

· 专论与综述 ·

## 美国 NIST 元素汞发生器的基准溯源传递方法

王强<sup>1</sup>, 周刚<sup>1</sup>, 钟琪<sup>1</sup>, 杨凯<sup>1\*</sup>, 白勇<sup>2</sup>, 田英明<sup>2</sup>

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2. 上海华川环保科技有限公司, 上海 200232)

**摘要:** 综述了美国 NIST 元素汞发生器的基准溯源传递方法, 通过在输出的汞标准气体中混合加入已知高纯度的  $^{201}\text{Hg}^0$  气体 ( $^{201}\text{Hg}^{2+}$  标准溶液还原雾化), 并采用同位素稀释电感耦合等离子体/质谱法 (ID ICP/MS) 测量加标后  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  同位素丰度比例, 计算出待溯源元素汞发生器输出的  $\text{Hg}^0$  质量浓度。该过程实现了从元素汞一级标准物质 SRM 3133 到  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  标准溶液, 再到元素汞发生器输出标准气体的溯源传递, 完成了从 NIST 元素汞基准到仪器供应商生产基准的一级溯源传递, 为建立符合我国需求的元素汞溯源传递方法和形成元素汞发生器溯源传递能力提供借鉴。

**关键词:** NIST; 元素汞发生器; 溯源; 同位素稀释电感耦合等离子体/质谱法

中图分类号: X851 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2014)02-0007-05

## The Method of Prime Traceability and Delivery on Element Mercury Generator from the NIST in USA

WANG Qiang<sup>1</sup>, ZHOU Gang<sup>1</sup>, ZHONG Qi<sup>1</sup>, YANG Kai<sup>1\*</sup>, BAI Yong<sup>2</sup>, TIAN Ying-ming<sup>2</sup>

(1. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China; 2. Shanghai Huachuan Environment Technology Co. Ltd., Shanghai 200232, China)

**Abstract:** Overviewing the method of prime traceability and delivery on element mercury generator from the NIST in USA. USA NIST uses ID ICP/MS method to calculate the candidate mercury generator output concentration, it adds known high pure  $^{201}\text{Hg}^0$  gas to candidate element mercury generator output calibration gas, then abundance of the spiked isotope  $^{201}\text{Hg}$  will be changed, the abundance ratio of  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  will be measured by ICP/MS. This process completes mercury traceability which is from the prime SRM 3133 to  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  solution concentration, and from  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  solution concentration to element mercury generator. This method is for the vendor prime to trace to NIST prime, it is good for us to establish the element mercury generator traceability method and capacity which is suitable for Chinese requirement.

**Key words:** NIST; Element mercury generator; Traceability; Isotope dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ID ICP/MS)

固定污染源烟气汞排放连续监测系统(简称 Hg-CEMS)是对固定污染源排放烟气中气态重金属汞的排放浓度和排放量进行连续自动监测的仪器设备。目前国内至少有 16 家大型电厂开始试点安装使用固定污染源 Hg-CEMS,开展污染源烟气汞排放试点连续监测。Hg-CEMS 除了具备常规烟气 CEMS 的采样和预处理单元、分析测量单元、辅助设备单元外,还需要配置独立的汞标准气体发生校准单元,即元素汞发生器(Element Mercury Generator),用于对 Hg-CEMS 进行定期有效的校

准和校验,确保监测数据准确、可靠。因此,Hg-CEMS 中元素汞发生器的溯源和传递质控方法成为有效保障其监测数据质量的关键环节。

收稿日期:2013-12-17;修订日期:2014-01-09

基金项目:环保公益性行业科研专项基金资助项目(201209050);国家重大科学仪器设备开发专项基金资助项目(2011YQ060100)

