

附件13

《环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法
(征求意见稿)》
编制说明

《环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法》

标准编制组

二〇二五年十一月

项目名称：环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法

项目统一编号：2015-26

承担单位：北京市生态环境监测中心、北京市工业技师学院

编制组主要成员：王小菊、刘亚萍、董瑞、岳焱、宋程、沈秀娥、

邹本东、蔡美全、周健楠、常淼、张琳、李椿方

国家环境分析测试中心技术管理负责人：王雁鹏

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

生态环境监测司负责人：仇鹏

目 次

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	4
2.1	甲醇的环境危害	4
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要	6
2.3	相关法律法规要求	8
3	国内外甲醇相关分析方法研究	8
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究	8
3.2	国内相关分析方法研究	9
3.3	本标准与国内外相关标准和文献方法的联系与区别	13
4	标准制修订的基本原则和技术路线	13
4.1	标准制修订的基本原则	13
4.2	标准制修订的技术路线	13
5	方法研究报告	14
5.1	方法研究的目标	17
5.2	方法原理	17
5.3	试剂和材料	17
5.4	仪器和设备	18
5.5	样品	19
5.6	分析步骤	32
5.7	结果计算与表示	43
5.8	干扰与消除	43
5.9	质量保证与质量控制	47
6	方法比对	48
6.1	方法比对方案	48
6.2	方法比对过程及结论	50
7	方法验证	54
7.1	方法验证方案	54
7.2	方法验证过程及结论	56
8	与开题报告的差异说明	58
9	标准实施建议	58
10	参考文献	58
	附件一：方法验证报告	61

《环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2015年4月，生态环境部（原环境保护部）公布了《关于开展2015年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329号）。北京市生态环境监测中心（原北京市环境保护监测中心）和北京市工业技师学院共同承担了《固定污染源有组织排放废气 甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999）标准修订任务，项目统一编号为2015-26。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

北京市生态环境监测中心（原北京市环境保护监测中心）接到任务后，于2015年4月成立标准编制组，专门承担此项标准的修订工作。标准编制组成员包括多名从事多年环境监测的高级工程师及工程师，具备从事环境空气和废气采样、分析测试的相关实际工作经验及完成该课题的能力。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2015年4月~11月，根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规法规〔2006〕41号）的相关规定，标准编制组检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对现有的关于甲醇的分析方法、研究进展以及存在问题进行调研，在整理借鉴的基础上进行归纳和总结，对涉及的样品前处理方法、各个分析环节条件的选择等主要内容进行了初步的研究和探讨，结合我国的实验室仪器水平和分析研究试验条件，确认了方法的主要研究内容与技术路线。

1.2.3 编写开题论证报告和标准草案

2015年12月，标准编制组根据拟定的技术路线，开展了采样方式的选择、标准溶液配制与保存、测试方式的选择、气相色谱仪最佳条件的优化等实验研究，并在此基础上编写了开题论证报告，形成了标准草案。

1.2.4 召开标准开题论证会

2016年1月13日，根据《国家标准制修订工作管理办法》的相关规定，由原环保部科技标准司组织召开了本标准的开题论证会，论证委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，认为本标准定位准确，适用范围合理，技术路线可行，同时提出如下建议：

1、鉴于现行标准（HJ/T 33-1999）包括了固定污染源和无组织排放两部分内容，建议将本项目拆分成《固定污染源排气 甲醇的测定 气相色谱法》和《环境空气 甲醇的测定

顶空/气相色谱法》两个标准进行修订。

- 2、吸收效率实验要模拟污染源采样的实际情况。
- 3、开展不同吸收管类型、吸收液体积、采样流量和采样时间的条件实验。
- 4、采用动态保留效率进行精密度和准确度的方法验证。
- 5、进一步补充原标准的实施情况和存在的主要问题，根据国内外相关标准细化实验的主要参数。

编制组根据专家意见对编制说明逐条修改，具体如下：

- 1、在 5.5.2 样品的采集中补充了污染源采样吸收效率的实验数据；细化了实验的主要参数，补充了 5.5.2.1 吸收管类型的确定，5.5.2.2 采集样品吸收液体积的确定和 5.5.2.3 采样流量的确定。
- 2、在 2.2.3 中补充了现行甲醇分析方法的实施情况和存在的问题。

1.2.5 开展实验研究工作

2016 年 2 月至 2018 年 3 月，标准编制组按照任务计划书的要求和开题论证会的意见，结合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），开展课题实验研究工作。北京市生态环境监测中心负责、北京市工业技师学院协助对方法的各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的技术内容及检出限、测定下限、实验室内的精密度、正确度等方法特性指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。并根据要求，进行方法验证参数的确定。

1.2.6 方法验证

2018 年 4 月，标准编制组组织了 6 家实验室进行本标准的方法验证。首先就本标准方法验证内容进行实验室培训和讲解，提出验证的要求，并按计划开展实验室间方法验证。标准编制组对 6 家实验室的验证数据进行统计，编写完成本标准验证报告。

1.2.7 编写征求意见稿和编制说明

2018 年 5 月，根据实验研究结果及实验室间方法验证结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，标准编制组完成了标准文本征求意见稿及编制说明的编写。

1.2.8 召开征求意见稿讨论会

2018 年 7 月 11 日，召开了本标准的征求意见稿讨论会。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，形成以下意见：

- 1、建议将标准名称改为《环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法》。
- 2、细化环境空气和固定污染源有组织排放废气采样方法，包括吸收液体积、冷却条件及采样条件，修改采样装置图。
- 3、补充污染源采样效率的实验数据，补充环境空气和废气采样条件实验的信息，实验室内标准气体模拟采样及分析的精密度数据；完善干扰和消除的相关内容，补充色谱图分离示例图。
- 4、补充不同实验室的验证方案。

5、按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组根据专家意见对征求意见稿及编制说明逐条修改，具体如下：

1、将标准名称改为《环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法》，后续经征求意见稿技术审查会审核。

2、针对编制说明的修改如下：在 5.5.2 样品的采集中补充了污染源采样效率的实验数据；补充了环境空气和废气采样条件实验的信息，分别在 5.5.2.1 增加了吸收管类型的确定，在 5.5.2.2 增加了采集样品吸收液体积的确定，在 5.5.2.3 增加了采样流量的确定，5.5.2.4 增加了样品采集穿透实验，5.5.2.5 增加冰水浴使用温度实验，并对采样装置图进行了修改；完善了 5.8 干扰和消除的相关内容，补充了色谱图分离示例图 11-图 14；在 7.2.3.2 增加了实验室内标准气体模拟采样及分析的精密度数据。

3、补充了编制说明 7.1 不同实验室的验证方案。

4、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改，统一文本中的符号字体、表格样式、文献编号等内容。

1.2.9 完善标准文本和编制说明征求意见稿

2021 年 4 月~7 月，标准编制组根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求和征求意见稿讨论会的意见，对标准文本和编制说明进行了修改完善，形成了征求意见稿。

1.2.10 提交征求意见稿

2025 年 1 月，标准编制组组织多轮内部技术研讨会，补充实验，并修改标准征求意见稿、征求意见稿编制说明，提交生态环境监测标准管理平台；2025 年 3 月~4 月，标准编制组根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求和专家意见，对标准文本和编制说明进行了修改完善，提交征求意见稿。

1.2.11 召开征求意见稿技术审查会

2025 年 6 月 23 日，生态环境部生态环境监测司组织专家召开了征求意见稿技术审查会，该标准通过征求意见稿的技术审查，建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、建议标准名称改为《环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法》。

2、在文本中增加全程序空白和甲醇定性保留时间窗口相关内容，完善样品采集水浴条件的相关说明。

3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组根据专家意见对征求意见稿及编制说明逐条修改，于 2025 年 7 月 16 日提交审核，

具体如下：

1、标准名称改为《环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法》。

2、针对征求意见稿修改如下：在 4 干扰和消除部分增加补充说明；在 5.4 中两条标曲合并为一条，以涵盖高低浓度范围；在 7.1.2 固定污染源有组织排放废气样品的采集中增加对于样品采集水浴条件的说明；在 7.1.4 增加全程序空白；在样品试样 7.3.1 补充了对于高湿度含量样品采样的说明；在 9.1 定性分析中增加保留时间窗口；在 11.1 增加气泡吸收管检查，修改固定污染源有组织排放废气采样装置示意图，在图中添加旁路吸收管示意，并补充抽气泵标注；删除 12 废物处置。

3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改，统一文本中的符号字体、表格样式、文献编号等内容。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 甲醇的环境危害

2.1.1 甲醇的理化性质及用途

甲醇又称羟基甲烷，是结构最简单的饱和一元醇，其化学式为 $\text{CH}_4\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ ，通常缩写成 MeOH。甲醇 CAS 号为 67-56-1，分子量 32.04，沸点 $64.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。因在干馏木材中首次发现，故又称“木醇”或“木精”。甲醇是无色有酒精气味易挥发的液体，与水完全互溶。现代甲醇是直接由一氧化碳、二氧化碳和氢气的催化作用的工业过程中制造。甲醇主要用于制造甲醛，还作为墨汁、染料、树脂、粘合剂等的溶剂和其它产品的生产原料等。近些年，甲醇因其相对于传统化石燃料有较低的碳排放、较少的污染物排放、几乎不产生苯系物等特点，在汽油掺烧、烯烃制备、甲醇汽油、燃料电池等方面应用广泛。

