证单位	平行样质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
清华大学	42.88	46.45	43.55	45.85	49.64	48.63	46.17	-7.67
中国环境科学研究院	41.20	43.20	46.95	44.27	46.82	49.84	45.38	-9.24
国家环境分析测试中心	42.42	46.09	43.50	45.51	45.77	48.42	45.29	-9.43
浙江大学	41.61	43.80	48.34	44.32	49.33	46.57	45.66	-8.68
北京市生态环境监测中心	42.15	45.48	42.34	45.08	45.38	45.57	44.33	-11.33
中国环境监测总站	41.78	43.82	48.71	44.46	44.35	47.43	45.09	-9.82

结果表明：

相对误差：-11.33%~-7.67%

相对误差最终值：-9.36% ± 1.22%。

5.2 气态氧化汞正确度

六个实验室汞质量浓度水平为 5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一模拟废气气体，模拟废气添加 286 mg/m^3 SO_2 ，67 mg/m^3 NO ，41 mg/m^3 HCl ，经过氧化转化后各质量浓度条件下，气态氧化汞质量浓度分别为 1.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、15.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，六个实验室分别进行了 6 次正确度的平行测试，根据 HJ 168 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。 Hg^{2+} 的结果见表 31、表 32 和表 33。

表 31 1.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^{2+} 质量浓度水平模拟废气正确度测试结果及统计

验证单位	Hg^{2+} 平行样质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
清华大学	1.53	1.45	1.52	1.51	1.51	1.51	1.50	3.79
中国环境科学研究院	1.53	1.48	1.52	1.53	1.52	1.52	1.52	4.60
国家环境分析测试中心	1.55	1.49	1.53	1.46	1.55	1.53	1.52	4.71
浙江大学	1.57	1.49	1.46	1.47	1.44	1.59	1.50	3.68
北京市生态环境监测中心	1.57	1.50	1.49	1.48	1.45	1.48	1.50	3.10
中国环境监测总站	1.59	1.52	1.51	1.50	1.46	1.52	1.52	4.60

结果表明：

相对误差：3.10%~4.71%

相对误差最终值：4.08%±0.65%

表 32 5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^{2+} 质量浓度水平模拟废气正确度测试结果及统计

验证单位	Hg^{2+} 平行样质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
清华大学	5.00	5.13	5.11	5.02	5.22	5.31	5.00	2.63
中国环境科学研究院	5.07	5.18	5.22	5.24	5.26	5.12	5.07	3.63
国家环境分析测试中心	5.22	5.19	5.23	5.25	5.29	5.14	5.22	4.40
浙江大学	5.27	5.24	5.29	5.36	5.32	5.19	5.27	5.57
北京市生态环境监测中心	5.44	5.35	5.31	5.38	5.19	5.36	5.44	6.77
中国环境监测总站	5.00	5.13	5.11	5.02	5.22	5.31	5.00	2.63

结果表明:

相对误差: 2.63%~7.00%

相对误差最终值: 5.00% $\pm$ 1.75%

表 33 15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 浓度水平模拟废气正确度测试结果及统计

验证单位	Hg^{2+} 平行样质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
清华大学	15.27	15.42	15.48	15.62	15.48	15.53	15.47	-0.22
中国环境科学研究院	15.42	15.63	15.94	15.64	16.31	15.36	15.72	1.40
国家环境分析测试中心	15.48	15.64	16.06	15.69	15.22	15.64	15.62	0.78
浙江大学	15.62	15.00	14.94	15.91	15.57	15.03	15.35	-1.00
北京市生态环境监测中心	15.72	15.20	15.35	15.05	15.71	15.97	15.50	0.00
中国环境监测总站	15.30	15.32	15.36	15.16	15.47	15.75	15.39	-0.69

结果表明:

相对误差: -1.00%~1.40%

相对误差最终值: 0.05% $\pm$ 0.90%

5.3 总汞的正确度

六个实验室汞质量浓度水平为 5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一模拟废气气体, 模拟废气添加 286 mg/m^3 SO_2 , 67 mg/m^3 NO , 41 mg/m^3 HCl , 经过氧化转化后各质量浓度条件下, Hg^{2+} 质量浓度分别为 1.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、15.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Hg^0 质量浓度分别为 3.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、34.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 六个实验室进行了 6 次正确度的平行测试, 根据 HJ 168 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。总汞的结果见表 34、表 35 和表 36。

表 34 5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^T 质量浓度水平模拟废气总汞正确度测试结果及统计

验证单位	平行样质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6		

清华大学	5.20	4.94	5.16	5.13	5.14	5.14	5.12	2.37
中国环境科学研究院	5.20	5.02	5.18	5.20	5.17	5.15	5.15	3.07
国家环境分析测试中心	5.28	5.07	5.19	4.98	5.27	5.21	5.17	3.33
浙江大学	5.33	5.07	4.97	4.99	4.88	5.41	5.11	2.17
北京市生态环境监测中心	5.33	5.11	5.06	5.03	4.94	5.04	5.09	1.70
中国环境监测总站	5.40	5.16	5.12	5.12	4.98	5.15	5.15	3.10