作者简介:王强(1977—),男,满族,辽宁凤城人,高级工程师,硕士,研究方向为环境空气和废气连续监测仪器性能检测、质控措施和相关技术标准。

\* 通讯作者:杨凯 E-mail: yangkai@cnemc.cn

美国环保局(简称 EPA)于2005年5月发布《清洁空气汞法案》(Clean Air Mercury Rule, CAMR)<sup>[1]</sup>,要求现场安装使用的 Hg-CEMS<sup>[2]</sup>中用于校准质控的元素汞发生器,以及供应商生产销售用于发生校准元素汞的基准(Vender Prime)等必须定期溯源传递,以保证其发生的元素汞浓度准确、可靠,能够用于日常检验和校准。在美国,元素汞发生器可直接溯源至美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST),元素汞输出质量浓度的溯源范围约为  $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,溯源传递方法初步确定为同位素稀释电感耦合等离子体/质谱法(Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry ID ICP/MS)<sup>[3]</sup>。法案实施初期,认为元素汞发生器的溯源传递和校准质控相对简单,可以参照《空气清洁法规》(Clean Air Interstate Rule, CAIR)中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  溯源质控和校准的方式。然而事实证明,由于汞的特性,元素汞的发生和准确测量困难极大,必须单独制定溯源传递方法和质控技术的相关协议,称为 IEMGTP(Interim Elemental Mercury Gas Traceability Protocol)<sup>[4]</sup>。

元素汞发生器一般采用饱和汞蒸气压稀释发生技术,能够发生较大流量的元素汞标准气体,满足长期对 Hg-CEMS 的校准校验需求。原理为在一个封闭有一段液态水银的腔室内,精确控制其温度,可以得到饱和的元素汞蒸气,用高纯氮气或者纯净的空气将饱和汞蒸气带出,稀释配制成不同浓度,发生后的元素汞可作为标准气体输出。基于上述原理,美国 NIST 认为,元素汞发生器发生汞的准确度主要受饱和汞蒸气压和温度关系方程的影响。然而, NIST 研究出的关系方程提供的  $20^\circ\text{C}$  时的蒸气压,比公认的发布于 1928 年的国际评判表( ICT 1928)列出的饱和汞蒸气压高约 7%,这将影响 NIST 溯源传递的可信度<sup>[5]</sup>。由于供应商对在校准单元使用的蒸气压方程一直存在分歧,因而 NIST 于 2006 年 3 月 16 日组织召开专题会议,就元素汞发生器的 NIST 溯源传递方法不再取决于内部饱和汞蒸气压与温度的关系方程或数据表,而必须基于待溯源传递的元素汞发生器的输出浓度<sup>[6]</sup>达成共识。

## 1 溯源传递的基本原理

美国 NIST 确立 ID ICP/MS 作为协议中元素汞

发生器溯源传递和校准校验的方法,一般用于将 NIST 元素汞基准(NIST Prime)传递至供应商生产基准(Vender Prime),再进一步传递至用户的发生器(User Generator),也可直接传递。

汞的同位素很多,其组成丰度较为稳定,通常自然界中  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  的丰度比值为  $0.4414 \pm 0.0049$ ,此处  $^{202}\text{Hg}$  被称为参考同位素。元素汞发生器输出浓度的准确测定正是基于调整汞同位素的丰度比值,以及 ICP/MS 对汞同位素的定量分析<sup>[7]</sup>。

基于 ID ICP/MS 方法的元素汞发生器溯源传递工作原理如下:

(1) 设置待溯源传递的元素汞发生器发生输出元素汞标准气体,其质量浓度应适用于 NIST Prime 的溯源范围( $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )。

(2) 用稳定的高纯度汞( $>95\%$ )的同位素  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  溶液为加标物质(加标同位素),通过与  $\text{SnCl}_2$  还原剂反应,将  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  转换为  $^{201}\text{Hg}$  后雾化,混合加入元素汞发生器输出的标气中,改变汞自然的丰度比例,即  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  比例。

(3) 使用 ICP/MS 准确测定混合标准气体中  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  的丰度比例,结合高纯度加标同位素  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  中  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  的比例,以及待溯源汞发生器发生的元素汞中  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  的比例,可以精确计算出待溯源元素汞发生器发生汞的输出浓度。

