

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

代替HJ/T 33—1999

环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法

Ambient air and waste gas—Determination of methanol—

Headspace/gas chromatography

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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 方法原理	1
4 干扰及消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	5
9 结果计算与表示	5
10 准确度	6
11 质量保证和质量控制	7

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》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气和废气中甲醇的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气中甲醇的顶空/气相色谱法。

本标准是对《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999）的修订。

《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999）首次发布于1999年，起草单位为司法部司法鉴定科学技术研究所。本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

——扩展了适用范围，将适用范围从固定污染源有组织排放和无组织排放扩展到环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气；标准名称修改为《环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法》；

——采样方式由针筒吸气修改为水吸收方法；

——修订了进样方式；

——增加了固定污染源有组织排放废气采样系统装置图和环境空气样品的采集；

——增加了质量保证和质量控制要求。

自本标准实施之日起，原标准《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：北京市生态环境监测中心。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、新疆维吾尔自治区生态环境监测总站、乌鲁木齐生态环境监测站、北京市昌平区环境保护监测站、华测检测认证集团北京有限公司、国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法

警告：实验中使用的甲醇试剂和高浓度甲醇样品均为易挥发的有毒化学品，溶液配制和样品前处理过程应在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气中甲醇的顶空/气相色谱法。

本标准适用于环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气中甲醇的测定。

环境空气和无组织排放监控点空气采样体积为 20 L，进样量为 1.0 mL 时，方法检出限为 0.05 mg/m³，测定下限为 0.2 mg/m³；固定污染源有组织排放废气采样体积为 10 L，进样量为 1.0 mL 时，方法检出限为 0.1 mg/m³，测定下限为 0.4 mg/m³。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

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 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

环境空气和废气中的甲醇经水吸收后，置于密闭的顶空瓶中，在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中的甲醇向液上空间挥发，产生蒸气压，气液两相达到热力学动态平衡，气相中的甲醇经气相色谱分离，用氢火焰离子化检测器检测。以保留时间定性，外标法定量。

4 干扰及消除

在本方法规定的实验条件下，环境空气和废气中甲烷、甲醛、甲酸、乙酸、乙醇、乙醛、乙腈、乙酸乙酯、异丙醇、丙醛、丙酮、丁醛、四氢呋喃和苯系物等不干扰甲醇的测定。其他保留时间相同的物质可能会产生干扰，可通过优化色谱条件消除干扰，必要时更换不同极

性色谱柱，或采用气相色谱-质谱法确认定性结果。实验中，高浓度样品与低浓度样品交替分析可能会对甲醇的分析造成干扰，当分析一个高浓度样品后应分析一个空白样品以消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为不含待测物质的去离子水或同等纯度的水。

5.1 吸收液：实验用水。

5.2 氯化钠（NaCl）：分析纯。

在 400 °C 下灼烧 2 h，冷却后于试剂瓶中保存。

5.3 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

5.4 甲醇标准使用液： $\rho(\text{CH}_3\text{OH}) \approx 1.0 \times 10^5 \text{ mg/L}$ 。

移取 1 mL~5 mL 实验用水于 10 mL 容量瓶中，置于分析天平（6.9）上称量。滴入数滴甲醇（5.3）增重至约 0.79 g（精确至 0.1 mg），用实验用水稀释定容至标线，摇匀。计算甲醇标准使用液的准确浓度（精确至 1.0 mg/L）。置于 4 °C 避光密闭保存，可保存 180 d。也可购买市售有证标准溶液。

5.5 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.6 氢气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.7 空气：经硅胶除湿和脱烃管除烃的空气，或者 5A 分子筛净化的无油压缩空气。

5.8 连接管：乳胶管、聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管，连接管应尽可能短。

5.9 无碱玻璃棉。

6 仪器和设备

6.1 空气采样器：采样流量 0.5 L/min~1.0 L/min，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 194 的规定。

6.2 烟气采样器：包含采样管、流量控制器和抽气泵等。采样流量 0.5 L/min~1.0 L/min，采样管为不锈钢、硬质玻璃或氟树脂材质，应具加热和保温功能，采样管加热温度不低于 120 °C，带无碱玻璃棉过滤头。其他性能和技术指标应符合 HJ/T 397 的规定。