结果表明：

相对误差：1.70%~3.33%

相对误差最终值：2.62%±0.64%

表 35 15.0 µg/m³ Hg^T 质量浓度水平模拟废气总汞正确度测试结果及统计

验证单位	平行样质量浓度 (µg/m³)						平均值 (µg/m³)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
清华大学	14.73	15.09	15.05	14.77	15.37	15.62	15.10	0.70
中国环境科学研究院	14.93	15.26	15.36	15.42	15.49	15.06	15.25	1.69
国家环境分析测试中心	15.37	15.26	15.38	15.46	15.58	15.13	15.36	2.42
浙江大学	15.51	15.42	15.57	15.76	15.67	15.27	15.53	3.56
北京市生态环境监测中心	16.00	15.75	15.62	15.82	15.26	15.77	15.70	4.69
中国环境监测总站	16.13	15.95	15.74	15.17	15.46	16.03	15.75	4.98

结果表明：

相对误差：0.70%~4.98%

相对误差最终值：3.01%±1.70%

表 36 50.0 µg/m³ Hg^T 质量浓度水平模拟废气总汞正确度测试结果及统计

验证单位	平行样质量浓度 (µg/m³)						平均值 (µg/m³)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
清华大学	50.24	50.73	50.94	51.39	50.93	51.11	50.89	1.78
中国环境科学研究院	50.73	51.44	52.46	51.45	53.67	50.54	51.71	3.43
国家环境分析测试中心	50.94	51.46	52.86	51.62	50.08	51.47	51.40	2.81
浙江大学	51.39	49.36	49.16	52.34	51.24	49.45	50.49	0.98
北京市生态环境监测中心	51.72	50.01	50.50	49.51	51.68	52.54	50.99	1.99
中国环境监测总站	50.36	50.40	50.56	49.88	50.90	51.83	50.65	1.31

结果表明：

相对误差：0.98%~3.43%

相对误差最终值：2.05%±0.92%

6 方法验证结论

6.1 检出限与测定下限

本标准测定的 Hg^0 、 Hg_P 、 Hg^{2+} 和 Hg^T 的方法检出限分别为 $0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， Hg^0 、 Hg_P 、 Hg^{2+} 和 Hg^T 的测定下限为 $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6.2 精密度

6.2.1 气态元素汞精密度

6 家实验室分别对汞质量浓度水平为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的模拟废气进行了 6 次重复测试。

实验室内相对标准偏差分别为：5.04%~7.87%，8.64%~12.20%，6.96%~8.43%；

实验室间相对标准偏差分别为：0.81%、1.86%、1.11%；

重复性 r 分别为： $0.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

再现性 R 分别为： $0.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6.2.2 气态氧化汞精密度

6 家实验室分别对汞质量浓度水平为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一模拟废气（添加 $286 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ SO}_2$ ， $67 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ NO}$ ， $41 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ HCl}$ ）样品进行了 6 次重复测试：

实验室内相对标准偏差分别为：1.23%~4.11%、0.98%~2.39%、0.76%~2.65%；

实验室间相对标准偏差分别为：0.63%、1.66%、0.90%；

重复性 r 分别为： $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

再现性 R 分别为： $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6.2.3 总汞精密度

6 家实验室分别对汞质量浓度水平为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一模拟废气（添加 $286 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ SO}_2$ ， $67 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ NO}$ ， $41 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ HCl}$ ）样品进行了 6 次重复测试：

实验室内相对标准偏差分别为：1.32%~4.17%、1.02%~2.35%、0.76%~2.65%；

实验室间相对标准偏差分别为：0.62%、1.65%、0.90%；

重复性 r 分别为： $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

再现性 R 分别为： $8.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6.3 正确度

6.3.1 气态元素汞正确度

6 家实验室分别对汞质量浓度水平为 $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的模拟废气样品进行了 6 次重复测试：

相对误差分别为： $-3.58\%\sim 10.08\%$ 、 $-9.29\%\sim -4.07\%$ 、 $-11.33\%\sim -7.67\%$ ；

相对误差的最终值为： $5.63\%\pm 5.11\%$ 、 $-6.65\%\pm 1.73\%$ 、 $-9.36\%\pm 1.22\%$ 。

6.3.2 气态氧化汞正确度

6 家实验室分别对汞质量浓度水平为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一模拟废气（添加 $286 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ SO}_2$ ， $67 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ NO}$ ， $41 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ HCl}$ ）样品进行了 6 次重复测试：