溯源过程中加标同位素混合稀释的原理为:元素汞发生器输出的汞标准气体中的  $^{201}\text{Hg}$  和  $^{202}\text{Hg}$  丰度是天然形成的稳定值,通过加入  $^{201}\text{Hg}$ (已知浓度的  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  溶液还原雾化),改变  $^{201}\text{Hg}$  和  $^{202}\text{Hg}$  原有的天然丰度平衡比值,形成稳定的新比值。加标物质中  $^{201}\text{Hg}$  和  $^{202}\text{Hg}$  的丰度已知,且单位时间内加入的加标液体质量可以得到。因此,只要用 ICP/MS 准确测出混合气体中  $^{201}\text{Hg}$  和  $^{202}\text{Hg}$  的丰度,即可计算出元素汞发生器输出元素汞的浓度。

ICP/MS 测量同位素时存在质量识别<sup>[8]</sup>,会影响丰度测量结果。采用测量同位素丰度比值的方法,如测量  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  比值参与计算,可以有效消除此影响,即根据测量得到的加标混合气体中  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  比值,计算元素汞发生器输出元素汞的浓度。

基于 ID ICP/MS 的元素汞发生器溯源传递过程典型的质控环节和性能概要见表 1。

表 1 溯源传递过程典型的质控环节和性能概要  
Table 1 Performance summary of traceability and delivery

质控参数	典型数据或范围
样品测量重复性	0.5% (相对标准偏差)
ICP/MS 仪器检出限	0.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
典型的测量不确定度	0.95% (相对不确定度)
元素汞发生质量浓度范围	0.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$
测试样品量	4 个/h

## 2 溯源传递的质控关键环节

### 2.1 混合稀释比例的确定

使用纯度为 98% 的  $^{201}\text{Hg}$  同位素, 加标后  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  比例与计算误差放大系数 EM (Error Magnification Factor) 的关系曲线见图 1。图 1 中曲线呈“U”字形变化趋势, 当 EM 值为 1.16 时,  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  的比例为 6.01, 此时计算 EM 值最小。当  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  的比例  $< 1$  时, EM 值迅速增大, ICP/MS 检测器的测量死时间及脉冲计数的统计数据将严重影响测量结果, 造成测量误差加大<sup>[9]</sup>。因此, 为达到溯源过程测量误差最小化, 混合稀释比例的确定必须同时考虑计算 EM 值与 ICP/MS 检测器的测量误差。基于此, 美国 NIST 最终确定  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  同位素的混合稀释比例为 1~2。

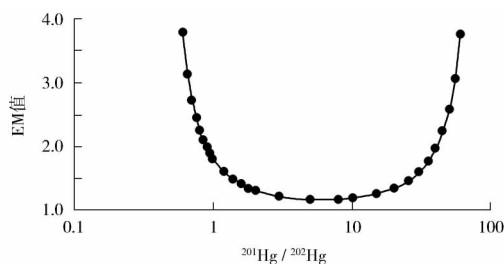


图 1  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  比例与计算误差放大系数的关系曲线

Fig. 1 Typical error propagation curve for  $^{201}\text{Hg}-^{202}\text{Hg}$  system

### 2.2 $^{201}\text{Hg}^{2+}$ 加标溶液质量比的校验

美国 NIST 在元素汞发生器溯源传递过程中, 使用橡树岭国家实验室 (ORNL) 研制的纯度高于 95% 的  $^{201}\text{HgO}$  配制的  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  加标溶液。取一定量  $^{201}\text{HgO}$  溶于高纯硝酸, 得到一定浓度的  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  溶液, 该加标溶液质量比需使用一级标准物质校准和检验。校验的方法原理与元素汞发生器溯源传递的原理类似, 即将不少于 3 个 (一般为 4 个) 配制好的  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  加标溶液混合均匀, 定量加入元素

