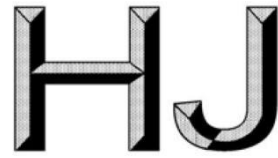


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□□—20□□

甲醇汽车非常规污染物排放测量方法

Measurement Methods for Non-Regulated Emissions From Methanol
Fueled Vehicles

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

生 态 环 境 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 污染物测量.....	2
5 试验用燃料.....	3
6 信息公开要求.....	3
7 标准的实施.....	3
附录 A（规范性附录）汽车和发动机排气中甲醛和甲醇的采样方法	4
附录 B（规范性附录）汽车和发动机排气 甲醛的测定 高效液相色谱法	6
附录 C（规范性附录）汽车和发动机排气 甲醇的测定 固相吸附/顶空—气相色谱质谱联用法	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治机动车污染物排放，改善环境空气质量，制定本标准。

本标准规定了燃用甲醇燃料的轻型汽车、重型发动机和汽车，包括使用甲醇单一燃料和甲醇—柴油双燃料的发动机和汽车排气中甲醛和甲醇的测量方法。

本标准附录 A～附录 C 为规范性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部大气环境司、法规与标准司组织制定。

本标准起草单位：北京理工大学、中国环境科学研究院、厦门环境保护机动车污染控制技术中心、广州广电计量检测股份有限公司。

本标准生态环境部 20□□年 □□ 月 □□ 日批准。

本标准自 20□□ 年 □□ 月 □□ 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

甲醇汽车非常规污染物排放测量方法

1 适用范围

本标准规定了燃用甲醇燃料的轻型汽车、重型发动机和汽车，包括使用甲醇单一燃料和甲醇—柴油双燃料的发动机和汽车排气中甲醛和甲醇的测量方法。

其他燃用与甲醇相关燃料的汽车、发动机排放非常规污染物的测量，可参照本标准执行。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 14763 装用点燃式发动机重型汽车燃油蒸发污染物排放限值及测量方法（收集法）

GB 17691—2018 重型柴油车污染物排放限值及测量方法（中国第六阶段）

GB 18352.6—2016 轻型汽车污染物排放限值及测量方法（中国第六阶段）

GB/T 15089—2001 机动车辆及挂车分类

GB/T 23510—2009 车用燃料甲醇

关于在部分地区开展甲醇汽车应用的指导意见（工信部联节〔2019〕61号）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

M1、M2、M3、N1、N2、N3 类车辆 vehicle of category M1, M2, M3, N1, N2 and N3

按 GB/T 15089—2001 规定：

M1 类车指包括驾驶员座位在内，座位数不超过九座的载客车辆；

M2 类车指包括驾驶员座位在内，座位数超过九座，且最大设计总质量不超过 5000kg 的载客车辆；

M3 类车指包括驾驶员座位在内，座位数超过九座，且最大设计总质量超过 5000kg 的载客车辆；

N1 类车指最大设计总质量不超过 3500kg 的载货车辆；

N2 类车指最大设计总质量超过 3500kg，但不超过 12000kg 的载货车辆；

N3 类车指最大设计总质量超过 12000kg 的载货车辆。

3.2

非常规污染物 non-regulated emissions

汽车排气管排放的除 CO、HC、NO_x 和颗粒物以外的污染物，本标准中非常规污染物指排气中的甲醛和甲醇。

3.3

轻型汽车 light-duty vehicle

最大设计总质量不超过 3500kg 的 M1 类、M2 类和 N1 类汽车。

3.4

重型汽车 heavy-duty vehicle

最大设计总质量大于 3500kg 的 M1 类、M2 类、M3 类和 N2 类、N3 类汽车。

3.5

轻型甲醇燃料汽车 methanol-fueled light-duty vehicle

以甲醇为燃料的轻型汽车，包括既能燃用汽油又能燃用甲醇燃料，但不能同时燃用两种燃料的轻型汽车，其中汽油仅用于冷起动阶段。

3.6

重型甲醇燃料汽车 methanol-fueled heavy-duty vehicle

以甲醇为燃料的重型汽车，包括既能燃用汽油又能燃用甲醇燃料，但不能同时燃用两种燃料的重型汽车，其中汽油仅用于冷起动阶段。

3.7

甲醇燃料发动机 methanol-fueled heavy-duty engine

以甲醇为燃料的汽车发动机，包括既能燃用汽油又能燃用甲醇燃料，但不能同时燃用两种燃料的重型汽车发动机，其中汽油仅用于冷起动阶段。

3.8

甲醇—柴油双燃料发动机 methanol-diesel dual fuel engine

能同时燃用柴油和甲醇燃料的发动机。

3.9

甲醇—柴油双燃料汽车 methanol-diesel dual fuel vehicle

装用甲醇—柴油双燃料发动机的轻型或重型汽车。

4 污染物测量

4.1 轻型车污染物测量

4.1.1 轻型甲醇燃料汽车常规污染物要求

4.1.1.1 轻型甲醇燃料汽车的常规污染物排放，应满足 GB 18352.6—2016 的各项要求。轻型甲醇燃料汽车应按照 GB 18352.6—2016 的要求，进行 I 型—VII 试验，满足 6b 阶段规定的常规污染物控制、以及车载诊断（OBD）系统规定的各项要求。