相对误差分别为 $3.10\%\sim 4.71\%$ 、 $2.63\%\sim 7.00\%$ 、 $-1.00\%\sim 1.40\%$ ；

相对误差的最终值分别为 $4.08\%\pm 0.65\%$ 、 $5.00\%\pm 1.75\%$ 、 $0.05\%\pm 0.90\%$ 。

6.3.3 总汞正确度

6 家实验室分别对汞质量浓度水平为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一模拟废气（添加 $286 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ SO}_2$ ， $67 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ NO}$ ， $41 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ HCl}$ ）样品进行了 6 次重复测试：

总汞的相对误差分别为 $1.70\%\sim 3.33\%$ 、 $0.70\%\sim 4.98\%$ 、 $0.98\%\sim 3.43\%$ ；

总汞的相对误差的最终值分别为 $2.62\%\pm 0.64\%$ 、 $3.01\%\pm 1.70\%$ 、 $2.05\%\pm 0.92\%$ 。

方法各项特性指标达到预期要求。

附件二 国家生态环境标准征求意见情况汇总处理表

国家生态环境标准征求意见情况汇总处理表

标准名称		固定污染源废气 颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞和总汞的测定 冰浴撞击式吸收瓶采样/冷原子吸收分光光度法			
标准主编单位		清华大学			
序号	标准条款编号	意见内容	提出单位	处理意见及理由	备注
一、国务院有关部门的意见					
/	/	/	/	/	/
二、地方有关部门、科研机构、高等院校、有关企业及其他单位的意见					
1	1.1	文本 11.1 精密度中的重复性和再现性完全一样，不合理，请复查	江苏省环境监测中心	采纳。 根据建议认真复查了精密度数据。根据环境监测分析方法标准修订技术导则（HJ 168）：重复性方差：S_r^2；再现性方差：$S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$（公式 1）； 实验室间方差： $S_L^2 = \frac{l \sum_{i=1}^l x_i^2 - (\sum_{i=1}^l x_i)^2}{l(l-1)} - \frac{S_r^2}{n}$ （公式 2）； 根据再现性实验数据计算得到公式 2 左边的计算结果为负值，公式不成立； 根据文献《Excel 在确定监测方法重复性与再现性中的	

			运用》和国标 GB/T 6379.2/ISO5725-2: 1994 找到相关处理方案：当实验室之间的方差结果为负值，将其默认为零。因而根据公式 1 计算得到 $S_R^2 = S_r^2$ ，重复性和再现性一样。	
2	表 1、表 2、表 3	作为固定污染源废气，精密度的质量浓度从 5-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，梯度太小。	原则采纳。 本标准根据污染源当前排放废气汞浓度的普遍情况和排放限值要求确定精密度的质量浓度，结果为参考值，可根据实际情况调整。	
3	3.5	与现有排放标准、质量标准和控制标准如何衔接？方法操作繁琐，实用性差，适合科研。	采纳。 1. 标准测试汞形态包括颗粒态汞、气态氧化汞、气态元素汞 3 种形态，与现有排放标准、控制标准要求完全衔接。 2. 废气汞采样系统部分做了不同行业的烟气测试，适用于主要排放行业。 3. 相似的方法标准已经在国外广泛应用，包括美国材料与实验协会（ASTM）发布的 OH 法（D 6784-02）和欧洲标准委员会发布的方法 EN 13211:2001/AC: 2005，都采用与该标准相似的湿法化学法采集废气汞。 4 该标准研究过程中对标准方法进行了修改和简化，包括采样方式、设备等。	
4	6.	方法文本：试剂与材料内容需完善，如吸收液如何配制等？测定方	采纳。 1. 已经对标准中相关内容做了相应的修改和完善； 2. 样品需要前处理以保证吸收液中的汞全部以弱氧化态	

		法：采集的样品是否需要前处理，直接还原测定是否能全部检出？质量控制与质量保证指标如何确定？		形式存在。不能直接还原测定。以高锰酸钾-硫酸吸收液样品为例，直接还原优先还原高锰酸钾而不是氧化汞，大量消耗还原剂并产生系列副反应，干扰测试结果。 3. 质量控制与质量保证指标参考 OH 法。	
5	3.1	编制说明：缺少方法实验数据，如方法编制组有关测度条件实验、空白实验验证、实际样品验证等。		采纳。 1. 在编制说明方法验证报告中，详细阐述了方法验证实验的方法、实验条件、测试条件、空白实验验证，数据处理以及测试结果，确定方法的准确度等。 2. 空白实验中，规定了全流程空白扣除本地浓度的方式测试。 3. 标准说明中补充大量测试数据，包括燃煤电厂、工业锅炉、水泥、垃圾焚烧、钢铁厂和有色金属冶炼厂等企业现场测试数据。	
6	4.1.4	干扰及消除“在高二氧化硫质量浓度（>0.25%，体积比）废气条件下（如有色金属冶炼行业），可通过提高 4 号瓶过氧化氢浓度或增加过氧化氢撞击式吸收瓶的方式来改善对二氧化硫的吸收效果，也可将	辽宁省环境监测实验中心	采纳。 由于标准适用范围的调整，本部分内容已删除。	