汞一级标准物质 (如 SRM 3133), 用 ICP/MS 测量混合液的  $^{202}\text{Hg}/^{201}\text{Hg}$  丰度比值, 反算出  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  加标溶液质量比。加标溶液中  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  质量比的计算方法见公式 (1)。

$$C_{\text{SPK}} = \frac{M_{\text{STD}} \times (B \times R_{\text{SC}} - A)}{M_{\text{S}} \times K \times (A_{\text{S}} - B_{\text{S}} \times R_{\text{SC}})} \quad (1)$$

式中,  $C_{\text{SPK}}$  为加标溶液中  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  的质量比,  $\text{ng}/\text{g}$ ;  $M_{\text{STD}}$  为加入  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  加标溶液中汞一级标准物质的绝对质量  $\mu\text{g}$ ;  $B$  为加标同位素  $^{201}\text{Hg}$  的自然丰度;  $A$  为参考同位素  $^{202}\text{Hg}$  的自然丰度;  $A_{\text{S}}$  为加标溶液 (物质) 中参考同位素  $^{202}\text{Hg}$  的含量;  $B_{\text{S}}$  为加标溶液 (物质) 中加标同位素  $^{201}\text{Hg}$  的含量;  $R_{\text{SC}}$  为测得的加标混合液中  $^{202}\text{Hg}/^{201}\text{Hg}$  的修正比例;  $M_{\text{S}}$  为称取的加标溶液中  $^{201}\text{Hg}$  的质量  $\text{g}$ ;  $K$  为自然状态元素相对原子质量与加标溶液中该元素相对原子质量的比值。  $B$ 、 $A$ 、 $A_{\text{S}}$ 、 $B_{\text{S}}$ 、 $K$  值通常为常数或已知量,  $M_{\text{STD}}$  和  $M_{\text{S}}$  可以通过称量确定。因此, 通过 ICP/MS 测量得到准确的  $R_{\text{SC}}$  值, 即可计算出  $C_{\text{SPK}}$ 。

公式 (1) 中的  $K$  值是由于物质的同位素组成有差异, 导致同一元素不同状态下的相对原子质量有差异。公式 (1) 可以简化转换为公式 (2), 式中分母  $\times$  汞的相对原子质量即为加标混合液中  $^{201}\text{Hg}$  的质量, 分子  $\times$  汞的相对原子质量即为加标混合液中  $^{202}\text{Hg}$  的质量, 二者之比等于使用 ICP/MS 测得的  $R_{\text{SC}}$ 。

$$R_{\text{SC}} = \frac{M_{\text{STD}} \times A + C_{\text{SPK}} \times M_{\text{S}} \times K \times A_{\text{S}}}{M_{\text{STD}} \times B + C_{\text{SPK}} \times M_{\text{S}} \times K \times B_{\text{S}}} \quad (2)$$

### 2.3 $^{201}\text{Hg}$ 加标质量流量的确定

准确校验  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  加标溶液的质量比后, 需确定加标溶液与  $\text{SnCl}_2$  还原剂反应转化为  $^{201}\text{Hg}^0$  并雾化后, 加入元素汞发生器输出标气的速率, 进而确定单位时间内加标同位素  $^{201}\text{Hg}$  的加入质量。将装有一定量经过校验的  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  加标溶液的试剂瓶置于分析天平 (检定分度值至少达到 0.01 mg) 上, 通过毛细管路连接加标溶液试剂瓶、 $\text{SnCl}_2$  还原剂试剂瓶和蠕动泵。通过控制蠕动泵转速, 可以准确控制单位时间内抽取并发生反应的  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  加标溶液体积, 而分析天平能精确测量其质量变化, 从而准确计算出  $^{201}\text{Hg}^0$  加标溶液进入气液分离器的液态质量流量  $S_{\text{U}}$  ( $\text{g}/\text{s}$ )。在此基础上, 通过公式 (3) 可以计算得到加入元素汞发生器输出标气中加标同位素  $^{201}\text{Hg}$  的质量流量  $S_{\text{F}}$  ( $\text{pg}/\text{s}$ ), 式中  $E_{\text{GIS}}$  为气液分离器的分离效率 (%)。

$$S_F = C_{\text{SPK}} \times S_U \times 1\,000 \times E_{\text{GLS}} \quad (3)$$