4.1.1.2 燃油蒸发排放试验应同时进行甲醇和汽油的蒸发试验，甲醇蒸发量和除甲醇以外的碳氢蒸发量之和不能超过 GB 18352.6—2016 中对燃油蒸发的控制要求。其中甲醇蒸发量的计算公式，应根据甲醇蒸汽的物理性质进行调整。

4.1.1.3 加油排放试验应进行甲醇加油试验，甲醇加油排放不能超过 GB 18352.6—2016 中对加油排放的控制要求。甲醇加油排放计算公式，应按甲醇蒸汽的物理性质进行调整。

4.1.2 轻型车非常规污染物测量和分析要求

4.1.2.1 轻型车应按照 GB 18352.6—2016 的要求，进行 I 型试验的同时测量排气中的甲醛和甲醇排放，根据 GB 18352.6—2016 的要求，对试验结果进行耐久修正后，轻型车的甲醛和甲醇排放应满足“工信部联节（2019）61 号”规定的要求，其中甲醛和甲醇的劣化系数，可通过耐久实验获得，也可选择使用 GB18352.6—2016 中推荐的 THC 劣化系数。

4.1.2.2 I 型试验中，在完成对常规污染物的分析后，按本标准附录 A 的要求，在各采样袋中用采样管分别采集稀释排气中甲醛和甲醇，按标准附录 B 和附录 C 中规定的方法进行分析处理，用下列公式计算排放量：

$$M_{i,phase} = \frac{V_{mix,phase} \times C_{i,phase}}{V_{samp,phase} \times d_{phase}}$$

式中：

$M_{i,phase}$ ——WLTC（轻型车瞬态驾驶循环）某一阶段中污染物 i 的排放质量，mg/km；

$V_{mix,phase}$ ——WLTC 某一阶段中稀释排气的容积（校正至标准状态 273.15K 和 101.325kPa），L/test；

$V_{samp,phase}$ ——WLTC 某一阶段中流经采样管的采样总体积（校正至标准状态 273.15K 和 101.325kPa），L/test；

$C_{i,phase}$ ——WLTC 某一阶段中采样管内污染物 i 的总质量，mg；

d_{phase} ——WLTC 某一阶段的实际行驶距离，km。

$$M_{i,cycle} = \frac{\sum_{phase} M_{i,phase} \times d_{phase}}{\sum_{phase} d_{phase}}$$

式中：

$M_{i,cycle}$ ——污染物 i 的循环平均排放质量，mg/km；

其他含义同上式。

4.2 重型车污染物测量

4.2.1 重型甲醇燃料汽车常规污染物要求

4.2.1.1 重型甲醇燃料发动机和汽车，以及甲醇—柴油双燃料发动机和汽车，应按照 GB 17691—2018 规定的检验项目进行排放试验，证明发动机或汽车排放的常规污染物能够满足 GB 17691—2018 中的 6b 阶段的各项规定要求。

4.2.1.2 重型甲醇燃料发动机或汽车，以及重型甲醇—柴油双燃料发动机或汽车，其燃油蒸发污染物应满足 GB 14763 标准的控制要求。

4.2.2 重型甲醇燃料汽车非常规污染物测试和分析要求

4.2.2.1 重型甲醇燃料汽车，以及重型甲醇—柴油双燃料汽车的甲醛和甲醇排放试验，应按照 GB 17691—2018 的要求，在发动机台架上，进行冷起动瞬态（WHTC）、热浸和热起动瞬态排放试验，同时测量重型甲醇发动机，或者重型甲醇—柴油双燃料发动机的非常规污染物排放，对试验结果进行耐久性修正以后，应满足“工信部联节〔2019〕61号”规定的相关要求。非常规污染物的劣化系数，可通过耐久试验获得，也可选择使用 GB 17691—2018 标准中推荐的 THC 劣化系数。