6.3 采样冷却装置：冰水浴或其它等效冷却装置。

6.4 气泡吸收管：25 mL 带刻度吸收管。

6.5 气相色谱仪：具氢火焰离子化检测器，具分流/不分流进样口，柱箱可程序升温。

6.6 顶空进样器：温度控制精度为 ± 1 °C。

6.7 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（长度） \times 530 μm （内径） \times 1.0 μm （膜厚），固定相为聚乙二醇，或其它等效毛细管柱。

6.8 顶空瓶：22 mL，玻璃材质，具聚四氟乙烯（PTFE）/硅氧烷密封垫、密封盖（螺旋盖

或一次性压盖)。

6.9 分析天平：天平分度值为 0.1 mg。

6.10 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

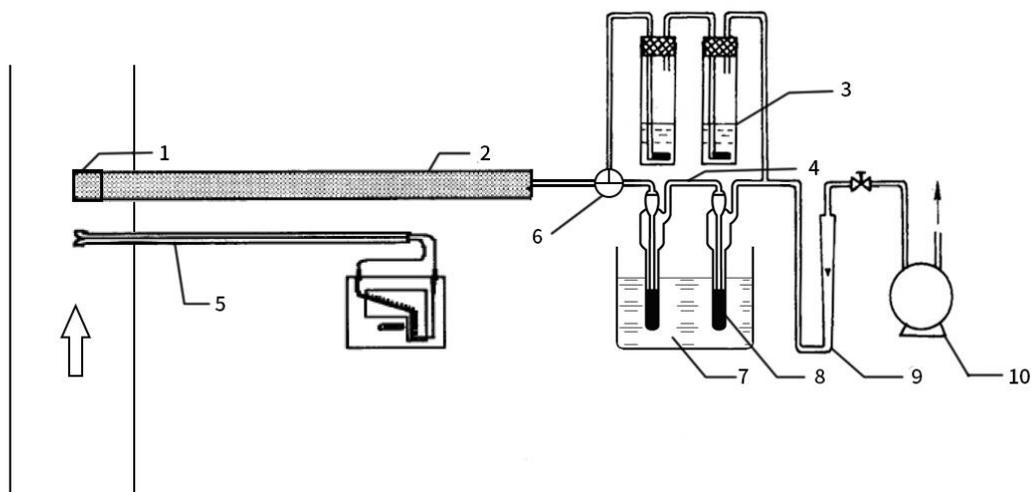
采样前，应对采样器进行气密性检查和流量校准，令排气通过旁路吸收管以 1.0 L/min 流量采样 5 min，将吸收管前管路内的空气置换完全。采样时，应记录采样流量、时间、温度、气压等。

7.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气样品的采集

环境空气和无组织排放监控点空气采样按 HJ 194 和 HJ/T 55 中的有关规定执行。将两支内装 10.0 mL 吸收液的气泡吸收管 (6.4) 用连接管串联，与空气采样器 (6.1) 相连，各连接处用封口膜密封，采样流量为 0.5 L/min~1.0 L/min，采样体积不少于 20 L。

7.1.2 固定污染源有组织排放废气样品的采集

固定污染源有组织排放废气采样按 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中的有关规定执行，采样装置见图 1。烟气采样器 (6.2) 串联两支内装 10.0 mL 吸收液的气泡吸收管 (6.4)，连接管应尽可能短。将采样管加热并保持在 120 °C，避免水汽于吸收管之前凝结，各连接处用封口膜密封，采样流量为 0.5 L/min~1.0 L/min，采样体积不少于 10 L。



1——玻璃棉过滤头；2——采样管；3——旁路吸收瓶；4——连接管；5——皮托管（带压力和温湿温度计）；
6——三通阀；7——冷却装置；8——气泡吸收管；9——流量计量和控制装置；10——抽气泵。

图 1 固定污染源有组织排放废气采样装置示意图

7.1.3 运输空白的采集

将同批次内装有 10.0 mL 吸收液的两支气泡吸收管（6.4）串联并密封后带至采样现场，并同实际样品一起带至实验室。

7.1.4 全程序空白的采集

将同批次内装有 10.0 mL 吸收液的两支气泡吸收管（6.4）串联后带至采样现场，打开进气口和出气口的连接管两端，不与采样器连接，采样结束后密封同实际样品一起带至实验室。

7.2 样品运输和保存

样品采集后，密封气泡吸收管（6.4）固定好于冷藏箱内运输。样品运回实验室后，4℃避光保存，可保存 5 d；如将样品定容至 10.0 mL 后再转移至顶空瓶（6.8）中密封，4℃避光保存，可保存 14 d。