## 2.4 元素汞发生器发生 $\text{Hg}^0$ 质量流量的确定

将  $^{201}\text{Hg}^0$  加入元素汞发生器输出的汞标准气流中, 改变原有的  $^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  同位素自然丰度。通过计算加入元素汞发生器输出标气中加标同位素  $^{201}\text{Hg}$  的质量流量  $S_F$ , 以及使用 ICP/MS 测出混合气体中  $^{201}\text{Hg}$  和  $^{202}\text{Hg}$  的修正比例  $R_S$ , 即可计算出元素汞发生器发生输出元素汞  $\text{Hg}^0$  的质量流量  $G_F$  (pg/s), 见公式 (4)。

$$G_F = \frac{S_F \times K \times (B_S - R_S \times A_S)}{A \times R_S - B} \quad (4)$$

式中  $B$ 、 $A$ 、 $A_S$ 、 $B_S$ 、 $K$  值通常为常数或已知量,  $S_F$  可以计算确定。因此, 通过 ICP/MS 测量得到准确的  $R_S$  值, 即可计算出  $G_F$ 。

公式 (4) 可以简化转换为公式 (5), 式中分子  $\times$  汞的相对原子质量即为加标混合液中  $^{201}\text{Hg}$  的质量, 分母  $\times$  汞的相对原子质量即为加标混合液中  $^{202}\text{Hg}$  的质量, 二者之比等于 ICP/MS 测得的  $R_S$ 。

$$R_S = \frac{G_F \times B + S_F \times K \times B_S}{G_F \times A + S_F \times K \times A_S} \quad (5)$$

## 2.5 元素汞发生器发生 $\text{Hg}^0$ 质量浓度的确定

结合  $G_F$  和元素汞发生器输出气体的平均流量  $F_{\text{AVG}}$  (mL/min), 即可计算出在溯源实验室实际温度和大气压条件下元素汞发生器输出发生  $\text{Hg}^0$  的质量浓度  $C_{\text{LTP}}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 计算方法见公式 (6)。

$$C_{\text{LTP}} = \frac{G_F \times 60}{F_{\text{AVG}}} \quad (6)$$

按照公式 (7), 可以将  $C_{\text{LTP}}$  转换为标准状况 ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$ ) 下元素汞发生器输出发生元素汞  $\text{Hg}^0$  的质量浓度  $C_{\text{STP}}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。

$$C_{\text{STP}} = C_{\text{LTP}} \times \frac{T_{\text{LAB}}}{273.15} \times \frac{101.325}{P_{\text{LAB}}} \quad (7)$$

式中  $T_{\text{LAB}}$  为溯源实验室的环境温度,  $K$ ;  $P_{\text{LAB}}$  为溯源实验室的环境大气压力, Pa。

## 3 溯源传递过程的建立与不确定度分析

### 3.1 溯源传递过程的建立

按照上述质控环节, 美国 NIST 建立了从元素汞发生器溯源到  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  标准溶液,  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  标准溶液再溯源到元素汞一级标准物质的 3 级溯源传递过程, 各环节严密的质控措施保障了整个溯源传递过程科学有效。

SRM 3133 是 NIST 首选标准物质, 是一种密封在玻璃安瓿瓶中的汞标准溶液, 其认证质量比的最大不确定度为  $(10.00 \pm 0.02)\text{ mg/g}$  (相对误差 0.2%)。

使用 ORNL 研制的纯度高于 95% 的  $^{201}\text{HgO}$  配制加标  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  标准溶液的方法为:

(1) 用 1.1 mol/L 高纯硝酸消解一定量的  $^{201}\text{HgO}$  配制质量比约为  $100\text{ }\mu\text{g/g}$  ( $0.5\text{ }\mu\text{mol/g}$ ) 的  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  储备液, 密封贮存于干净的聚乙烯试剂瓶中, 放置在环境温度为  $4\text{ }^\circ\text{C}$  的密封容器或铝质盒内, 防止实验室或外部气体中的汞渗透到储备液中, 储备液至少 5 a 内保持稳定。

(2) 使用时, 用 1.1 mol/L 高纯硝酸稀释储备液至  $0.1\text{ ng/g} \sim 0.5\text{ ng/g}$  的  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  标准溶液, 稀释液同样存放于聚乙烯试剂瓶中, 在环境温度  $4\text{ }^\circ\text{C}$  下密封保存。

(3) 如近期还需使用, 则在  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  标准溶液中加入足量重铬酸钾溶液, 使其质量浓度为  $0.0001\text{ mg/L}$  (溶液呈浅黄色), 稀释后的  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  标准溶液至少稳定 3 个月。配制的  $^{201}\text{Hg}^{2+}$  标准溶液需按 2.2 过程, 使用元素汞一级标准物质校验, 合格后用于标准气体加标。

### 3.2 不确定度组成及最大不确定度计算

按照 ISO 关于最大不确定度的计算导则<sup>[10]</sup>, 衡量样品测试的不确定度有类型 A 和类型 B 两个来源。类型 A 是由一系列测试结果和统计报告中的数据评估出的最大不确定度; 类型 B 是根据有关测试的其他信息评估出的最大不确定度, 如以往测量的经验信息, 以及标准物质质量文件和仪器制造商规格参数中列出的不确定度等。

元素汞发生器溯源传递过程典型的不确定度组成见表 2。

合并类型 A 和类型 B 的不确定度组成来源, 元素汞发生器溯源传递过程总的最大不确定度  $U$  按照公式 (8) 计算。

$$U = K \times \sqrt{\frac{S_1^2}{df_1} + \dots + \frac{S_n^2}{df_n} + B_1^2 + \dots + B_n^2} \quad (8)$$

式中  $K$  为不确定度覆盖系数;  $S$  为类型 A 不确定度来源组成的标准偏差;  $df_i$  ( $i = 1 \dots n$ ) 为类型 A 各个组成的最大自由度;  $B_j$  ( $j = 1 \dots n$ ) 为类型 B 不确定度来源组成的未限定自由度。

表 2 元素汞发生器溯源传递过程典型的不确定度组成  
Table 2 Typical uncertainty components for Hg in gas streams

不确定度来源	计算方法	类型	自由度 <sup>①</sup>
样品测量重复性	基于 6 次重复测量	A	5
同位素加标校验	加标溶液校准的重复性使用 4 个独立配制的标准溶液混合物	A	3
加标溶液流量	评估进入气液分离器 <sup>201</sup> Hg <sup>2+</sup> 加标溶液的液体流量测量的不确定度	B	未限定
发生气体流量	评估进入气液分离器发生气体流量测量的不确定度	B	未限定
一级标准物质	校验 <sup>201</sup> Hg <sup>2+</sup> 加标溶液浓度使用的标准物质浓度的不确定度	B	未限定
ICP/MS 仪器识别修正	评估质量识别随时间的漂移和有效修正的不确定度	B	未限定
ICP/MS 仪器死区修正	评估死区时间随时间的漂移和有效修正的不确定度	B	未限定
ICP/MS 仪器背景修正	评估分析信号扣除仪器背景值的不确定度	B	未限定
天平称量	评估 <sup>201</sup> Hg <sup>2+</sup> 加标溶液称量的准确度、漂移(时间和电子电路)和相关影响的不确定度	B	未限定
气液分离器分离效率	评估气液分离器转换分离效率测量的不确定度	B	未限定
实验室环境温度	气体质量浓度从实验室实际状态转换到标准状态下,环境温度测量的不确定度	B	未限定
实验室环境大气压力	气体质量浓度从实验室实际状态转换到标准状态下,环境大气压力测量的不确定度	B	未限定