4.2.2.2 在 WHTC 瞬态试验的同时，按附录 A 要求用采样管在冷起动稀释采样气袋和热起动稀释采样气袋中采集甲醛和甲醇，按附录 B 和附录 C 中规定的方法进行分析后，用下列公式计算比排放量：

$$m = \frac{0.14m_{cold} + 0.86m_{hot}}{0.14W_{act,cold} + 0.86W_{act,hot}}$$

式中：

m ——排放物的质量，mg/test；

m_{cold} ——冷起动循环各排放物组分的质量，mg/test；

m_{hot} ——热起动循环各排放物组分的质量，mg/test；

$W_{act,cold}$ ——冷起动循环的实际循环功，kW·h；

$W_{act,hot}$ ——热起动循环的实际循环功，kW·h。

5 试验用燃料

5.1 试验用甲醇燃料应满足 GB/T 23510—2009 及其后续 M100 车用甲醇燃料国家标准要求。

5.2 试验用汽油、柴油应该符合市售燃料的规定。

6 信息公开要求

6.1 甲醇燃料汽车制造企业应按照本标准要求，对新生产甲醇燃料汽车进行排放检验，并将检验结果信息公开。

6.2 甲醇燃料汽车进口代理商应按照本标准要求，对进口甲醇燃料汽车进行排放检验，并将检验结果信息公开。

7 标准的实施

自本标准发布之日起，即可依据本标准进行型式检验。

附录 A
(规范性附录)
汽车和发动机排气中甲醛和甲醇的采样方法

A.1 适用范围

A.1.1 本附录规定了燃用甲醇燃料的汽车和重型发动机排气中甲醛和甲醇的采样方法，包括采样系统、方法、运输和保存，以及采样过程中的质量保证和控制等内容。

A.1.2 本附录适用于轻型或者重型汽车在底盘测功机上运行，或者发动机在全流排放试验台架上进行排放实验时，汽车或发动机排气经定容稀释系统（CVS）稀释后，一部分稀释排气进入采样气袋中，在采样气袋中或者稀释通道中采集稀释排气中的甲醛和甲醇。

A.2 采样

A.2.1 样品采集系统

A.2.1.1 样品采集系统由恒流气体采样器、采样导管、填充柱采样管等组成。

A.2.1.2 恒流气体采样器的流量在0~5000 mL/min范围内可调，流量稳定。当用填充柱采样管调节气体流速并使用一级流量计（如一级皂膜流量计）校准流量时，应满足前后两次流量误差小于±5%的要求。

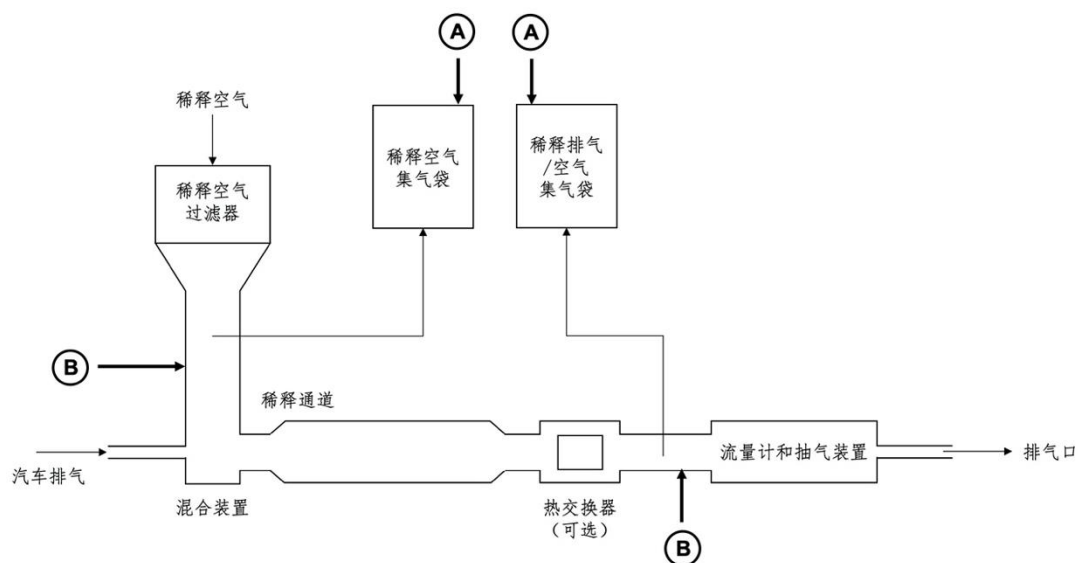
A.2.1.3 采样导管应使用经过处理的聚四氟乙烯管或者硅橡胶管。采样导管的进气口固定在采样气袋的出口，以适当的方式从气袋引出，不可破坏采样系统整体的密封性。采样导管的出气口与采样气袋外的填充柱采样管连接，填充柱采样管末端与恒流气体采样器连接；也可以在稀释通道中直接采集稀释排气。

A.2.1.4 应保证整个样品采集系统的气密性，不应漏气。

A.2.1.5 填充柱采样管应符合附录B和附录C中的相应规定。

A.2.2 样品采集过程

A.2.2.1 使用符合本标准规定的固相吸附剂填充柱采样管采集排气中的甲醛和甲醇，采样可选取在图A.1所示的A点或B点进行（A点对应CVS系统各组集气袋，B点对应CVS系统稀释通道内采样），然后将填充柱采样管两端分别安装在样品采集系统上，使用恒流气体采样器进行样品采集。