		氯化钾的撞击式吸收瓶替换为氢氧化钾的撞击式吸收瓶。”建议修改为“若废气中二氧化硫质量浓度较高时，可通过提高 4 号瓶过氧化氢浓度或增加过氧化氢撞击式吸收瓶的数量，也可将氯化钾的撞击式吸收瓶替换为氢氧化钾的撞击式吸收瓶，以改善对二氧化硫的吸收效果，进而消除二氧化硫的干扰”			
7	6.10	“6.10”中“高锰酸钾溶液”改为“优级纯高锰酸钾溶液”。		采纳。	
8	6.1.4	6.1.4 中，汞标准溶液稀释步骤是否规范。建议逐级稀释。		采纳。	
9	6.	6.8-6.12 中，配制的溶液是否确定用聚四氟乙烯瓶保存，用聚乙烯瓶是否也可以。		采纳。	

10	8.1.1	8.1.1 中，石英滤膜称量时，要精确到 0.1 mg，本方法列出的天平是否满足其要求。	采纳。 满足要求。	
11	8.3.2	8.3.2 中，“少量滴加高锰酸钾溶液”建议改为“滴加少量高锰酸钾溶液”。	采纳。	
12	9.1	9.1 校准中，“再补充硝酸溶液（6.4）至液体总体积为 5mL”建议改为“加入硝酸溶液（6.4）至液体总体积为 5mL”。 “配置”建议改为“配制”。 “9.1”中“1mL”，汞浓度高时体积是否够用	采纳。 1. 9.1.1 冷原子吸收分光光度计中，“再补充硝酸溶液（6.4）至液体总体积为 5mL”已经改为“取 6 支汞蒸气发生瓶（7.3），按表 1 配制成汞含量分别为 0.0 ng、10.0 ng、20.0 ng、30.0 ng、40.0 ng、50.0 ng 的汞标准系列，分别加入 1.00 mL 氯化亚锡溶液（6.21），用冷原子吸收分光光度计（7.2）测量其吸光度。”。 2. “配置”已经改为“配制”。 3. 根据化学方程计算，1 mL 0.1g/mL 的氯化亚锡溶液完全可以将 5 mL 10.0μg/L 汞标准溶液氧化汞还原为元素汞。 4. 在实际测试中，若采样液体汞浓度大于 10.0 μg/L，要对采样液体进行稀释以满足采样要求。	
13	9.2	9.2 测定中，“若浓度吸收液汞浓度较高时，可准确移取一定体积的待测	采纳。 1. 9.2 测定中，“若浓度吸收液汞质量浓度较高时，可准确移取一定体积的待测吸收液”已经改为“若汞质量浓度	

		吸收液”建议改为“若汞质量浓度较高时，可酌情少取”。“9.2”中“热解”和“湿法消解”，是否应该明确具体方法。		较高时，可酌情少取”。	
14	10.2	10.2 废气汞质量浓度的计算公式（2）、（3）（4）中，建议去掉“称得”。		采纳。	
15	8.2	适用范围中，采样体积为 500~1500L 是否有些过大。“1 适用范围”中的“8.2.2”明确“采样流量”。		采纳。 1. 由于排放废气中汞含量是不稳定的，因而采样体积必须达到使吸收液中汞质量浓度达到汞合适测量范围内，这样才可以更准确地测量废气中的实际汞质量浓度，所以采样体积定为不少于 1000 L。 2. 因为本标准采集废气采用 10 L/min 恒流采样方式。	
16	7.2	冷原子吸收分光光度计，精度为 0.05 ng/mL 提法不合适。	四川省环境保护厅	采纳。标准文中改为 0.05 µg/L。	
17	9.2	“测定”滤膜中汞的含量测定过于简单，一般过滤膜采集的颗粒态汞多为消解后分析。既然是污	广东省环境保护厅	采纳。 2.（1）在文本 9.1.2 明确热解方法作为本标准的颗粒态汞测试方法。 （2）湿法消解会产生汞损失，删除。	

		染源废气总汞的测定，应该也详细说明（或者指明用哪个方法测颗粒态汞），否则就局限为气态汞的分析。			
18	7	建议在“7 仪器和设备”中列出吸附瓶的规格要求，理由是不同的吸附瓶对吸附要求不尽相同。		采纳。 文本中 7.1.4 规定：撞击式吸收瓶采用石英或硼硅玻璃等不吸附汞的材质，直径 55 mm，高度 330 mm，容量 500 mL。	
19	8.3.2	建议在“8.3.2 吸收液样品的保存”中补充采样前后撞击式吸收瓶称量的要求；现场采样难度较大，建议说明可否按照国内通常用定容到一定体积的做法；忽略了对采样后吸收液再处理带来的体积偏差，如必须按照现有的计算公式计算，建议将“再次称量并记录每个撞击式吸收瓶的质量”放到本章最后。		采纳。 1. 标准文本样品处理部分已经修改为定容，具体细节已修订在 8.2.2 部分； 2.对公式已经修改，采用体积计算。	