2.1.2 甲醇的来源

研究表明^[1-5]在大气环境中甲醇的主要来源是甲醇作为燃料在生产、运输、贮存各个环节中的蒸发、固定源废气的直接排放，以及作为发动机尾气的光化学反应产物的间接排放。

以制药行业为例，甲醇的用途以及排放废气中甲醇的来源主要有以下几个方面：

（1）甲醇作为溶媒和防冻剂使用

甲醇在工艺过程中主要用作溶媒和防冻剂，后经过水吸收方式进行去除。

（2）甲醇作为碳源原料使用

甲醇是制药行业常用的碳源原料，用于配制培养基后参与发酵类药物的生产，不同类型的发酵类药物生产工艺流程基本相似，一般需经过菌种筛选、种子制备、微生物发酵、发酵液预处理和固液分离、提炼纯化、精制、干燥、包装等步骤。如图 1。

（3）甲醇作为有机提取剂使用

提取类制药采用的生产原料主要包括提取源和提取剂，提取剂中常用的有机提取剂也包括甲醇，工艺流程见图 2。

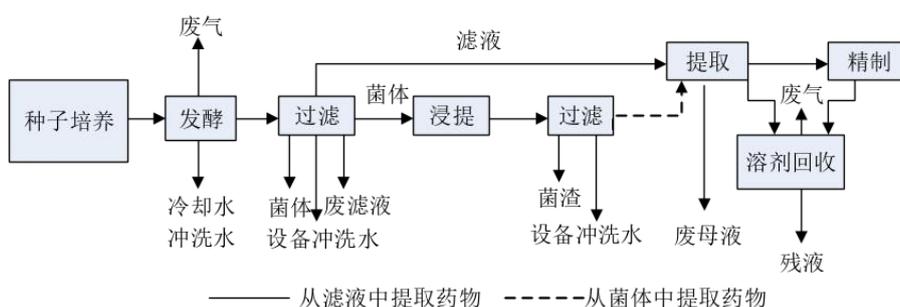


图 1 发酵类制药工艺流程及排污节点

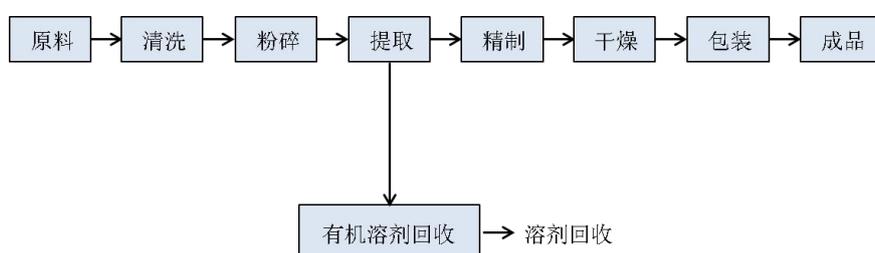


图 2 提取类制药工艺流程及排污节点

标准编制组对浙江省 12 家制药企业的甲醇排污情况进行调研，这些制药企业可分为四类：发酵制药、提取制药、生物工程制药和生物制药制剂。甲醇排放情况见表 1。从资料显示，这些企业的甲醇排放浓度一般在 $1 \text{ mg/m}^3 \sim 140 \text{ mg/m}^3$ 之间。

表 1 制药企业大气污染物排放情况

指标	甲醇/ (mg/m^3)	指标	甲醇/ (mg/m^3)
进气浓度范围	5.23~99	出气浓度范围	0.74~140
进气浓度中值	27.85	出气浓度中值	34.83
进气浓度平均	45.42	出气浓度平均	45.21

从浙江省主要生物制药产品有机溶剂使用调查资料来看，甲醇在丝裂霉素、奥利司他、万古霉素、盐酸柔红霉素、泰妙菌素、罗红霉素、米格列醇等药类生产过程中使用量较大，且进行了溶剂回收。

制药行业常见的废气处理工艺有两类：一类是破坏性方法，如燃烧法等，主要用于处理无回收价值或有一定毒性的气体；另一类是非破坏性的，即吸收法，吸附法、冷凝法，以及新发展的生物膜法、脉冲电晕法、臭氧分解法、等离子体分解法等。

杭州某企业提取车间提取过程产生的包含甲醇的有机废气经收集后，经过缓冲罐分离液体，采用两级盐水冷凝回收废气后，再通过活性炭吸附后排放。排气筒高度 20 m，具体工艺流程见图 3，处理设施出口的监测结果见表 2。



图 3 甲醇废气处理工艺流程图

表 2 废气中甲醇的监测结果

污染物	监测位置	监测项目	监测结果	标准值
甲醇	废气处理装置出口	标态废气量/ (m ³ /h)	327~348	/
		排放浓度/ (mg/m ³)	<1.04	190
		排放速率/ (kg/h)	1.20×10 ⁻⁴ ~3.62×10 ⁻⁴	5.1

2.1.3 甲醇的危害

甲醇的危害主要体现在以下几个方面：

(1) 对人体的危害

甲醇属于中等毒性，可吸入、食入、经皮吸收。其对神经系统有麻醉作用，可引起视神经及视网膜的损伤。人经口 5 mL~10 mL 会导致昏迷；人经口 15 mL，48 h 内产生视网膜炎，引起失明；人经口 30 mL~100 mL 会使中枢神经系统严重损害，呼吸衰弱，导致死亡。甲醇在人体新陈代谢中会氧化成比甲醇毒性更强的甲醛和甲酸（蚁酸），因此饮用含有甲醇的酒可引致失明、肝病、甚至死亡。甲醇对人体的神经系统和血液系统影响最大，它经消化道、呼吸道或皮肤摄入都会产生毒性反应，甲醇蒸气能损害人的呼吸道粘膜和视力^[6,7]。

(2) 对环境的危害

甲醇属于危险化学品。《化学品分类和危险性公示通则》（GB 13690-2009）^[8]将甲醇划为闪点易燃液体。《危险化学品安全管理条例》^[9]（国务院令第 344 号发布，第 591 号、第 645 号修订）、《化学危险物品安全管理条例实施细则》^[10]（化劳发〔1992〕677 号）、《工作场所安全使用化学品规定》^[11]（劳部发〔1996〕423 号）等法规针对甲醇的安全使用、生产、储存、运输、装卸等方面均作了相应规定。在大气环境中，甲醇是以蒸气状态存在，与空气混合能形成爆炸性混合物，遇热源和明火有燃烧爆炸的危险。

甲醇的大量生产和应用及其毒害作用，使之成为环境监测中一项重要指标。国内尚有许多生产和使用甲醇的企业由于工艺落后等原因，向空气环境排放较多的甲醇，造成严重污染，所以开展大气中甲醇含量的监测是一项很重要的工作。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

2.2.1 环境空气质量标准和污染物排放标准的需要

目前国内对空气中甲醇有浓度限值要求，具体列于表 3。从甲醇的排放限值来看，北京市地方标准《大气污染物综合排放标准》（DB11/501-2017）中，对于无组织排放的甲醇浓度限值为 0.5 mg/m³，是目前最为严格的要求。

表 3 国内相关生态环境标准和污染物排放标准汇总表

标准名称和标准号	执行时间	排放种类	排放限值/ (mg/m ³)
《大气污染物综合排放标准》 (GB 16297-1996) [12]	1997年1月 1日前	现有污染源	固定污染源的甲醇限值为 220
			无组织排放的甲醇限值为 15
	1997年1月 1日后	新污染源	固定污染源的甲醇限值为 190
			无组织排放的甲醇限值为 12
北京市《大气污染物综合排放标准》 (DB11/501-2017) [13]	2018年1月 1日前	污染源	甲醇限值为 80
		无组织排放	甲醇限值为 0.5
	2018年1月 1日后	污染源	甲醇限值为 50
		无组织排放	甲醇限值为 0.5
重庆市《大气污染物综合排放标准》 (DB50/418-2016) [14]	2016年2月 1日后	污染源	甲醇限值为 190
		无组织排放	甲醇限值为 12
上海市《大气污染物综合排放标准》 (DB31/933-2015) [15]	2017年1月 1日后	固定源废气	甲醇最高允许排放浓度为 50
		厂界大气污染物监控点	甲醇限值为 1.0
广东省《大气污染物综合排放标准》 (DB44/27-2001) [16]	2002年1月 1日后	无组织排放	甲醇限值为 15 (第一时段)
		无组织排放	甲醇限值为 12 (第二时段)
江苏省《大气污染物综合排放标准》 (DB32/4041-2021) [17]	2021年8月 1日后	有组织排放	甲醇最高允许排放浓度为 50
		单位边界大气污染物	甲醇监控浓度限值为 1.0

2.2.2 环境管理工作的需要

目前《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)、北京市地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB11/501-2017)及其他地方标准规定了甲醇的排放限值,然而环境空气中甲醇的测定并没有配套的分析方法,且现行废气中甲醇的测定标准《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》(HJ/T 33-1999) [18]不能满足北京市等地地方标准中对无组织排放甲醇的管控要求,制约了地方环境质量标准的管理与实施。因此,随着环境监测技术的进步,该标准的修订工作必将提上日程,以更好地为环境管理提供技术支撑。

2.2.3 现行甲醇分析方法的实施情况和存在的问题

现行标准《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》(HJ/T 33-1999)适用于固定污染源有组织排放和无组织排放中甲醇的测定,该方法原理是用注射器采集废气样品,经填充柱分离后用氢火焰离子化检测器进行测定。现行标准是在 1999 年颁布实施,随着技术的进步及环境标准的需要,现行标准已经无法满足目前环境管理及监测技术的需要,主要存在的问题有如下几个方面:

(1) 采样方法问题:用注射器采集固定污染源有组织排放和无组织排放的甲醇,并转移至铝箔复合薄膜气袋进行存放和运输。该方法不便于样品的长期保存,且未考虑排放源中水分对甲醇的溶解和吸收。

(2) 分析技术落后问题：现行标准中采用的是填充柱分离，而目前绝大多数气相色谱仪的配置为毛细柱。

(3) 方法检出限问题：现行标准中，当色谱的进样量为 1.0 mL 时，甲醇的方法检出限为 2 mg/m³，定量的测定下限为 8 mg/m³，与《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）规定的无组织排气中甲醇的浓度限值 15 mg/m³ 和 12 mg/m³ 相差不大，与《大气污染物综合排放标准》（DB11/501-2017）规定的 0.5 mg/m³ 的浓度限值相去甚远，现行环境标准方法难以支撑地方甲醇排放企业的监管。

(4) 质量保证和质量控制问题：现行标准没有质量保证和质量控制的要求，方法检出限的计算与《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求不一致。

(5) 适用范围问题：现行标准只适合固定污染源有组织排放和无组织中甲醇的监测，而环境空气中甲醇的监测没有相应标准方法。

2.3 相关法律法规要求

2014 年修订通过的《中华人民共和国环境保护法》（中华人民共和国主席令第九号）第三章第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护，建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”，第四章第四十二条规定“排放污染物的企业事业单位和其他生产经营者，应当采取措施，防治在生产建设或者其他活动中产生的废气、废水、废渣、医疗废物、粉尘、恶臭气体、放射性物质以及噪声、振动、光辐射、电磁辐射等对环境的污染和危害”。2015 年 8 月 29 日第十二届全国人民代表大会常务委员会第十六次会议第二次修订的《中华人民共和国大气污染防治法》第三章第二十三条规定“国务院生态环境监测主管部门负责制定大气环境质量和大气污染源的监测和评价规范，组织建设与管理全国大气环境质量和大气污染源监测网，组织开展大气环境质量和大气污染源监测，统一发布全国大气环境质量状况信息”。2018 年 3 月第十三届全国人民代表大会第一次会议通过的《中华人民共和国宪法修正案》第二十六条规定“国家保护和改善生活环境和生态环境，防治污染和其他公害”。因此，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》《中华人民共和国宪法修正案》，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，有必要开展环境空气和废气中甲醇测定的气相色谱法标准修订工作。

3 国内外甲醇相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

经查阅，国外涉及到关于甲醇标准分析方法^[19-28]的汇总见表 4 和表 5。表 4 中方法主要针对固定源、环境空气中甲醇的测定，表 5 主要适用于工业用原料、涂料、乙醇、气体中甲醇的测定。这些标准的前处理方法以直接进样和顶空进样为主，检测方法有分光光度法、红外光度法和气相色谱法，其中气相色谱法使用较多。

TO-15 方法使用特殊处理的采样罐采集样品并使用气相色谱-质谱法测定，其测定目标化合物比较多，包含甲醇，但由于甲醇质量数较小，属于极性较强的含氧 VOCs，测试准确

度不高。OSHA Method 19 采用 Anasorb 747 吸附管采集甲醇，二硫化碳解吸后用 GC-FID 进行检测，该方法存在吸附剂不普及和二硫化碳对环境不友好的问题。

EPA 308 推荐固定污染源中甲醇的测定采用气相色谱法，并推荐 1 μL 进样，不分流，色谱柱采用 DB-624 (30 m \times 0.53 mm \times 3.0 μm)，升温程序为初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 3 min，以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 70 $^{\circ}\text{C}$ ，以 70 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ ；气化室 200 $^{\circ}\text{C}$ ；载气 10 mL/min；与 HJ/T 33-1999 采用的甲醇测试条件较为接近。

表 5 方法主要针对工业用品中的甲醇检测，方法检出限较高，均不适用于环境空气和废气中甲醇的测试。

3.2 国内相关分析方法研究

国内涉及到甲醇测定的相关方法汇总见表 6，主要是水、环境空气和废气、居住区大气和工作场所空气中甲醇的测定分析。对这些方法进行归纳，可以分为三类：第一类是直接采样，进入 GC-FID 分析。第二类是通过吸附管或吸收液采样，然后水溶液或者热解吸后，进入 GC-FID 分析。第三类是水吸收采样，变色酸分光光度法分析。其中采样方法有气袋法、吸附管法和水吸收法，分析方法主要以气相色谱法为主。

标准编制组调研了近几年发布标准中关于挥发性有机物的采样，总结了环境空气和废气中部分气态污染物的采样方法，见表 7。

表 4 国外标准方法汇总表（针对固定源和环境空气中甲醇的测定）

适用范围	发表单位	方法号	采样与前处理	分析方法	检出限	存在的主要问题
固定源中的甲醇	美国环境保护署 EPA	Method 308 ^[19]	甲醇收集在水中，并吸附在硅胶上，200 mL/min~1000 mL/min 流量，采样>5 min。水中的甲醇直接进入 GC 将水馏分中的甲醇分离测试，硅胶上的部分用正丙醇水溶液提取，直接上机。	GC-FID	/	水直接进样对毛细柱有损；不适用于环境空气和无组织
环境空气中的甲醇	美国环境保护署 EPA	TO-15 ^[20]	不锈钢罐采样-三级冷阱浓缩	GC-MS	/	未对污染源做规定

表 5 国外标准方法汇总表（针对固定源和环境空气之外的甲醇）

适用范围	发表单位	方法号	分析方法	测定范围	检出限
工业用乙烯和丙烯中的甲醇	国际标准化组织	ISO 8174-1986 ^[21]	气相色谱法	/	1 mg/kg
工业用乙醇中的甲醇		ISO 1388-7-1981 ^[22]	光度法	0.01%~0.20%	0.01%（79 mg/L）
工业用乙醇中的甲醇		ISO 1388-8-1981 ^[23]	目测比色法	0.01%~0.15%	0.01%（79 mg/L）
丙烯浓缩物中的甲醇	美国材料与试验协会	ASTM D4864-1990（2005） ^[24]	气相色谱法	4 mg/kg~40 mg/kg	4 mg/kg
甲醛溶液中的甲醇		ASTM D2380-2011 ^[25]	/	0.1%~15%	0.1%
原油中的甲醇		ASTM D7059-2004 ^[26]	多维气相色谱	15mg/L~900 mg/L	15 mg/L
汽油中的甲醇		ASTM D5845-2011 ^[27]	红外光谱法	0.1%~6%	0.1%
丙三醇中的甲醇		ASTM D7716-2011 ^[28]	气相色谱法	0.02%~0.6%	0.02%

表 6 国内相关分析方法

适用范围	方法号	采样	前处理	分析方法	方法指标	存在的主要问题
废气中的甲醇	HJ/T 33-1999 ^[18]	针筒, 根据需要选择气袋	直接上机	GC-FID; 填充柱	检出限 2 mg/m ³ ; 定量测量范围 5 mg/m ³ ~10000 mg/m ³	采样方法不合适, 检出限偏高
环境空气和废气中甲醇	DB14/T 2014-2020 ^[31]	水吸收管, 0.5 L/min 采集 40 min~1 h	直接上机	变色酸分光光度法	当定容体积为 5 mL 时, 方法的检出限为 1.45 μg	需手工操作, 费时费力
环境空气中甲醇	空气和废气监测分析方法 (第四版) ^[32]	水吸收管, 150 mL/min 采集 2 h~3 h	直接上机	GC-FID; 填充柱	溶液中检出限 0.8 ng/2 μL; 采样体积 20 L, 样品溶液 5 mL, 最低检出浓度 0.1 mg/m ³	采样时间过长; 未对污染源排气监测方法做规定
居住区大气中的甲醇	GB/T 11738-1989 ^[29]	硅胶采样管, 200 mL/min 采集 25 min	水解吸	GC-FID; 填充柱; GDX-102	检出下限 0.002 μg; 测定范围 2000 mg/m ³ ~20000 mg/m ³	测定范围不合适
工作场所空气中的甲醇	GBZ/T 160.48-2007 ^[30]	硅胶采样管, 100 mL/min 采集 15 min	水解吸	GC-FID; 填充柱; GDX-102	检出限 2000 mg/m ³	检出限不能满足大气排放标准需要
水中甲醇	HJ 895-2017 ^[33]	玻璃瓶采样	直接上机	GC-FID; 毛细柱	当取样体积为 10 mL 时, 方法检出限为 0.2 mg/L, 测定下限为 0.8 mg/L	只适用于水中甲醇的测定
水中甲醇	DB14/T 2013-2020 ^[34]	玻璃瓶采样	直接上机	变色酸分光光度法	当检测光程为 20 mm, 方法检出限为 0.29 mg/L, 测定下限为 1.16 mg/L	只适用于水中甲醇的测定
水中甲醇	DB61/T 971-2015 ^[35]	玻璃瓶采样	直接上机	GC-FID; 毛细柱	顶空瓶为 22 mL, 取样体积 10 mL 时, 检出限为 0.14 mg/L, 测定下限为 0.56 mg/L; 直接进样, 进样体积为 1.0 μL, 检出限为 0.22 mg/L, 测定下限为 0.88 mg/L	只适用于水中甲醇的测定