图A.1 甲醛或者甲醇排放取样示意图

A.2.2.2 应使用两根采样管串联连接采样，分析结果为上、下游采样管吸附量之和。在后续分析中，如果下游采样管中测得甲醛或者甲醇吸附量大于上游吸附管吸附量的5.0%，则试验结果无

效，需要调整采样流量，重新进行试验。

A.2.2.3 使用填充柱采样管采集甲醛时，推荐采样流量500 mL/min ~1000 mL/min，采样时间15 min ~30min，准确记录采样体积，修正后的总采样体积不低于15L。

A.2.2.4 使用填充柱采样管采集甲醇时，推荐采样流量100 mL/min ~500 mL/min，采样时间15 min ~90min，准确记录采样体积，修正后的总采样体积不低于9L。

A.2.3 样品的运输和保存

应使用密封帽将采样管管口封闭，并用铝箔将采样管包严，室温条件下保存与运输，保存时间不超过30天。

A.3 分析

A.3.1 排气中甲醛的测定采用固相吸附 / 高效液相色谱法，按本标准附录B的规定进行。

A.3.2 排气中甲醇的测定采用固相吸附 / 顶空—色谱质谱联用法，按本标准附录C的规定进行。

A.4 质量保证和控制

A.4.1 仪器要求

采样、分析中使用的仪器设备应符合国家有关标准的技术要求，及时校准和标定，通过计量检定并在有效期内。

A.4.2 气密性检查

采样前应对采样系统气密性进行检查，不应漏气。

A.4.3 流量校准

每次采样前要用一级流量计（如一级皂膜流量计）在采样负载条件下校准采样系统的采样流量。

A.4.4 现场空白检验

每次采样时应至少留有2个采样管作为空白，并同其他采样管一样对待，作为采样过程中的现场空白，采样结束后和其它采样管一并送交分析实验室。样品分析时测定现场空白值，并与校准曲线的零浓度值进行比较。若异常，则这批样品作废。

A.4.5 平行样检验

平行采样（不少于2个平行样），测定值之差与算术平均值比较的相对偏差不应超过20%。

A.4.6 采样体积校正

在计算浓度时，应按以下公式将采样体积换算成标准状态下的体积：

$$V_0 = \frac{V \times T_0 \times P}{T \times P_0}$$

式中：

V_0 ——换算成标准状态下的采样体积，L；

V ——采样体积，L；

T_0 ——标准状态的绝对温度，273K；

T ——采样时采样点现场绝对温度，K；

P_0 ——标准状态下的大气压力，101.3kPa；

P ——采样时的大气压力，kPa。

A.4.7 采样记录

采样时要对受检车辆情况、采样日期、时间、地点、数量、大气压力、气温、相对湿度以及采样人员等做出详细现场记录。在每个样品上贴上标签，标注采样管编号、采样日期和时间等。

附录 B
(规范性附录)
汽车和发动机排气 甲醛的测定 高效液相色谱法

B.1 适用范围

本附录规定了燃用甲醇燃料的汽车和重型发动机排气中甲醛的分析方法，适用于对汽车、发动机排气中甲醛的分析测定。

B.2 方法原理

B.2.1 选择填充了涂渍2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 硅胶的填充柱采样管，采集一定体积的稀释样品，样品中的甲醛保留在采样管中。甲醛组分在强酸作为催化剂的条件下与涂渍于硅胶上的 DNPH 反应，按照下面的反应式生成稳定有颜色的腙类衍生物：

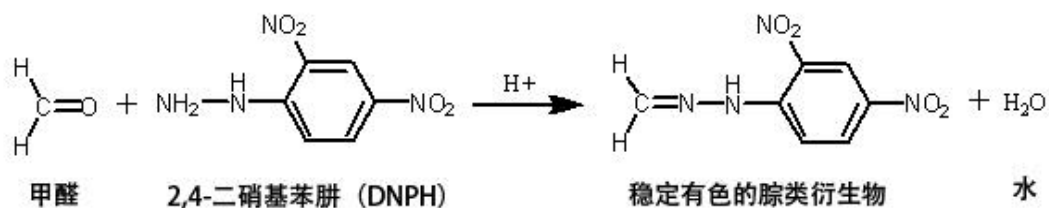


图 B.1 甲醛采样分析原理

B.2.2 使用高效液相色谱仪的紫外或二极管阵列检测器检测，通过保留时间进行定性，峰面积（峰高）定量。

B.3 试剂和材料

B.3.1 DNPH采样管

已填充了涂渍DNPH硅胶的采样管，应确保每批采样管的空白验证满足甲醛小于0.15μg/管的要求。

B.3.2 高纯乙腈（高效液相色谱仪（HPLC）专用流动相）

UV级纯，甲醛的浓度应小于1.5 ng/mL。

B.3.3 标准样品（标准物质）

B.3.3.1 用标准气体、液体或固体配制成所需浓度的标准气体，用恒流气体采样器将其定量采集到DNPH采样管中，形成标准系列。所配制标准系列的分析物浓度与拟分析的样品浓度相似。在采集过程中，应以与采样相同的流速采集标准气体。