7.3 试样的制备

7.3.1 样品试样

将保存于两支气泡吸收管（6.4）中的样品用实验用水定容至 10.0 mL，轻振摇匀后分别全部转移至预先加入 3.0 g 氯化钠（5.2）的两个顶空瓶（6.8）中，或者在保存于顶空瓶（6.8）的样品中加入 3.0 g 氯化钠（5.2），立刻加盖密封，轻振摇匀，至所加盐全部溶解，待测。

注：针对烟气中含湿量高，吸收液体积可能超过 10 mL 的情况，可将吸收液全量转移至适宜的带刻度比色管中，用适量实验用水洗涤吸收管内壁，一并转入比色管，定容至适宜体积；移取 10.0 mL 吸收液至预先加入 3.0 g 氯化钠（5.2）的顶空瓶中，待测。也可在采样前酌情减少气泡吸收管中吸收液的体积，按照与 7.3.1 相同步骤定容，待测。

7.3.2 实验室空白试样

取同批次的空白气泡吸收管（6.4），不经过采样步骤，按照样品试样（7.3.1）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

7.3.3 运输空白试样

运输空白试样按照与样品试样（7.3.1）相同的步骤制备。

7.3.4 全程序空白试样

全程序空白试样按照与样品试样（7.3.1）相同的步骤制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 顶空进样参考条件

加热平衡温度：80℃；加热平衡时间：25 min；进样阀温度：100℃；传输线温度：110℃；进样体积：1.0 mL。

8.1.2 气相色谱分析参考条件

程序升温：60℃保持2 min，以15℃/min升到150℃，再以20℃/min升到200℃保持2 min；进样口温度：200℃；分流比：10:1；载气流量：5.0 mL/min；检测器温度：230℃。

8.2 校准曲线的建立

分别向各项空瓶（6.8）中预先加入3.0 g氯化钠（5.2），准确移取10.0 mL实验用水至顶空瓶（6.8）中，再分别加入不同体积的标准使用液（5.4），制备至少5个点的标准系列（不包含零浓度点），甲醇的标准系列浓度分别为50 mg/L、100 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L、2000 mg/L（此为参考浓度），立刻密闭顶空瓶（6.8），轻振摇匀，至所加盐全部溶解。按照仪器参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次进行测定。以目标化合物浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

8.3 试样测定

按照仪器参考条件（8.1）进行试样（7.3.1）的测定。

注：高浓度样品与低浓度样品交替分析可能会造成干扰，当分析高浓度样品后应分析1个实验室空白样品，以检验是否出现交叉污染。

8.4 空白试验

按照仪器参考条件（8.1）进行实验室空白试样（7.3.2）、运输空白试样（7.3.3）和全程序空白（7.3.4）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品色谱图中甲醇峰的保留时间进行定性。样品分析前，建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。 t 为校准时各浓度级别目标物的保留时间均值， S 为初次校准时各浓度级别目标物保留时间的标准偏差。样品分析时，目标物应在保留时间窗内出峰。

在仪器参考条件（8.1）下，甲醇的标准色谱图见图2。

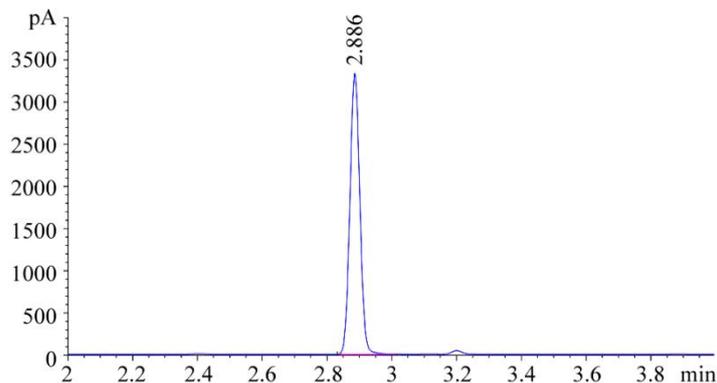


图2 甲醇的标准参考色谱图

9.2 结果计算

采用外标法定量，按照下式计算样品中甲醇的浓度。

$$\rho = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2}{V_{nd}} \times D$$

式中： ρ ——样品中甲醇的质量浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——第1支气泡吸收管中由校准曲线计算的试样中甲醇的质量浓度， mg/L ；