表 7 国内近年发布的关于环境空气和废气中部分气态污染物采样的相关标准

标准名称	采样管	连接管	吸收管	吸收液体积	采样流量和时间	其它特殊要求
《固定污染源有组织排放废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》(HJ 548-2016) [36]	硬质玻璃或氟树脂材质, 应保持采样保温夹套温度为120℃	聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管	75 mL多孔玻板吸收管或大型气泡吸收管	50 mL	0.5 L/min ~1.0 L/min 1 h	采样枪与吸收瓶之间的连接管应尽可能短并检查系统的气密性和可靠性, 采用冰水浴, 采样后用少量水洗涤吸收瓶内壁
《固定污染源有组织排放废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法》(HJ 545-2017) [37]	无	无	100 mL棕色多孔玻板吸收管	20 mL	0.3 L/min 10 min~15 min	在流量计量和控制装置与和吸收瓶之间接一个缓冲瓶, 内置40 mL氢氧化钠标准滴定溶液, 并置于冰水浴中
《固定污染源有组织排放废气 氟化氢的测定 离子色谱法》(HJ 688-2019) [38]	恒温加热采样管末端加装滤膜, 加热温度120℃±5℃。采样管为聚四氟乙烯或钛合金材质, 内表面光滑	聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管, 应尽量短	聚四氟乙烯、聚乙烯或聚丙烯的75 mL气泡吸收管	50 mL	0.5~1.0 L/min的流量在1小时内以等时间间隔采样3个~4个样品或连续1小时采集样品	如果废气中水分含量较大, 氟氟化氢吸湿以雾滴形式存在时, 布点和采样应符合GB/T 16157和HJ/T 397中有关颗粒物采集方法的规定
《固定污染源有组织排放废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016) [39]	具有加热和保温作用	聚乙烯管	75 mL冲击式吸收管	50 mL	1 h	连接管尽可能短并检查系统的气密性和可靠性, 冰水浴
《固定污染源有组织排放废气 氯气的测定 碘量法》(HJ 547-2017) [40]	硬质玻璃或聚四氟乙烯材质。内径应大于6 mm, 并应附有可加热至120℃以上的保温夹套	聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管	125 mL多孔玻板吸收管	40 mL	0.5 L/min ~1.0 L/min 流量恒流采样20 min~30 min	当氯气浓度高、烟气含湿量在25%以上时, 须进行等速采样
《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(HJ 549-2016) [41]	采样管后接滤膜夹接吸收瓶	无	25 mL冲击式吸收管	10 mL	0.5 L/min~1.0 L/min 1 h	冰水浴
《环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法》(HJ 1219-2021) [42]	采样管为硬质玻璃或氟树脂材质, 应具备加热和	聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄	多孔玻板棕色吸收管(25 mL、	10 mL、 50 mL	0.5 L/min左右流量采集至少30 L	冷却装置

	保温功能, 采样管加热温度不低于120 °C	膜的硅橡胶管	75 mL)			
《环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》(HJ 1042-2019) [43]	采样管为硬质玻璃或氟树脂材质, 应具备加热和保温功能, 采样管加热温度不低于120 °C	无	气泡吸收管(25 mL、75 mL)	10 mL、50 mL	0.5 L/min~1.0 L/min 流量至少连续采样20 min	无
《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1388-2024) [44]	不锈钢、硬质玻璃或内衬聚四氟乙烯等材质, 应具备加热和保温功能, 加热温度>120 °C	聚四氟乙烯软管或硅橡胶管	10 mL大型气泡吸收管	10 mL	0~1.0 L/min 流量采样20 min	无

3.3 本标准与国内外相关标准和文献方法的联系与区别

本标准是对现行标准《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。在采样时主要以《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 16157-1996）^[45]、《大气污染物无组织排放监测技术导则》（HJ/T 55-2000）^[46]、《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2017）^[47]、《环境空气采样器技术要求及检测方法》（HJ/T 375-2017）^[48]和《环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）》（HJ 664-2013）^[49]为依据，参照 EPA 308、DB14/T 2014-2020 及《空气和废气监测分析方法（第四版）》，采用水吸收管采集，顶空直接进样。在分析方法、质量控制和质量保证等方面主要参考 HJ 895-2017、HJ 1219-2021 和 HJ 1042-2019 等方法。根据甲醇理化性质，通过多次反复实验确定样品采集、保存和分析方法。最终确定本次甲醇修订工作，采样方法采用水吸收管法，进样方法为顶空进样，用毛细柱替代填充柱，GC-FID 为分析方法。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）^[50]、《标准化工作导则》（GB/T 1.1-2020）^[51]、《标准编写规则第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）^[52]及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[53]的要求，参考国内外文献进行修订。本标准修订的基本原则如下：

- （1）本标准应满足环境空气和废气中甲醇监测的工作要求；
- （2）本标准能够满足环境空气和废气中甲醇监测任务的开展和实施；
- （3）本标准准确可靠，能满足各项方法指标的要求，能够有效去除干扰物质的影响；
- （4）本标准具有普遍适用性，易于推广使用，并具有一定的先进性。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准的制定工作将按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[53]的要求严格执行。首先对甲醇理化性质、来源和危害，国内外相关控制标准、国内外相关分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后将通过一系列实验建立完善样品采集方法和样品分析条件，考察化合物的干扰情况，完成方法性能指标研究、方法比对及质量保证和质量控制等内容，并进行方法比对和方法验证。本标准制修订的技术路线见图4。

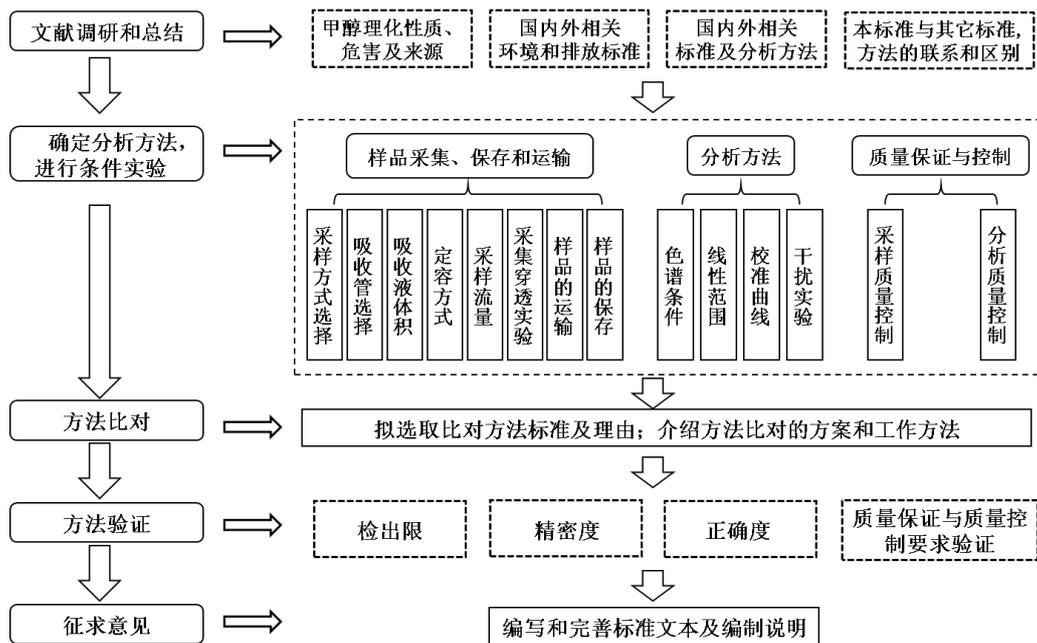


图 4 技术路线图

5 方法研究报告

标准编制组修订的主要内容及修订原因见表 8。

表 8 标准编制组修订的主要内容及修订原因

序号	项目	现行标准 HJ/T 33-1999 内容	修订后内容	修订原因
1	适用范围	适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的甲醇测定	适用于环境空气和废气中甲醇的测定	目前测定环境空气中的甲醇没有国家标准方法可参考，而本研究技术路线同样适用于环境空气，因此将应用范围扩展到环境空气
2	方法原理	载气携带含有甲醇（CH ₃ OH）的试样通过装有固定相的色谱柱，流出色谱柱的甲醇由氢火焰离子化检测器（FID）测定。以标准样品色谱峰的保留时间进行定性，以峰高（或峰面积）定量	环境空气和废气中的甲醇经水吸收后，置于顶空瓶中，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，在气液两相达到热力学动态平衡后，气相中的甲醇经气相色谱分离，用氢火焰离子化检测器进行检测，以保留时间定性，外标法定量	水吸收法采样\顶空\GC-FID 的方法原理适用范围更广，可以满足环境空气和废气样品类型
3	试剂和材料、仪器	使用甲醇标准气，根据需要用 100 mL 全玻璃注射器进行稀释配气； 玻璃注射器、贮气袋、填充柱	使用甲醇溶液，采用重量法配制；增加气泡吸收管和毛细柱；删除玻璃注射器、贮气袋、填充柱； 仪器增加顶空进样器	甲醇容易液化，相比于甲醇溶液，甲醇标气很不稳定，难以保存；气泡吸收管用于水吸收采样；随着技术的进步和仪器的升级，填充柱较少使用，大多被毛细柱替代；顶空进样器用于样品预处理和进样
4	样品采集	瞬时采样；用铝箔复合薄膜气袋存放	水吸收法等速采样	瞬时采样不利于采集低浓度样品中的甲醇，水吸收法为累计采样，增大了采样体积，更适合低浓度样品中甲醇的监测
5	样品保存	如不能及时分析，可于冰箱中 3~5 °C 保存，一星期内分析完毕	样品运回实验室后，4 °C 避光保存，可保存 5 d； 如将样品转移至顶空瓶中密封，4 °C 避光保存， 14 d 内完成分析测定	水吸收法采样后，样品中甲醇更易保存，如果用顶空瓶密封保存，可以保存 14 天
6	分析步骤	恒温进样和测试；取甲醇标准气用干净空气或高纯氮气稀释 3~5 个浓度的标准气	增加顶空进样条件，色谱条件改为梯度升温；校准曲线绘制修订为配制甲醇溶液标准系列	采用甲醇标准气配制标准系列，过程复杂且不准确
7	计算和结果表示	有校准曲线法和单点比较法	定量分析删除单点比较法，采用校准曲线法定量	HJ 168-2020 要求校准曲线一般要求至少 6 个校准点（包括零浓度）；调研也发现单点比较法适用性不广，一般不推荐