20	10.1	建议说明“废气水分含量计算”中水分含量计算的意义，理由是全文未见该计算结果的用途。		采纳。删除废水分含量测试和计算部分。	
21	7.1	建议考虑“7.1 废气水分含量计算”关于水分含量测试是否合理。		采纳。删除废水分含量测试和计算部分。	
22	10.3	“标况下汞质量浓度的换算”中公式 6 是否需要考虑压力参数？建议将 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 统一成 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。		采纳。 将压力参数加入公式 5 中。	
23	6.	因盐酸羟胺溶液极易玷污，建议可否给出相应的提纯方法。	上海市环境保护局	原则采纳。 （1）根据我们的空白实验和模拟实验结果，在标准操作流程下不易发生盐酸羟胺玷污的情况，实验结果完全可以达到要求；（2）该标准建议购买符合标准的要求的试剂样品，在此条件下，不需要对盐酸羟胺进行额外的提纯；（3）对于已经玷污的试剂，不建议继续使用。	
24	8.3.1	第三行提到“使用无污染的非金属毛刷将滤垫上的颗粒物转移至玻璃器皿中，盖好盖，贴上标	武汉市环境监测中	原则采纳。 由于标准适用范围调整，目前已删除。	

		签。”，但对于这部分转移的颗粒物作何用途，未提及。	心		
25	1.	适用范围有疑义，在 1 中注明不适用于废气中二氧化硫质量浓度高于 0.25%（体积比）的情况，在 5 中又注明如果二氧化硫体积质量浓度高于 0.25%可采用何种方法消除干扰，前后之间有矛盾。	安徽省环境监测中心站	原则采纳。 根据调整后的适用范围，已删除该描述。	
26		采样系统繁琐，每个样品的撞击式吸收瓶过多，工作量过大，在实际工作中难以实现。		采纳 1. 相似的方法标准已经在国外广泛应用，包括美国材料与实验协会（ASTM）发布的 OH 法（D 6784-02）和欧洲标准委员会发布的方法 EN 13211:2001/AC: 2005，都采用与该标准相似的湿法化学采集废气汞。 2. 该标准研究过程中对标准方法进行了修改和简化，包括采样方式、设备等。	
27	8.2	在高含湿量废气中，用冰浴撞击式吸收瓶采样会在第一个撞击式吸收瓶中产出大量冷凝水，		采纳。 1. 一般的废气的含水量在 10%范围内，即使采集 1000L 废气，废气中的含水总量只有 100g，而撞击式吸收瓶容量体积为 500 mL，吸收液只有 100 mL，因而第一个撞	

		且 8.2.2 中要求采样时间一般为 1~3h，可能导致吸收液溢流，本方法验证采样模拟废气发生装置，未说明废气中的含湿量，应论证是否满足实际工作要求。		击式吸收瓶完全可以满足吸收要求。因此，该吸收装置完全可以满足采样要求。 2. 在模拟实验中的确不含有水分，这是由于实验条件的限制。在实际废气采样过程中，对垃圾焚烧、有色冶炼等高湿烟气进行采样，均未出现冷凝水溢出的问题，表明该标准方法完全可以满足实际废气采样要求。	
28	8.2	方法中 8.2.2 要求采样时间为 1~3h，根据废气中汞含量的多少现场调整汞采样时间，无法实现。		原则采纳， （1）排放废气以 10 L/min 恒流采样方式采集，废气采样体积不少于 1000 L（标准状态干废气）。	
29	12.1	方法中 12.3 要求每批样品至少做 3 个平行样品，如果实际项目中只有一个采样点，则平行样比例过大，应根据实际工作情况按比例要求。		采纳。 1. 该部分并不是对采样过程的要求，而是对样品测试过程的要求，因此不涉及采样点的问题； 2. 在样品分析过程中，每 10 个样品或每批次（如果每批次少于 10 个）应分析一个标准曲线中间浓度校核点，中间浓度校核点测试值与标准溶液浓度值的相对偏差应在±10%以内。否则，应重新绘制标准曲线。	
30	8.2.2	吸收液样品的保存……少量滴加高锰酸钾溶液（6.10），中和溶液中溶解的 SO ₂ ，…… 建议修	通标准技术服务	采纳。 在相应部分做了对应修改。	