ρ_2 ——第2支气泡吸收管中由校准曲线计算的试样中甲醇的质量浓度， mg/L ；

V_1 ——第1支气泡吸收管中吸收液的体积， mL ；

V_2 ——第2支气泡吸收管中吸收液的体积， mL ；

D ——试样稀释倍数；

V_{nd} ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积， L 。

9.3 结果表示

测定结果最多保留3位有效数字，小数点后的位数与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

对于环境空气和无组织排放监控点空气，6家实验室分别对3种浓度的空白加标样品进行精密度测定，甲醇加标浓度分别为 $0.40 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $12 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $59 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，实验室内相对标准偏差分别为：3.9%~9.7%、3.2%~8.9%、1.3%~3.9%。实验室间相对标准偏差分别为8.1%、8.3%、1.7%；重复性限分别为 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1.8 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $4.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $3.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $5.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。6家实验室对甲醇加标浓度为 $12 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的环境空气或无组织排放监控点空气实际样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差为：4.2%~15%。实验室间相对标准偏差为8.1%；重复性限分别为 $3.7 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $4.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

对于固定污染源有组织排放废气，6家实验室分别对3种浓度的空白加标样品进行精密度测定，甲醇加标浓度分别为 0.79 mg/m^3 、 47 mg/m^3 、 316 mg/m^3 ，实验室内相对标准偏差分别为：4.0%~13%、1.6%~9.6%、0.61%~6.7%。实验室间相对标准偏差分别为11%、6.0%、3.6%；重复性限分别为 0.2 mg/m^3 、 7.1 mg/m^3 、 30 mg/m^3 ；再现性限分别为 0.3 mg/m^3 、 10 mg/m^3 、 41 mg/m^3 。6家实验室对固定污染源有组织排放废气加标样品进行精密度测定，甲醇加标浓度为 47 mg/m^3 ，实验室内相对标准偏差为：2.0%~9.3%。实验室间相对标准偏差为7.0%；重复性限分别为 6.8 mg/m^3 ；再现性限分别为 11 mg/m^3 。

10.2 正确度

对于环境空气和无组织排放监控点空气，6家实验室分别对3种浓度的空白加标样品进行回收率测定，甲醇加标浓度分别为 0.40 mg/m^3 、 12 mg/m^3 和 59 mg/m^3 ，加标回收率分别为：85.0%~108%、91.7%~108%、96.6%~102%。加标回收率最终值分别为： $91.8\%\pm 16.4\%$ 、 $103\%\pm 16.8\%$ 、 $98.9\%\pm 3.8\%$ 。6家实验室对环境空气或无组织排放监控点空气加标样品进行回收率测定，甲醇加标浓度为 12 mg/m^3 ，加标回收率为80.0%~100%，加标回收率最终值为： $88.3\%\pm 15.0\%$ 。

对于固定污染源有组织排放废气，6家实验室分别对3种浓度的空白加标样品进行回收率测定，甲醇加标浓度分别为 0.79 mg/m^3 、 47 mg/m^3 和 316 mg/m^3 ，加标回收率分别为：79.7%~106%、91.5%~106%、90.2%~99.7%。加标回收率最终值分别为： $91.7\%\pm 20\%$ 、 $99.5\%\pm 11.6\%$ 、 $95.8\%\pm 7.0\%$ 。6家实验室对固定污染源有组织排放废气加标样品进行回收率测定，甲醇加标浓度为 47 mg/m^3 ，加标回收率为89.4%~106%，加标回收率最终值为： $97.4\%\pm 13.2\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 气泡吸收管检查

采样前需抽取5%的气泡吸收管进行空白本底检查，甲醇测定结果应低于方法检出限。

11.2 空白试验

每批次样品（不超过20个）应至少分析1个运输空白、1个全程序空白和1个实验室空白，甲醇测定结果应低于方法检出限。

11.3 校准曲线

校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则须重新建立校准曲线。

每批次样品（不超过20个）应测定一个校准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则须重新建立校准曲线。

11.4 空白加标

每批次样品（不超过 20 个），应至少分析一个空白加标样品，空白加标样品的回收率应控制在 70%~120%之间。

11.5 采样穿透

串联两支吸收管采样，若第二支吸收管的分析结果超过两支之和的 20%时，则认为已穿透，应调整采样时间，重新采样。