①自由度未限定指应根据溯源传递测试实验室相关数据和仪器特性来评估。

#### 4 结论

美国 NIST 元素汞发生器输出发生元素汞浓度的溯源传递是操作相对复杂、严密且质控环节和要求严格的测试方法。基于 ID ICP/MS,通过控制溯源过程中加标同位素的混合稀释比例、校验加标溶液质量比等措施,准确得到加标同位素<sup>201</sup>Hg 加入的质量流量和元素汞发生器发生 Hg<sup>0</sup> 的质量流量,进而得到元素汞发生器发生 Hg<sup>0</sup> 的质量浓度,实现从元素汞一级标准物质到<sup>201</sup>Hg<sup>2+</sup>标准溶液,再到元素汞发生器输出标准气体的溯源传递过程。该过程完成了从 NIST 元素汞基准到仪器供应商生产基准的一级溯源传递,确保了各类元素汞发生器与汞监测和分析仪器的性能质量,以及监测数据的稳定可靠。

污染源排放烟气中的汞作为对人体有严重危害的重金属污染物,已列入我国火电等重点监测污染因子。因此,固定污染源 Hg - CEMS 在污染源汞排放监测中必将发挥重要作用<sup>[11-14]</sup>。Hg - CEMS 的日常校准校验及数据质控均由系统自身配置的元素汞发生器完成,其溯源传递和发生汞的准确程度成为影响汞排放监测数据质量的关键环节。我国在汞溯源传递方面的研究尚处于起步阶段,急需建立符合国情的元素汞溯源传递方法,形成元素汞发生器溯源传递质控能力,为此类仪器设备的国产化和产业化发展、污染源汞排放监测的数据质控,以及汞的排放治理和国际履约提供技术支持。

#### 【参考文献】

[1] US. EPA. Clean air mercury rule [S]. Washington DC: US.

- EPA 2005.
- [2] 杨凯,王强,白勇,等. 固定污染源烟气汞监测技术与设备[M]. 北京: 中国电力出版社 2012: 77 - 138.
- [3] 遯海,马联弟,韦超,等. 同位素稀释质谱法在丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯聚合物标准物质汞定值中的应用[J]. 原子能科学技术 2008, 42(12): 1098 - 1102.
- [4] US EPA. Interim elemental mercury gas traceability protocol[S]. Washington DC: US EPA 2009.
- [5] HUBER M L, LAESECKE A, FRIEND D G. The vapor pressure of mercury, NISTIR 6643 [R]. Boulder: National Institute of Standards and Technology 2006.
- [6] SCHABRON J F, ROVANI J F, SORINI S S. Mercury CEM calibration " topical report " ,DE - FC26 - 98FT40323 [R]. Wyoming: Western Research Institute 2007.
- [7] 韦超,巢静波,王军,等. 元素形态分析的计量研究进展[J]. 分析化学 2009, 37( A02): 168 - 170.
- [8] 韦超,王军,陈大舟,等. 鱼肉中甲基汞成分标准物质的国际合作研究[J]. 计量学报 2010, 31( 5A): 93 - 96.
- [9] 杨朝勇,黄志勇,赵丽,等. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱( ID - ICP - MS) 测定植物与人发标准物质中的铅[J]. 高等学校化学学报 2002, 23( 9): 1688 - 1691.
- [10] ISO. ISO 21748 - 2010 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation[S]. Geneva: ISO 2010.
- [11] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. GB 13223 - 2011 火电厂大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2011.
- [12] 孙海林,梁永,李巨峰,等. 燃煤电厂排放总气态汞连续自动监测技术的选择[J]. 环境监测管理与技术 2011, 23( 6): 11 - 16.
- [13] 郑海明. 固定污染源烟气中汞排放连续监测系统[J]. 环境监测管理与技术 2009, 21( 1): 8 - 12.
- [14] 孙焱婧. 中美固定源烟气排放连续监测系统对比浅析[J]. 环境监测管理与技术 2011, 23( 6): 68 - 72.