序号	项目	现行标准 HJ/T 33-1999 内容	修订后内容	修订原因
8	检出限	当色谱进样量为 1.0 mL 时, 方法检出限为 2 mg/m ³	当环境空气和无组织排放监控点空气采样体积为 20 L, 色谱进样量为 1.0 mL 时, 方法检出限为 0.05 mg/m ³ , 测定下限为 0.2 mg/m ³ ; 当固定污染源废气采样体积为 10 L, 色谱进样量为 1.0 mL 时, 方法检出限为 0.1 mg/m ³ , 测定下限为 0.4 mg/m ³	既满足《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996), 又满足《大气污染物综合排放标准》(DB11/501-2017) 规定的甲醇浓度限值要求 (目前最为严格的要求)。
9	精密度和正确度	5 个实验室分别验证 2 个浓度	6 家实验室分别验证三个浓度; 增加了环境空气中甲醇的验证	修订后的验证方案更符合 HJ 168-2020 的要求, 满足至少 6 家实验室对三种不同浓度的验证
10	质量控制和质量保证	无明确要求	明确空白试验、校准、空白加标和采样穿透的要求	增加了质量控制和质量保证的要求
11	干扰与消除	无干扰与消除部分	明确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	增加干扰与消除部分

5.1 方法研究的目标

本标准的目标是对现行标准《固定污染源有组织排放废气甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999）进行第一次修订。

修订后甲醇标准需适用于环境空气、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采样及测定，并具有一定的先进性。对于固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气，甲醇的检出限、测定范围、精密度和正确度应相当或者优于 HJ/T 33-1999。对于环境空气，甲醇的检出限、测定范围、精密度和正确度应相当或者优于《空气和废气监测分析方法（第四版）》第 595 页-甲醇气相色谱法（B）。修订后甲醇标准的检出限和测定下限应能满足《大气污染物综合排放标准》的限值要求，《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中对甲醇新污染源（1997 年 1 月 1 日后建设）有组织排放限值为 190 mg/m^3 和无组织排放限值为 12 mg/m^3 的要求；同时应满足地方监管实际需求，例如北京市地方标准《大气污染物综合排放标准》（DB11/501-2017）作为地方层面要求最严格的标准，对甲醇排放设置了更严格的限值：有组织排放限值为 50 mg/m^3 ，无组织排放限值为 0.5 mg/m^3 。

由于环境空气中甲醇的限值没有相应的排放标准要求，但为了满足未来可能的管理需求，将本标准的适用范围扩展至环境空气中甲醇的测定。相应的检出限、测定范围、精密度和正确度按照无组织排放监控点空气样品要求来处理。

5.2 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。

5.3 试剂和材料

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

5.3.1 吸收液：实验用水。

5.3.2 氯化钠（NaCl）：分析纯。

在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 2 h，除去可能吸附于表面的有机物，稍冷后转移至玻璃瓶中，于干燥器中保存。

5.3.3 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

5.3.4 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 10.0 mL 容量瓶中，置于分析天平上称量。小心滴入数滴甲醇增重至约 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 mg/L），置于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 避光密闭保存。也可购买市售有证标准溶液。

对配制好甲醇标准使用液进行保存时间实验：置于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 避光密闭保存，放置 1 d~30 d 时间后，取出恢复至室温，配制成浓度为 1000 mg/L 的甲醇中间液，上机进行测定，每次测

定 6 个平行样品，计算回收率。实验结果如表 9 所示。

表 9 甲醇标准使用液保存时间的研究

4 °C 保存时间/d	回收率/%						平均回收率/%	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
1	93	91	88	100	88	94	92	4.8
5	95	95	95	92	91	90	93	2.5
10	94	92	98	90	90	106	95	6.4
20	96	95	98	93	91	98	95	3.0
30	98	90	97	89	91	92	93	4.0

由表 9 结果可知，甲醇标准使用液在 4 °C 条件下保存 30 d 与保存 1 d 的测试平均回收率范围为 92%~95%，RSD 范围为 2.5%~6.4%。综合趋势线分析数据及市售甲醇标液的保存特性，在 4 °C 避光密闭保存条件下，采用实验用水配制的甲醇标准使用液可以稳定保存 180 天，满足实验室常规分析对标准溶液有效期的要求。

甲醇标准溶液也可直接购买有证标准溶液，参照标准证书进行保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

5.3.5 甲醇标准气体：浓度范围为 20~2000 mg/m³，以氮气为基底，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa。参考有证标准气体证书的相关说明保存。如需稀释时，用氮气来稀释成一定的浓度，临用现配。

5.3.6 氮气：纯度≥99.999%。

5.3.7 氢气：纯度≥99.999%。

5.3.8 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。

5.3.9 连接管：吸收法采集挥发性有机物常用的连接管主要有硅胶管、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。硅胶管，颜色多为白色或者透明，吸附性能高，热稳定性好，化学性质稳定，有较高的机械强度等。乳胶管，一般为淡黄色，具有弹性好，热稳定性好，化学性质稳定等特点。硅胶吸附管是 EPA 308 方法中采集甲醇的吸附管，考虑到硅胶对甲醇具有吸附作用，因此本标准不采用硅胶管作为连接管。乳胶管对甲醇的影响可忽略不计，因此本标准编制组选择乳胶管作为吸收管之间的连接管，且连接管应尽可能短。此外，参考 HJ/T 33-1999 方法中聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管作为连接管，结合本标准的适用性和兼容性要求，本标准明确乳胶管、聚四氟乙烯软管和内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管均可作为连接管使用。

5.3.10 无碱玻璃棉。

5.4 仪器和设备

5.4.1 空气采样器：具备流量控制功能，流量范围为 0.1 L/min~1.0 L/min，精度为 0.1 L/min，其他技术指标应符合 HJ 194 的规定。

根据《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ 194-2017）中引用文件《环境空气采样器技术要求及检测方法》（HJ/T 375-2007）4.2.3 中内容要求“转子流量计（或其他瞬时流量显示仪表），使用交、直流两用电源的采样器，测量范围为 0.1 L/min~1.0 L/min”，目前国内主流空气采样器设备均可满足上述流量测量范围。

5.4.2 烟气采样器：采样流量范围 0.1 L/min~1.0 L/min，采样管为不锈钢、硬质玻璃或氟树脂材质，应具备加热和保温功能，采样管加热温度不低于 120 °C。其他性能和技术指标应符合 HJ/T 397 的规定。

根据《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）中引用文件《烟气采样器技术条件》（HJ/T 47-1999）4.5 中内容要求“转子流量计用于控制采气流量，流量范围为 0~1.5 L/min”，同时结合近几年发布的使用吸收液进行采样的环境监测方法作为参考，如《环境空气和废气三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》（HJ 1042-2019）中烟气采样器流量范围为 0.1 L/min~2.0 L/min；《固定污染源有组织排放废气 溴化氢的测定 离子色谱法》（HJ 1040-2019）中烟气采样器流量范围为 0.1 L/min~1.0 L/min；《环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法》（HJ 1219-2021）中烟气采样器流量范围为 0.1 L/min~1.0 L/min。综上所述，烟气采样器采样流量范围在 0.1 L/min~1.0 L/min 可以满足本标准采样要求，目前国内主流烟气采样器设备均可满足此流量测量范围。

5.4.3 采样冷却装置：冰水浴或其它等效冷却装置。

5.4.4 气泡吸收管：25 mL 带刻度吸收管。

5.4.5 气相色谱仪：具有氢火焰离子化检测器（FID）和分流/不分流进样口，可程序升温。

5.4.6 顶空进样器：温度控制精度为±1 °C。

5.4.7 色谱柱：

参照《水质 甲醇和丙酮的测定 顶空/气相色谱法》（HJ 895-2017）采用：

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

5.4.8 顶空瓶：22 mL，玻璃材质，带密封垫（聚四氟乙烯/硅橡胶或聚四氟乙烯/丁基橡胶材料）和密封盖（螺旋盖或一次性压盖）。

5.4.9 分析天平：感量为 0.1 mg。

5.4.10 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品采集方法的比较和研究

5.5.1.1 玻璃注射器、吸附管和水吸收法的比较

现行标准 HJ/T 33-1999 用玻璃注射器采集甲醇，根据需要将甲醇样品充入储气袋存放和运输，该方法的检出限为 2 mg/m³，无法满足《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）规定的无组织排放中甲醇的浓度限值 0.5 mg/m³，同时考虑到甲醇常温下是液体，易溶于水，很容易受到环境温度和湿度的影响，因此标准编制组不考虑用玻璃注射器和气袋采集甲醇样品。美国 EPA 308 方法中选择了水吸收管和硅胶吸附管串联采集甲醇，《空气和废气监测分