B.3.3.2 可直接购买甲醛的2,4-二硝基苯腙液体标准样品（标准物质），亦可使用固体标准样品（标准物质）自行配制标准系列。

B.3.3.3 可直接购买国家主管部门批准、附有证书的甲醛衍生物标准物质的标准管，任何预装标准管都应提供以下信息：

- 装填标准物之前空白管的色谱图和相关的分析条件和日期
- 装填标准物的日期
- 标准化合物的含量和不确定度
- 标准物的实例分析（与空白管的分析条件相同）
- 标准制备方法的简要描述
- 有效期限

B.3.4 滤膜

0.45μm有机滤膜。

B.4 仪器和设备

B.4.1 高效液相色谱仪HPLC

具有紫外或二极管阵列检测器；等效C18反相高效液相色谱柱。

B.4.2 微量进样器

进样范围分别为10 μ L、50 μ L、100 μ L。

B.4.3 容量瓶

容量5 mL。

B.4.4 固相萃取装置及其附件。

B.4.5 超声波清洗器。

B.5 样品预处理

B.5.1 将采样管放于固相萃取装置上进行样品洗脱，洗脱液的流向应与采样时气流方向相反。

B.5.2 准确加入5 mL乙腈反向洗脱采样管，将洗脱液收集于5 mL容量瓶中。用0.45 μ m滤膜对洗脱液过滤后，用超声波清洗器处理3 min~5min。

B.5.3 用乙腈定容至容量瓶5mL标线。将样品二等分置于样品瓶中，贴上标签放于冰箱中保存。

B.5.4 洗脱液在0 $^{\circ}$ C~4 $^{\circ}$ C条件下可保存7天。

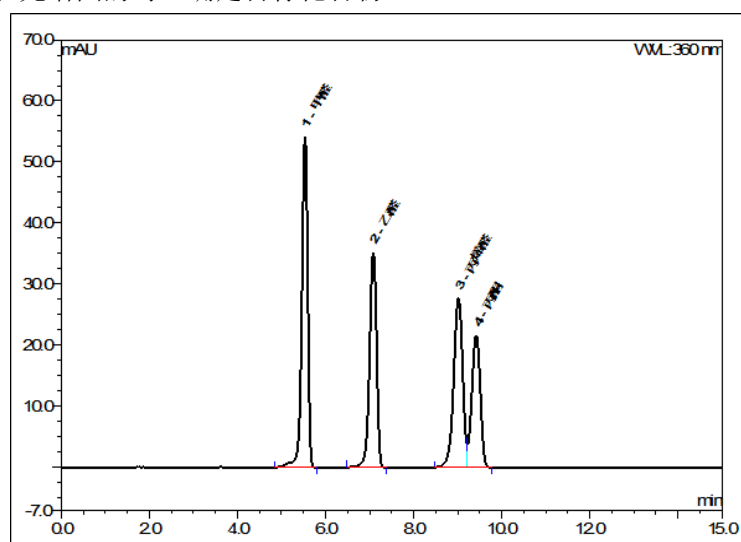
B.6 分析

B.6.1 液相色谱分析条件

B.6.1.1 由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的普遍参数，通常可采用下列操作条件：

- 色谱柱：等效C18反相高效液相色谱柱；
- 流动相：乙腈/水；
- 洗脱：均相等梯度，60%乙腈/40%水；
- 检测器：紫外检测器360nm，或二极管阵列；
- 流速：1.0 mL/min；
- 进样量：25 μ L。

B.6.2 用保留时间和光谱图的对比确定目标化合物。



图B.2 标准曲线示意图

B.6.2 校准曲线的绘制

B.6.2.1 选用自制或购买的系列标准管绘制校准曲线

将系列标准管放置于固相萃取装置上，加入5mL乙腈反向洗脱标准管，洗脱液的流向应与装载时气流方向相反。将洗脱液收集于5mL试管中，用0.45 μ m滤膜对洗脱液进行过滤，用超声波清洗器处理3min~5min。用乙腈定容至试管5mL标线。将标准洗脱液二等分置于样品瓶中，采用高效液相色谱分析。

B.6.2.2 选用标准溶液绘制校准曲线

将标准溶液稀释至适当浓度梯度后进样分析。

B.6.2.3 每一浓度（至少5个浓度梯度）平行分析三次，以目标组分的浓度为横坐标，以扣除空白响应后的峰面积（或峰高）的平均值为纵坐标，绘制校准曲线。校准曲线的斜率即是响应因子RF，线性相关系数至少应达到0.995。如果校正曲线不能通过零点，则曲线方程应包含截距。