		改为：.....少量滴加高锰酸钾（6.10），氧化溶液中溶解的 SO ₂ ，..... 建议说明：二氧化硫可以使高锰酸钾溶液褪色是由于二氧化硫有还原性，而高锰酸钾有氧化性	（上海）有限公司		
31	9.2	测定滤膜样品汞含量的分析可采用热解—冷原子吸附分光光度法或湿法消解—冷原子吸收分光光度法进行分析。建议修改为：滤膜样品（如在过滤器前加旋风分离器，还应包括加旋风分离器分离的颗粒物样品）汞含量的分析可采用热解—冷原子吸收分光光度法或湿法消解—冷原子吸收分光光度法进行分析。修改的说明：过滤器前加旋风		采纳， 1. 在 9.1.2 部分做了相应修改。 2. （1）对于热解—冷原子吸收分光光度法中热解方法，参考标准 HJ 917，已经添加到标准文本中。 （2）湿法消解会产生汞损失，不作为本标准。	

		分滤器得到的颗粒物也是样品的一部分，USEPA Method 29 中 8.3.1.3 提到需要与滤膜样品一起分析。另：在规范性引用文件中见热解—冷原子吸收分光光度法或 湿法消解—冷原子吸收分光光度法这两种方法，此标准正式发布前须有这两种方法标准号或做必要细化。			
32	10.2	废气汞质量浓度的计算 建议：计算公式中用到的质量有些在前面没有提到要称量步骤。 如：Wi1——撞击瓶在装撞击式吸收瓶之前得的质量，g；需在 8.1.2 撞击式吸收瓶箱的准备中增加。Wi4——撞击瓶在提取之后称得的质量，g；		采纳 标准改为滴定定容的方式，不再使用称量方法测量，标准文本 10.1 结果计算部分进行了相应修改。	

		需在 8.3.2 吸收液样品的保存中增加。建议对相关部分做修改。			
33	12.1	平行实验 每批样品至少做 3 个平行样品。两个平行样之间的相对偏差小于 $\pm 10\%$，样品分析平行度小于 $\pm 10\%$。建议修改为：每 10 个样品或每批次（少于 10 个）应分析一个平行样。平行样的相对标准偏差应在 10% 以内。建议说明：更符合环保质控一般要求。		采纳 在标准文本 12.1 部分做了相应修改。	
34	6.	因盐酸羟胺溶液极易玷污，建议可否给出相应的提纯方法。	上海市监测中心	采纳。 1.根据空白实验和模拟实验结果，在标准操作流程下不易发生盐酸羟胺玷污的情况，实验结果完全可以达到要求； 2.该标准建议购买符合标准的要求的试剂样品，在此条件下，不需要对盐酸羟胺进行额外的提纯； 3.对于已经玷污的试剂，不建议继续使用。	34

三、生态环境部有关业务司局的意见					
1	3.1	建议组织专家对本方法的可行性进行再论证。 理由：标准规定每个样品采样时间一般在1~3h，加上连接管路、样品后处理等环节，现场工作的时长预计将达到4~6h，工作强度大，测试持续时间长。	生态环境监测司	采纳 （1）排放废气以 10 L/min 恒流采样方式采集，废气采样体积不少于 1000 L（标准状态干废气），采样时间为 1 小时 40 分钟。 （2）相似的方法标准已经在国外广泛应用，包括美国材料与试验协会（ASTM）发布的 OH 法（D 6784-02）和欧洲标准委员会发布的方法 EN 13211:2001/AC: 2005，都采用与该标准相似的湿法化学采集废气汞； （3）该方法应用范围广泛，可以满足燃煤电厂、工业锅炉等固定污染源废气汞监测要求，并且已经有商业化的测试仪器和设备； （4）该标准对测试方法进行了修改和简化，第一组废气采样吸收液在完成吸收充分性检验后，3 个 KCl 吸收液和 3 个 KMnO₄/H₂SO₄ 吸收液可以分别混合，再处理定容，统一测量，简化标准测试操作，此内容补充在文本 8.2.2 部分； （5）标准编制过程中，基于大量现场测试，在满足测试结果可靠的情况下，对采样方式、分析方法、设备等做了大量简化。	
四、通过生态环境部政府网站留言、寄送信函等方式提出的意见					

/	/	/	/	/	/
五、征求意见单位名单及返回意见情况：					
序号	发送征求意见稿单位名称	是否复函	是否提出书面意见	备注	
1	住房和城乡建设部办公厅	否	否		
2	中国气象局办公室	否	否		
3	北京市生态环境局	否	否		
4	天津市生态环境局	否	否		
5	河北省生态环境局	是	否		
6	山西省生态环境局	否	否		
7	内蒙古自治区生态环境局	否	否		
8	辽宁省生态环境局	是	是		
9	吉林省生态环境局	否	否		
10	黑龙江省生态环境局	否	否		
11	上海市生态环境局	否	否		
12	江苏省生态环境局	否	否		
13	浙江省生态环境局	否	否		