析方法（第四版）》采样方法为两个水吸收管串联，因此标准编制组分别考察了吸收管和吸附管对甲醇采集的效果。

标准编制组对酸性硅胶吸附管、中性硅胶吸附管、水吸收管采集甲醇的效果进行了考察，实验方法为分别在酸性硅胶吸附管、中性硅胶吸附管和水吸收管前端加入 100 μL 甲醇标准使用液（5.3.4），静置平衡 30 min。参照美国 EPA 308 设置的采样方法，用空气采样器（5.4.1）以 0.2 L/min 流量采样 30 min。其中酸性和中性硅胶吸附管用实验用水解吸 30 min，然后用气相色谱分析；水吸收管采集的样品用顶空/气相色谱分析。每个样品进样 2 次取平均值，实验结果见表 10。

表 10 水吸收管和不同填料的吸附管对甲醇的采集比较

吸收方式	酸性硅胶吸附管	中性硅胶吸附管	水吸收管
回收率/%	78.5	104	99.5

实验结果表明，中性硅胶吸附管和水吸收管采集甲醇的回收率分别为 104%和 99.5%，高于酸性硅胶吸附管的甲醇回收率，说明中性硅胶吸附管和水吸收管采集甲醇的效果较好。

5.5.1.2 串联采样方式的选择

（1）水吸收管和中性硅胶吸附管串联采样

参照 EPA 308 中甲醇的采样方法，用一支气泡吸收管和一支硅胶吸附管先后串联采集甲醇，其中吸收管内装 10 mL 吸收液，置于冰水浴中，硅胶管为两段式中性硅胶吸附管（两段分别填 520 mg 和 260 mg 中性硅胶），在第一支气泡吸收管前端分别加入低、中、高三个浓度的甲醇溶液。采样流量 0.2 L/min，采样时间 50 min，实验结果见表 11。

表 11 一支吸收管和一支中性硅胶吸附管串联采样

分组	源浓度/ (mg/m^3)	第一支吸收管测定结果/ (mg/L)	第二支吸附管测定结果/ (mg/L)	第一支回收率/%	第二支回收率/%	串联回收率/%
1	20.7	18.3	1.2	88.4	5.8	94.2
2	263	227	22.1	86.3	8.4	94.7
3	2566	2393	188	93.3	7.3	101

如上结果分析，先后串联一支气泡吸收管和一支中性硅胶吸附管，在采集低、中、高浓度样品时，第一支气泡吸收管的回收率在 86.3%~93.3%之间，第二支硅胶吸附管的回收率在 5.8%~8.4%之间，串联回收率为 94.2%~101%。

综上所述，标准编制组验证了 EPA 308 的采样方法，可以看出一支气泡吸收管和一支硅胶吸附管串联采样可以满足采样要求。

（2）两支水吸收管串联采样

参照《空气和废气监测分析方法（第四版）》中甲醇的采样方法，用两支气泡吸收管串联采集甲醇，吸收管内装 10 mL 水，置于冰水浴中，模拟时将甲醇溶液加入第一支气泡吸收管前端，分别选择低、中、高三个浓度用 0.2 L/min 流量采集 50 min，实验结果见表 12。

表 12 两支吸收管串联采样

分组	源浓度/ (mg/m ³)	第一支吸收管测 定结果/ (mg/L)	第二支吸收管 测定结果/ (mg/L)	第一支回收 率/%	第二支回收 率/%	串联回收率 /%
1	6.8	5.7	0.5	83.8	7.4	91.2
2	355	315	23.8	88.7	6.7	95.4
3	2503	2235	221	89.3	8.8	98.1

如上结果分析，串联两支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管，在采集低、中、高浓度样品时，第一支气泡吸收管的回收率在 83.8%~89.3%之间，第二支气泡吸收管的回收率在 6.7%~8.8%之间，串联回收率为 91.2%~98.1%。

综上所述，标准编制组验证了《空气和废气监测分析方法（第四版）》中甲醇的采样方法，可以看出两支气泡吸收管串联采样可以满足低、中、高浓度样品中甲醇的采集。

标准编制组调研了近年来发布的标准中关于固定污染源有组织排放废气中气态污染物的采样方法，并结合各省市环境监测部门的实际工作经验得出，对于甲醇的采集，各省市环境监测部门主要采用水吸收方法，如 DB 14/T 2014-2020^[33]，未见用硅胶吸附管采集甲醇的应用案例，且硅胶吸附管采样主要有以下不足：一是相比水吸收法成本高；二是采样前吸附管要进行空白检查和预处理，增加采样前步骤；三是实验分析时需要进行解吸，增加分析步骤；四是吸附管采样不适合顶空进样模式。

综上所述，标准编制组采取串联水吸收管的方法进行环境空气和废气中甲醇的采集。

5.5.1.3 定容方式的选择

标准编制组对样品定容方式进行了考察，考虑了在吸收管中定容后全部转移和比色管定容两种方式，实验结果无差异，但比色管定容增加一次转移操作，所以标准编制组采用吸收管上的 10 mL 刻度线定容后全部转移到已经装好氯化钠的 22 mL 顶空瓶中，上机待测。

5.5.2 样品的采集

本方法需要采集环境空气和废气中的甲醇，因此样品采集实验分为固定污染源有组织排放废气，环境空气和无组织排放监控点空气两部分进行。

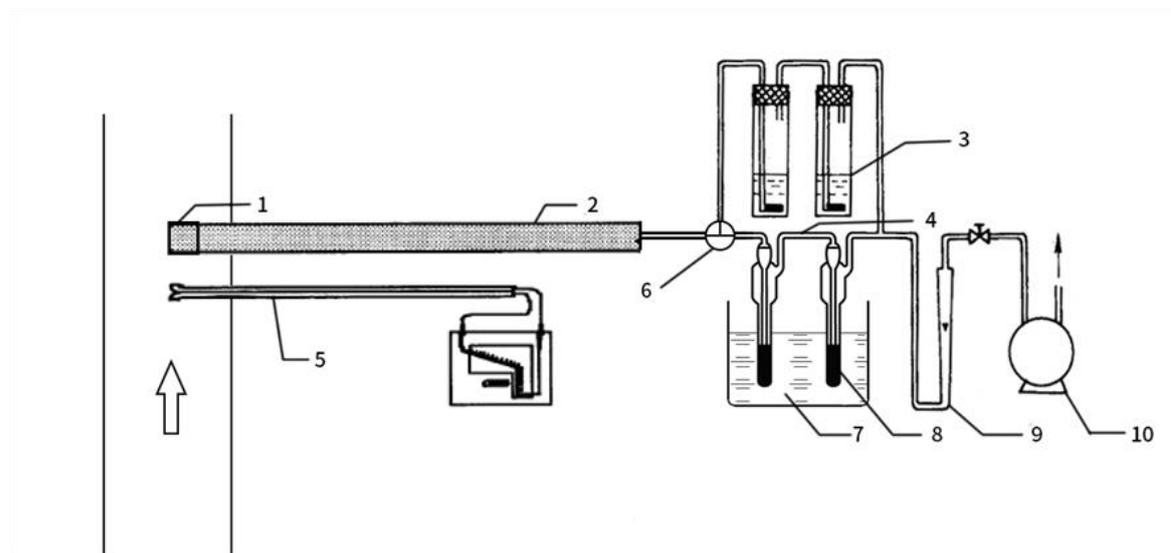
(1) 固定污染源有组织排放废气

固定污染源有组织排放废气采样按 GB/T 16157^[45]和 HJ/T 397^[54]中的有关规定执行，采样装置见图 5。烟气采样器(5.4.2)应在使用前进行气密性检查和流量校准。烟气采样器(5.4.2)串联两支内装 10.0 mL 吸收液的气泡吸收管(5.4.4)，连接管应尽可能短，各连接处用封口膜密封，以 0.5 L/min~1.0 L/min 流量采样，采样体积不少于 10 L。在采样过程中，应保持采样管保温夹套温度为 120 °C，以避免水汽在进入吸收管之前凝结，同时使用冷却装置(5.4.3)冷却气泡吸收管。

采样时记录采样流量、时间、温度、气压等，采样结束后密封吸收管出口，避光运回实验室。

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 氯化钠于顶空瓶中，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 5.5.2 相同步骤定容，待测。



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 5 固定污染源有组织排放废气采样装置示意图

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气

环境空气和无组织排放监控点空气采样按 HJ 194^[47]和 HJ/T 55^[46]中的有关规定执行。空气采样器（5.4.1）应在使用前进行气密性检查和流量校准。在空气采样器上连接两支内装 10.0 mL 吸收液（5.3.1）的 25 mL 气泡吸收管，用连接管串联，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。在采样过程中，应使用冷却装置（5.4.3）冷却气泡吸收管。

采样时记录采样流量、时间、温度、气压等，采样结束后密封吸收管出口，避光运回实验室。

5.5.2.1 吸收管类型的确定

《空气和废气监测分析方法（第四版）》^[32]对于溶液吸收法采集气态污染物的吸收管作了详细的介绍。常见的吸收管可以分为气泡吸收管、冲击式吸收管和多孔玻板吸收管等。各种吸收管的原理，优缺点及常用来采集的气体见表 13。