B.6.2.4 每一个新的校准曲线都应用不同源的标准物质进行分析验证。标准物质连续分析六次，在显著性水平 $\alpha=5\%$ 条件下，分析结果和标准物质标称值无显著性差异，否则，应采取正确的措施来消除由两种不同源标准物质引起的误差。

B.6.2.5 日常分析质量控制采用质量控制图来完成。在一定的时间间隔内，取两份平行的控制样品，至少重复分析20次，制作均数控制图。在日常的分析工作中依据样品测定频率，取两份平行控制样，随待分析样品同时测定。将控制样品的分析结果依次点在控制图上，按照下面的规则来判断分析过程是否处于控制状态：

- 1) 如果此点在上下警告线之间，则测试过程处于受控状态，样品分析结果有效；
- 2) 如果此点超出上下警告线，但仍在上下控制限制区域内，表明分析质量开始变劣，有失控的趋势，应进行初步的检查，采取相应的校正措施；
- 3) 如果此点落在上下控制限外，应立即检查原因，样品应重新测定；
- 4) 虽然所有的数据都在控范围内，但是遇到七点连续上升或者下降，表明分析过程有失控的趋势，应当查明原因，予以纠正。

B.6.3 样品分析

将样品按照绘制校准曲线的操作步骤和相同的分析条件进行分析。

B.7 结果计算

B.7.1 质量体积浓度计算

$$C_m = \frac{m_F - m_B}{V} \times 1000$$

式中：

C_m ——分析样品的浓度， mg/m^3 ；

m_F ——采样管所采集到的甲醛的质量， mg ；

m_B ——空白管中甲醛的质量， mg ；

V ——校准后的采样体积， L 。

由于每支DNPH采样管的空白值都是未知的，所以在计算中选用空白值的平均值。每一批管都要确定其平均空白值。

若要将浓度换算成标准状态下（101.3kPa，273K）的浓度，则上式变为：

$$C_c = \frac{C_m \times P_0 \times T}{P \times T_0}$$

式中：

C_c ——标准状态下分析样品的浓度， mg/m^3 ；

P_0 ——标准状态下的大气压力，101.3kPa；

P ——采样时的大气压力，kPa；

T_0 ——标准状态下的温度，273K；

T ——采样现场的温度，K。

B.7.2 结果计算的要求

根据单一组分校准曲线，得到甲醛测量值。

机动车尾气中甲醛的测量值扣除空白值。

B.8 方法特性

B.8.1 检测限

配制一定浓度的单组分甲醛衍生物的标准物质，重复进样3次，依据如下公式计算单组分方法最小检出浓度：

$$A_{min} = \frac{2N \times A \times v}{h \times V_0}$$

式中：

A_{min} ——单组分的方法最小检出浓度， mg / m^3 ；

N ——仪器基线噪声，AU；

A ——单组分标准物质浓度， $\mu\text{g} / \text{mL}$ ；

v ——样品洗脱体积， mL ；

h ——单组分标准物质仪器响应峰高的平均值，AU；

V_0 ——标况下的采样体积，L。

B.8.2 精密度

重复分析的样品数应占现场样品数的10%以上，同一重复分析的样品应分析6次以上，采用Grubbs法检验精密度，在1%的剔除水平下，无可疑分析数据，否则应采取相应的措施纠正。

B.8.3 准确性

分析方法准确性控制采用加标回收率质量控制图来完成。取20份涵盖实际样品可能浓度范围的标准物质，进行加标回收率的测定（加标量不能大于待测物含量的3倍），依据加标回收率制作质量控制图。

B.9 质量保证与控制

B.9.1 干扰和排除

a) 避免将DNPH采样管直接暴露于日光下；

b) 由于乙腈中含有的甲醛可定量转化为脎，导致样品中甲醛测定浓度值偏高。因此，在质量控制程序内，应对乙腈中的甲醛进行检查，甲醛的浓度应小于 1.5 ng/mL ；

c) 如果选用自制采样管，必须通过多次重结晶将DNPH提纯到达UV级标准。重结晶是在 $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 让溶剂慢慢蒸发获取最大晶体。提纯后的DNPH储存于UV级乙腈中，直至使用。选用HPLC分析DNPH中甲醛的污染程度，每支管的空白值应小于 $0.15 \mu\text{g}$ ；

d) 甲醛为实验室常用试剂，容易带来背景干扰。

B.9.2 液相色谱系统性能

由下式计算液相色谱系统的效率：

$$N = 5.54 \times \left(\frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2$$