14	安徽省生态环境局	否	否	
15	福建省生态环境局	是	否	
16	江西省生态环境局	否	否	
17	山东省生态环境局	否	否	
18	河南省生态环境局	否	否	
19	湖北省生态环境局	否	否	
20	湖南省生态环境局	否	否	
21	广东省生态环境局	是	是	
22	广西壮族自治区生态环境局	否	否	
23	海南省生态环境资源厅	否	否	
24	重庆市生态环境局	否	否	
25	四川省生态环境厅	否	否	
26	贵州省生态环境厅科技标准处	否	否	
27	云南省生态环境局	是	否	
28	西藏自治区生态环境局	否	否	
29	陕西省生态环境局	是	否	

30	甘肃省生态环境厅	是	否	
31	青海省生态环境厅	否	否	
32	宁夏回族自治区生态环境厅	否	否	
33	新疆维吾尔自治区生态环境厅	是	否	
34	新疆生产建设兵团生态环境厅	否	否	
35	辽河凌河保护区管理局	是	否	
36	北京市生态环境监测中心	否	否	
37	重庆市生态环境监测中心	否	否	
38	上海市生态环境监测中心	是	是	
39	天津市生态环境监测中心	否	否	
40	安徽省生态环境监测中心站	是	是	
41	甘肃省生态环境监测中心站	否	否	
42	河北省生态环境监测中心站	否	否	
43	河南省生态环境监测中心	否	否	
44	黑龙江省生态环境监测中心站	否	否	
45	湖南省生态环境监测中心站	否	否	

46	吉林省生态环境监测中心站	否	否	
47	江苏省生态环境监测中心	是	是	
48	辽宁省生态环境监测实验中心	否	否	
49	云南省生态环境监测中心站	否	否	
50	浙江省生态环境监测中心	否	否	
51	山西省生态环境监测中心站	否	否	
52	内蒙古自治区生态环境监测中心站	否	否	
53	福建省生态环境监测中心站	否	否	
54	江西省生态环境监测中心站	否	否	
55	山东省生态环境监测中心站	否	否	
56	湖北省生态环境监测中心站	否	否	
57	广东省生态环境监测中心	否	否	
58	广西壮族自治区生态环境监测中心站	否	否	
59	海南省生态环境监测中心站	是	否	
60	四川省生态环境监测总站	否	否	
61	贵州省生态环境监测中心站	否	否	

62	陕西省生态环境监测中心站	否	否	
63	青海省生态环境监测中心站	是	否	
64	宁夏回族自治区生态环境监测中心站	否	否	
65	新疆维吾尔自治区生态环境监测总站	否	否	
66	西藏自治区生态环境监测中心站	否	否	
67	新疆生产建设兵团生态环境监测中心	否	否	
68	石家庄市生态环境监测中心	否	否	
69	秦皇岛市生态环境监测站	否	否	
70	唐山市生态环境监测站	否	否	
71	保定市生态环境监测站	否	否	
72	太原市生态环境监测中心站	否	否	
73	呼和浩特市生态环境监测中心站	否	否	
74	包头市生态环境监测站	否	否	
75	赤峰市生态环境监测中心站	否	否	
76	沈阳市生态环境监测中心站	否	否	
77	大连市生态环境监测中心站	否	否	

78	鞍山市生态环境监测中心站	否	否	
79	抚顺市生态环境监测中心站	否	否	
80	本溪市生态环境监测中心站	否	否	
81	锦州市生态环境监测中心站	否	否	
82	哈尔滨市生态环境监测中心站	否	否	
83	牡丹江市生态环境监测中心站	否	否	
84	齐齐哈尔市生态环境监测中心站	否	否	
85	南京市生态环境监测中心站	否	否	
86	苏州市生态环境监测中心站	否	否	
87	南通市生态环境监测中心站	否	否	
88	连云港市生态环境监测中心站	否	否	
89	无锡市生态环境监测中心站	否	否	
90	常州市生态环境监测中心站	否	否	
91	扬州市生态环境监测中心站	否	否	
92	徐州市生态环境监测中心站	否	否	
93	镇江市生态环境监测中心站	否	否	

94	杭州市生态环境监测中心站	否	否	
95	宁波市生态环境监测中心站	否	否	
96	温州市生态环境监测中心站	否	否	
97	绍兴市生态环境监测中心站	否	否	
98	湖州市生态环境监测中心站	否	否	
99	拉萨生态环境监测中心站	否	否	
100	西宁市生态环境监测中心站	否	否	
101	合肥市生态环境监测中心站	否	否	
102	福州市生态环境监测中心站	否	否	
103	厦门市生态环境监测中心站	否	否	
104	南昌市生态环境监测中心站	否	否	
105	济南市生态环境监测中心站	否	否	
106	青岛市生态环境监测中心站	否	否	
107	郑州市生态环境监测中心站	否	否	
108	洛阳市生态环境监测中心站	否	否	
109	武汉市生态环境监测中心	否	否	