表 13 不同种类吸收管的特点及适宜采集的气体

吸收管类型	原理	特点	适宜采集的气体
气泡吸收管	让气体样品以很快的速度冲击到盛有吸收液的瓶底部，使雾状气溶胶颗粒因惯性作用被冲撞到瓶底部，再被瓶中吸收液阻留	不适宜用于采集水溶性小的气态污染物，因为气体分子的惯性很小，在快速抽气的情况下，容易随空气一起跑掉。只有在吸收液中溶解度很大或者与吸收液反应速度很快的气体分子，才能被吸收完全。	氯化氢
冲击式吸收管			氯化氢、氨、硫酸雾和氟化氢
多孔玻板吸收管	让气体样品通过多孔玻板，使其分散成极细的小气泡进入吸收液中，被吸收液吸收	不仅对气态和蒸汽态污染物的吸收效率较高，而且对与其共存的气溶胶也有很高的采样效率	氨、酰胺类化合物、气态总磷、氯气和氟化氢

(1) 固定污染源有组织排放废气采样吸收管类型的确定

选用浓度为 2000 mg/m³ 的甲醇标准气体作为模拟源，分别串联两支气泡吸收管、两支多孔玻板吸收管和两支冲击式吸收管，吸收管内均放置 10 mL 吸收液，置于冰水浴中，以 0.5 L/min 的流量采集 20 min，计算三种吸收管的相对采样效率和回收率，见表 14。

表 14 不同种类吸收管的回收率实验（固定污染源有组织排放废气）

吸收管类型	第一支吸收管测定结果/ (mg/L)	第二支吸收管测定结果/ (mg/L)	相对采样效率/%	回收率/%
气泡吸收管	1796	86.7	95.4	94.1
多孔玻板吸收管	1735	59.6	96.7	89.7
冲击式吸收管	1679	86.0	95.1	88.3

注：相对采样效率=第一支吸收管测定结果/两支吸收管测定结果之和。

从表 14 可以看出，气泡吸收管、多孔玻板吸收管和冲击式吸收管的相对采样效率均大于 90%，回收率分别为 94.1%、89.7%和 88.3%，多孔玻板吸收管和冲击式吸收管回收率较低。因此标准编制组选择气泡吸收管用于固定污染源有组织排放废气中甲醇的采集。

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气采样吸收管类型的确定

选用浓度为 100 mg/m³ 的甲醇标准气体作为模拟源，分别串联两支气泡吸收管、两支多孔玻板吸收管和两支冲击式吸收管，每支吸收管内均放置 10 mL 吸收液，置于冰水浴中，以 0.4 L/min 的流量采集 50 min，计算三种吸收管的相对采样效率和回收率。

表 15 不同种类吸收管的回收率实验（环境空气和无组织排放监控点空气）

类型	第一支吸收管测定结果/ (mg/L)	第二支吸收管测定结果/ (mg/L)	相对采样效率/%	回收率/%
气泡吸收管	165	13.2	92.6	89.1
多孔玻板吸收管	163	10.8	93.8	86.9
冲击式吸收管	141	8.6	94.3	74.8

注：相对采样效率=第一支吸收管测定结果/两支吸收管测定结果之和。

从表 15 可以看出，可以看出，气泡吸收管、多孔玻板式吸收管和冲击式吸收管的相对

采样效率分别为 92.6%、93.8%和 94.3%，回收率分别为 89.1%、86.9%和 74.8%。多孔玻板吸收管和冲击式吸收管回收率较低，因此标准编制组选择气泡吸收管用于环境空气和无组织排放监控点空气中甲醇的采集。

5.5.2.2 采集样品吸收液体积的确定

(1) 固定污染源有组织排放废气采样吸收液体积的确定

选用浓度为 1000 mg/m³ 的甲醇标准气体作为模拟源，分别用内装 10 mL、25 mL 和 50 mL 吸收液的两支气泡吸收管进行采样，整个装置放于冰水中，以 0.5 L/min 的流量采集 20 min，计算不同体积吸收液的相对采样效率和回收率。

表 16 不同体积吸收液的回收率实验（固定污染源有组织排放废气）

吸收液体积	分组	第一支测定结果/ (mg/L)	第二支测定结果/ (mg/L)	相对采样效率 /%	回收率/%
10 mL	1	893	57.8	94.6	94.9
	2	901	45.5		
25 mL	1	850	53.8	92.8	91.9
	2	855	79.7		
50 mL	1	906	72.2	92.6	97.2
	2	896	70.9		

从表 16 可以看出，10 mL 吸收液可以满足高浓度甲醇的采集，同时 10 mL 的吸收液样品在上机测试前可以全部转移至顶空瓶中，与制作校准曲线的溶液体积相同，方便操作。因此标准编制组选择 10 mL 吸收液来吸收固定污染源有组织排放废气样品中甲醇。

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气采样吸收液体积的确定

选用浓度为 100 mg/m³ 的甲醇标准气体作为模拟源，分别用内装 10 mL、25 mL 和 50 mL 吸收液的两支气泡吸收管进行采样，整个装置放于冰水中，以 0.5 L/min 的流量采集 20 min，计算不同体积吸收液的相对采样效率和回收率。

表 17 不同体积吸收液的回收率实验（环境空气和无组织排放监控点空气）

吸收液体积	分组	第一支测定结果/ (mg/L)	第二支测定结果/ (mg/L)	相对采样效率 /%	回收率/%
10 mL	1	177	7.2	95.9	92.2
	2	177	7.8		
25 mL	1	179	2.4	97.5	90.6
	2	174	6.8		
50 mL	1	172	7.8	96.4	90.0
	2	175	5.2		

从表 17 可以看出，10 mL 吸收液可以满足高浓度甲醇的采集，同时 10 mL 的吸收液样

品在上机测试前可以全部转移至顶空瓶中，与制作校准曲线的溶液体积相同，方便操作。因此标准编制组选择 10 mL 吸收液来吸收环境空气和无组织排放监控点空气样品中甲醇。

5.5.2.3 采样流量的确定

(1) 固定污染源有组织排放废气采样流量的确定

选用浓度为 1000 mg/m³ 的甲醇标准气体作为模拟源，用内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管进行采样，置于冰水浴中，分别选择 0.5 L/min、0.8 L/min 和 1.0 L/min 的采样流量，采气体积为 10 L，计算不同采样流量的相对采样效率和回收率。

表 18 采样流量的选择（固定污染源有组织排放废气）

采样组	采样流量/ (L/min)	第一支吸收管测定结 果/ (mg/L)	第二支吸收管测定结 果/ (mg/L)	相对采样 效率/%	回收率/%
1	0.5	893	57.8	93.9	95.1
2	0.8	886	59.0	93.8	94.5
3	1.0	858	66.0	92.9	92.4

从表 18 可以看出，在 0.5 L/min~1.0 L/min 的采样流量范围内，甲醇采样效率和回收率均在 90%以上，因此在实际监测环境条件下，流量设定在 0.5 L/min~1.0 L/min 即可。

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气采样流量的确定

选用浓度为 100 mg/m³ 的甲醇标准气体作为模拟源样品，用内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管进行采样，置于冰水浴中，分别选择 0.2 L/min、0.4 L/min、0.5 L/min、0.8 L/min 和 1.0 L/min 的采样流量，采气体积为 20 L，计算不同采样流量的相对采样效率和回收率。

表 19 采样流量的选择（环境空气和无组织排放监控点空气）

采样组	采样流量/ (L/min)	第一支吸收管测定 结果/ (mg/L)	第二支吸收管测定 结果/ (mg/L)	相对采样效率 /%	回收率/%
1	0.2	166	15.6	91.4	90.8
2	0.4	167	14.6	92.0	90.8
3	0.5	174	17.8	90.7	95.9
4	0.8	170	18.2	90.3	94.1
5	1.0	167	20.4	89.1	93.7

从表 19 可以看出，在 0.2 L/min~1.0 L/min 的采样流量范围内，甲醇采样效率和回收率均在 89%以上，满足实验要求。相比而言，采样流量为 0.5 L/min~1.0 L/min 时，甲醇回收率更高，因此在实际监测环境条件下，采样流量建议设定在 0.5 L/min~1.0 L/min。

5.5.2.4 样品采集穿透实验

标准编制组选取标准气体样品和吸收管前端加入甲醇液体的方式分别进行样品采集穿透实验。

(一) 标准气体样品穿透实验

(1) 固定污染源有组织排放废气样品采集穿透实验

串联三支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管，置于冰水浴中，选用浓度为 1000 mg/m³ 的甲醇标准气体，用 0.5 L/min 的采样流量采集 20 min，共进行两组实验，实验结果见表 20。

表 20 固定污染源有组织排放废气样品穿透实验

采样组	甲醇源浓度 (mg/m ³)	第一支吸收管 测定结果/ (mg/L)	第一支回收 率/(%)	第二支吸收管 测定结果/ (mg/L)	第二支回收 率/%	第三支吸收管 测定结果/ (mg/L)	第三支回收率 /%
1	1000	893	89.3	57.8	5.8	0.0	0
2	1000	901	90.1	45.5	4.6	2.2	0.2

从表 20 可以看出，第三支吸收管中甲醇的回收率均小于 1%，且前两支吸收管的回收率之和大于 90%，第二支吸收管中甲醇的含量是总量的 5%~6%，均小于 15%，表明第二支吸收管未发生穿透。因此，串联两支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管即可满足固定污染源有组织排放废气样品中甲醇的采集。

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气样品采集穿透实验

串联三支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管，置于冰水浴中，选用浓度为 100 mg/m³ 的甲醇标准气体，以 0.4 L/min 的流量采集 50 min，进行两次平行实验，实验结果见表 21。