式中：

N ——柱效，理论塔板数；

$w_{1/2}$ ——半峰宽，s；

t_R ——分析物保留时间，s。

使用的液相色谱柱的柱效应大于5,000。

B.9.3 每天选用分析物浓度不小于 150 ng/mL （甲醛浓度）校正时，HPLC的进样重复性应在 $\pm 10\%$ 以内，当选用分析物浓度不大于 75 ng/mL 校正时，HPLC的进样重复性应小于25%，每天保留时间的精度都应保证在 $\pm 7\%$ 以内。

B.10 结果报告

应至少包括以下内容：

a) 分析条件；

b) 计算结果，应包括：甲醛测量值、空白值；

c) 分析谱图。

附录 C
(规范性附录)

汽车和发动机排气 甲醇的测定 固相吸附/顶空—气相色谱质谱联用法

C.1 适用范围

本附录规定了燃用甲醇燃料的汽车和重型发动机排气中甲醇的测定方法。

本附录适用于汽车和发动机排气中甲醇的测定与分析。燃油蒸发密闭室中的甲醇浓度分析，可参照本方法进行。

C.2 术语和定义

C.2.1 硅胶吸附管

溶剂解吸型：内装处理好的20目~40目硅胶300mg（用于甲醇），共分为两段，前段（B段）为100mg，后端（A段）为200mg，玻璃管两端融封。

C.3 方法原理

用硅胶吸附剂管采集大气中的甲醇，溶剂解吸后进样，采用顶空—气相色谱质谱法进行检测，以保留时间及特征离子定性，峰面积（峰高）定量。

C.4 试剂和耗材

C.4.1 硅胶吸附管

已填充硅胶的采样管，应确保每批采样管的空白验证满足甲醇小于0.10 μg /管的要求。

C.4.2 三级水

满足GB/T 6682规定的实验室用水，且甲醇的浓度小于0.10 mg/L。

C.4.3 标准样品（标准物质）

购买甲醇的液体标准样品（标准物质），纯度为色谱纯。

C.5 仪器和设备

C.5.1 气相色谱—质谱联用仪（GC-MS）。

C.5.2 顶空进样装置。

C.5.3 分析天平：精密度0.1mg。

C.5.4 振荡器：振荡频率60次/min。

C.5.5 顶空瓶。

C.5.6 移液枪或移液器：1mL。

C.6 样品前处理

C.6.1 去除两端密封管帽，将采样管两端敲断，去除玻璃和玻璃棉，将硅胶置于顶空瓶中，加入1mL三级水，加盖密封。

C.6.2 将C.6.1处理好的样品，使用振荡器（C.5.4）常温振荡30min，振荡频率为60次/min。

C.7 分析

C.7.1 顶空—气相色谱质谱分析条件

C.7.1.1 顶空—气相色谱质谱参数设置见表C.1、表C.2，由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的普遍参数，通常可以采用下列操作条件。

表 C.1 GC-MS 参考条件

采集模式	SCAN和SIM模式
进样模式	分流比 2 : 1
进样温度	220 $^{\circ}\text{C}$
色谱柱	DB-WAX 60 m \times 250 μm \times 0.25 μm

载气	氦气
流速	1.0 mL/min
初始温度	40 °C 保持8 min
升温程序	40 °C/min 到 220°C, 保持0 min
传输线温度	220°C
检测器温度	离子源 230°C/四极杆 150 °C
采集模式	SCAN(m/z) 25-80
	SIM (m/z) 29、30、31
溶剂延迟	7 min

表 C.2 顶空进样器参考条件

仪器	顶空进样器
进样针温度	85°C
传输线温度	105°C
炉温	80°C
恒温时间	10min

C.7.1.2 用保留时间和与标准质谱的对比, 来确定目标化合物。

C.7.1.3 用特征离子来定量 (见附表C.3)。

✚

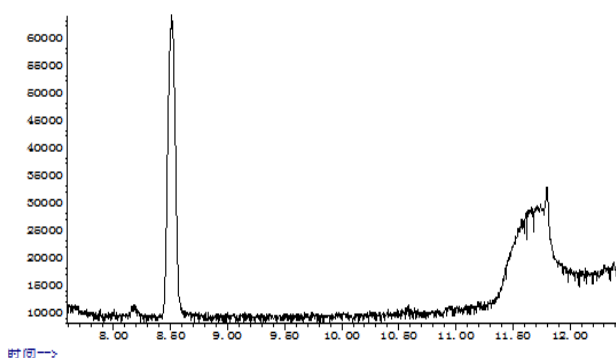


图 C.1 质谱分析甲醇 TIC 图

表 C.3 化合物定量离子、定性离子

保留时间/min	目标物	CAS NO.	定量离子/ (m/z)	定性离子/ (m/z)
8.47	甲醇	67-56-1	31	29、30

C.7.2 标准曲线的绘制

C.7.2.1 选用标准溶液绘制校准曲线, 将标准溶液稀释至适当浓度梯度后进样分析, 至少配制五个曲线浓度点。

C.7.2.2 以甲醇的浓度为横坐标, 峰面积 (或峰高) 为纵坐标, 绘制校准曲线。校准曲线的斜率即是响应因子RF, 线性相关系数至少应达到0.995。如果校正曲线实在不能通过零点, 则曲线方程应包含截距。