110	荆州市生态环境监测站	否	否	
111	宜昌市生态环境监测站	否	否	
112	长沙市生态环境监测中心站	否	否	
113	岳阳市生态环境监测站	否	否	
114	湘潭市生态环境监测站	否	否	
115	株洲市生态环境监测站	否	否	
116	贵阳市生态环境监测中心站	否	否	
117	遵义市生态环境监测中心站	否	否	
118	昆明市生态环境监测中心站	否	否	
119	曲靖市生态环境监测中心站	否	否	
120	成都市生态环境监测中心站	否	否	
121	宜宾市生态环境监测中心站	否	否	
122	西安市生态环境监测站	否	否	
123	咸阳市生态环境监测站	否	否	
124	延安市生态环境监测站	否	否	
125	兰州市生态环境监测站	否	否	

126	银川市生态环境监测站	否	否	
127	乌鲁木齐市生态环境监测中心站	否	否	
128	克拉玛依市生态环境监测中心站	否	否	
129	长春市生态环境监测中心站	否	否	
130	吉林市生态环境监测站	否	否	
131	南宁市生态环境监测中心站	否	否	
132	桂林市生态环境监测中心站	否	否	
133	广州市生态环境监测中心站	是	是	
134	湛江市生态环境监测站	否	否	
135	深圳市生态环境监测站	否	否	
136	珠海市生态环境监测站	否	否	
137	海口市生态环境监测站	否	否	
138	安阳市生态环境监测中心站	否	否	
139	焦作市生态环境监测站	否	否	
140	开封市生态环境监测站	否	否	
141	平顶山市生态环境监测站	否	否	

142	三门峡市生态环境监测站	否	否	
143	张家界市生态环境监测站	否	否	
144	常德市生态环境监测站	否	否	
145	玉溪市生态环境监测站	否	否	
146	绵阳市生态环境监测站	否	否	
147	攀枝花市生态环境监测站	否	否	
148	泸州市生态环境监测站	否	否	
149	自贡市生态环境监测站	否	否	
150	德阳市生态环境监测站	否	否	
151	南充市生态环境监测站	否	否	
152	宝鸡市生态环境监测中心站	否	否	
153	铜川市生态环境监测站	否	否	
154	渭南市生态环境监测站	否	否	
155	金昌市生态环境监测站	否	否	
156	石嘴山市生态环境监测站	否	否	
157	北海市生态环境监测站	否	否	

158	柳州市生态环境监测站	否	否	
159	汕头市生态环境监测站	否	否	
160	韶关市生态环境监测站	否	否	
161	泉州市生态环境监测站	否	否	
162	九江市生态环境监测站	否	否	
163	烟台市生态环境监测中心站	否	否	
164	淄博市生态环境监测站	否	否	
165	泰安市生态环境监测站	否	否	
166	枣庄市生态环境监测站	否	否	
167	济宁市生态环境监测站	否	否	
168	潍坊市生态环境监测中心站	否	否	
169	日照市生态环境监测站	否	否	
170	河北省邯郸市生态环境监测中心站	否	否	
171	山西省长治市生态环境监测站	否	否	
172	山西省临汾市生态环境监测站	否	否	
173	山西省阳泉市生态环境监测站	否	否	

174	山西省大同市生态环境监测站	否	否	
175	马鞍山市生态环境监测中心站	否	否	
176	芜湖市生态环境监测中心站	否	否	
177	泰州市生态环境监测中心站	否	否	
178	泸州市生态环境监测中心站	是	是	
179	上海市浦东新区生态环境监测站	否	否	
180	中国环境科学研究院	否	否	
181	中国环境监测总站	否	否	
182	中日友好环境中心	否	否	
183	生态环境部环境保护对外合作中心	否	否	
184	生态环境部南京环境科学研究所	否	否	
185	生态环境部华南环境科学研究所	否	否	
186	国家环境分析测试中心	否	否	
187	生态环境部标准样品研究所	否	否	
188	中国疾病预防控制中心	否	否	
189	中国气象科学院农气所	否	否	

190	中国科学院生态环境研究中心	否	否	
191	中国化工环保协会	否	否	
192	北京中兵北方环境科技发展有限责任公司	否	否	
193	北京市理化分析测试中心	否	否	
194	中国船舶重工集团公司第七一八研究所	否	否	
195	泰州市环境监测中心站	否	否	
196	上海市浦东新区环境监测站	否	否	
197	安捷伦科技（中国）有限公司	否	否	
198	赛默飞世尔科技（中国）有限公司	否	否	
199	江苏天瑞仪器股份有限公司	否	否	
200	通标标准技术服务（上海）有限公司	是	是	
201	北京承天示优科技有限公司	否	否	
202	广州市臻康环保科技有限公司	否	否	
203	青岛崂山应用技术研究所	否	否	
204	武汉四方光电科技有限公司	否	否	
205	生态环境部监测司	是	是	

六、附加说明				
征求意见单位数量: 205 家; 征求意见数目: 35 条; 采纳 32 条, 占 91.4%; 原则采纳 3 条, 占 8.6%。				