C.7.2.3 每一个新的校准曲线都应用不同源的标准物质进行分析验证。标准物质连续分析六次, 在显著性水平 $\alpha=5\%$ 条件下, 分析结果和标准物质标称值无显著性差异, 否则, 则应采取正确的措施来消除由两种不同源标准物质引起的误差。

C.7.2.4 日常分析质量控制采用质量控制图来完成。在一定的时间间隔内, 取两份平行的控制样品, 至少重复分析20次, 制作均数控制图。在日常的分析工作中依据样品测定频率, 取两份平

行控制样，随待分析样品同时测定。将控制样品的分析结果依次点在控制图上，按照下面的规则来判断分析过程是否处于控制状态：

- 1) 如果此点在上下警告线之间，则测试过程处于受控状态，样品分析结果有效；
- 2) 如果此点超出上下警告线，但仍在上下控制限制区域内，表明分析质量开始变劣，有失控的趋势，应进行初步的检查，采取相应的校正措施；
- 3) 如果此点落在上下控制限外，应立即检查原因，样品应重新测定；
- 4) 虽然所有的数据都在控范围内，但是遇到七点连续上升或者下降，表明分析过程有失控的趋势，应当查明原因，予以纠正。

C.7.3 样品分析

将样品按照绘制校准曲线的操作步骤和相同的分析条件进行分析。

C.8 结果计算

C.8.1 质量体积浓度计算

$$C_m = \frac{m_F - m_B}{V} \times 1000$$

式中：

C_m ——分析样品的浓度，mg/m³；

m_F ——采样管所采集到的甲醇的质量，mg；

m_B ——空白管中甲醇的质量，mg；

V ——校准后的采样体积，L。

由于每支硅胶采样管的空白值都是未知的，所以在计算中选用空白值的平均值，每一批管都要确定其平均空白值。

若要将浓度换算成标准状态下的浓度，则上式变为：

$$C_c = \frac{C_m \times P_0 \times T}{P \times T_0}$$

式中：

C_c ——标准状态下分析样品的浓度，mg/m³；

P_0 ——标准状态下的大气压力，101.3kPa；

P ——采样时的大气压力，kPa；

T_0 ——标准状态下的温度，273K；

T ——采样现场的温度，K。

C.8.2 结果计算的要求

根据单一组分校准曲线，得到甲醇测量值，机动车尾气中甲醇的测量值应扣除空白值。

C.9 方法特性

C.9.1 检测限

配制一定浓度的单组分甲醇的标准物质，重复进样3次。依据如下公式计算单组分方法最小检出浓度：

$$A_{min} = \frac{2N \times A \times v}{h \times V_0}$$

式中：

A_{min} ——单组分的方法最小检出浓度，mg / m³；

N ——仪器基线噪声，AU；

A ——单组分标准物质浓度，μg / mL；

v ——样品洗脱体积，mL；

h ——单组分标准物质仪器响应峰高的平均值，AU；

V_0 ——标况下的采样体积，L。

C.9.2 精密度

重复分析的样品数应占现场样品数的10%以上，同一重复分析的样品应分析6次以上，采用Grubbs法检验精密度，在1%的剔除水平下，无可疑分析数据，否则应采取相应的措施纠正。

C.9.3 准确性

分析方法准确性控制采用加标回收率质量控制图来完成。取20份涵盖实际样品可能浓度范围的标准物质，进行加标回收率的测定（加标量不能大于待测物含量的3倍），依据加标回收率制作质量控制图。

C.10 质量保证与控制

C.10.1 干扰和排除

- a) 避免将硅胶采样管直接暴露于日光下，避免受潮；
- b) 由于硅胶容易吸附空气中水汽及其他污染物，在质量控制程序内，应进行硅胶管中甲醇空白值检查，甲醇的浓度应小于0.1 μg /管；
- c) 因硅胶管吸附能力受限条件较大，每批次需做加标回收，确保硅胶管吸附能力没问题；
- d) 甲醇为实验室常用试剂，容易带来背景干扰；
- e) 选择合适的色谱柱和分析条件，将多种组分分离，使共存物干扰问题得以解决。

C.10.2 每天选用分析物浓度不小于2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ （甲醇浓度）校正时，GCMS的进样重复性应在 $\pm 10\%$ 以内，当选用分析物浓度不大于0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 校正时，GC-MS的进样重复性应小于25%。每天保留时间的精度都应保证在 $\pm 7\%$ 以内。

C.11 结果报告

应至少包括以下内容：

- a) 分析条件；
- b) 计算结果，应包括：甲醇测量值、空白值；
- c) 分析谱图。