表 21 环境空气和无组织排放监控点空气样品穿透实验

采样组	甲醇源浓度 (mg/m ³)	第一支吸收管 测定结果/ (mg/L)	第一支回收 率/%	第二支吸收管 测定结果/ (mg/L)	第二支回收 率/%	第三支吸收管 测定结果/ (mg/L)	第三支回收率 /%
1	100	166	83.2	15.8	7.9	0.0	0
2	100	172	86.0	14.6	7.3	0.0	0

从表 21 可以看出，第三支吸收管中甲醇的回收率均小于 1%，且前两支吸收管的回收率之和大于 90%，第二支吸收管中甲醇的含量是总量的 8%~9%，均小于 15%，表明第二支吸收管未发生穿透。因此，串联两支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管即可满足环境空气和无组织排放监控点空气样品中甲醇的采集。

(二) 吸收管前端加入甲醇液体穿透实验

(1) 固定污染源有组织排放废气采集穿透实验

标准编制组将甲醇溶液加入第一支吸收管前端模拟发生源，加入甲醇绝对量分别为 7.9 μg、474 μg、3160 μg，然后串联三支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管采集甲醇，用 0.5 L/min 的采样流量采集 20 min，进行实验，实验结果见表 22。

表 22 固定污染源有组织排放废气样品穿透实验

采样组	源浓度/ (mg/m ³)	第一支吸 收管测定 结果/ (mg/L)	第一支回 收率/%	第二支吸 收管测定 结果/ (mg/L)	第二支回 收率/%	第三支吸 收管测定 结果/ (mg/L)	第三支回 收率/%
1	0.79	0.66	83.5	0.08	10.1	0	0
2	47.4	39.8	84.0	4.1	8.6	0.3	0.6
3	316	277	87.7	20.7	6.6	1.8	0.6

从表 22 可以看出：第三支吸收管中甲醇回收率均小于 1%，且前两支吸收管的回收率之和大于 90%，第二支吸收管中甲醇的含量是总量的 7%~11%，均小于 15%，表明第二支吸收管未发生穿透。因此，串联两支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管即可满足固定污染源有组织排放废气样品中甲醇的采集。

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气采集穿透实验

标准编制组将甲醇溶液加入第一支吸收管前端模拟发生源，加入甲醇绝对量分别为 15.8 μg、474 μg、2380 μg，然后串联三支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管采集甲醇，用 0.4 L/min 的采样流量采集 50 min，进行实验，实验结果见表 23。

表 23 环境空气和无组织排放监控点空气样品穿透实验

采样组	源浓度/ (mg/m ³)	第一支吸 收管测定 结果/ (mg/L)	第一支回 收率/%	第二支吸 收管测定 结果/ (mg/L)	第二支回 收率/%	第三支吸 收管测定 结果/ (mg/L)	第三支回 收率/%
1	0.79	1.3	82.3	0.14	8.9	0	0
2	23.7	43.4	91.6	2.2	4.6	0.4	0.8
3	119	199	83.8	14.2	6.0	0.6	0.3

从表 23 可以看出：第三支吸收管中甲醇回收率均小于 1%，且前两支吸收管的回收率之和大于 90%，第二支吸收管中甲醇的含量是总量的 5%~10%，均小于 15%，表明第二支吸收管未发生穿透。因此，串联两支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管即可满足环境空气和无组织排放监控点空气样品中甲醇的采集。

经调研，表 24 总结了已发布标准对采样穿透的要求，这些标准中确认采样是否穿透时均使用了第二支吸收管或者第 2 段吸附管，要求第二支管的目标物的吸收量在 10%~25%之间，否则认为发生穿透。针对环境空气和废气中甲醇，标准编制组利用标准气体样品和吸收管前端加入甲醇液体的方式进行了样品采集穿透实验，两种结果均表明，第二支管对甲醇的回收率不超过两支之和的 15%。因此，标准编制组要求，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，应调整采气时间，重新采样。

表 24 部分已发布标准对采样穿透的要求

标准名称	采样穿透的要求
环境空气 苯系物的测定活性炭吸附/二硫化碳解析气相色谱法 (HJ 584-2010)	活性炭吸附管的吸附效率应在 80%以上, 即 B 段活性炭所收集的组分应小于 A 段的 25%
环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法 (HJ 738-2015)	如果采样管后段中待测物的量大于等于前段待测物的量的 10%, 表明有穿透
环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空气相色谱法 (HJ 1042-2019)	第二支吸收瓶中三甲胺含量应小于三甲胺样品总量的 10%
环境空气和废气 6 种丙烯酸酯类化合物的测定 气相色谱法 (HJ 1317-2023)	如果指示段检出目标化合物含量大于采样段的 25%, 则认为活性炭采样管发生穿透, 应重新采集样品
环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法 (HJ 583-2010)	每批样品至少采集一个第二采样管, 第二采样管应串联在样品采样管后, 其目标化合物检出量应小于样品采样管中目标化合物检出量的 20%
环境空气 6 种挥发性羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法 (HJ 1220-2021)	采样管 B 段目标物浓度应小于 A 段目标物浓度的 10%
固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附-气相色谱质谱法 (HJ 734-2014)	串联两支吸附管采样, 若后边一支吸附管的分析结果超过前后两支和的 10%, 则认为已经发生采样穿透
固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法 (HJ 1079-2019)	如果 GDX-103 吸附采样管或活性炭吸附采样管中 B 段待测物的量大于等于 A 段待测物量的 25%, 表明吸附剂穿透
固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法 (HJ 544-2016)	第二支吸收瓶中硫酸根浓度应小于样品总量的 10%
环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法 (HJ 549-2016)	第二支吸收瓶所收集的组分应小于第一支吸收瓶的 25%
环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法 (HJ 683-2014)	所采集样品中醛酮含量 (以甲醛计) 的上限应小于采样管 DNPH 含量的 75%
环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法 (HJ 638-2012)	每批样品应至少做一次穿透实验, 前管吸附效率应大于等于 80%
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 917-2017)	当汞浓度 >1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 吸附管的穿透率 $B \leq 10\%$; 当汞浓度 $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 吸附管的穿透率 $B \leq 20\%$ 。
固定污染源废气 三甲胺的测定 抑制型离子色谱法 (HJ 1041-2019)	第二支吸收瓶中三甲胺含量应小于三甲胺样品总量的 10%

5.5.2.5 冰水浴使用温度实验

为了研究吸收液温度对甲醇采样效率和回收率的影响, 标准编制组选用浓度为 200 mg/m^3 的甲醇标准气体作为模拟源, 串联两支内装 10.0 mL 吸收液的 25 mL 气泡吸收管, 放在冰水浴或其他等效冷却装置中, 控制吸收液的温度分别为 10 $^{\circ}\text{C}$ 、15 $^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 和 45 $^{\circ}\text{C}$, 用 1.0 L/min 的流量采集 20 min, 采样体积约 20 L, 顶空进样 1 mL。最后计算回收率和采样效率。从图 6 可以看出, 从回收率来看, 当吸收液温度高于 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 甲醇回收率开始低于 90%, 吸收液温度为 45 $^{\circ}\text{C}$ 时, 甲醇回收率只有 74%; 从

采样效率来看,当吸收液温度高于 20 °C 时,甲醇采样效率开始低于 90%,吸收液温度为 45 °C 时,甲醇采样效率为 71%。综合考虑,为了保证甲醇回收率和采样效率同时达到 90%,需要将吸收装置放在冰水浴或其他等效冷却装置中进行采样,使吸收液的温度低于 20 °C。

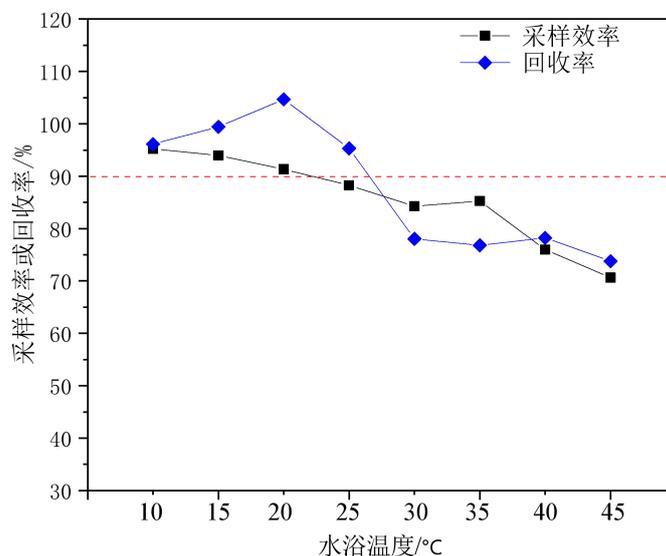


图 6 不同水浴温度下的甲醇回收率和采样效率

5.5.3 样品的运输和保存

(1) 实际样品运输和保存的调研

标准编制组调研了已发布关于甲醇样品的相关标准的运输和保存条件,并对其进行汇总,汇总结果见表 25。

表 25 样品的运输和保存条件参考表

分析项目	运输和保存方式	保存时间	出处
甲醇和丙酮	冷藏箱中于 4 °C 以下冷藏运输。4 °C 以下冷藏、避光和密封保存	14 d	《水质 甲醇和丙酮的测定 顶空/气相色谱法》(HJ 895-2017)
酰胺类化合物	冷藏箱内运输。样品于 4 °C 以下冷藏、避光和密封保存	5 d	《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法》(HJ 801-2016)
三甲胺	4 °C 以下密封冷藏保存	7 d	《环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》(HJ 1042-2019)
氯化氢	4 °C 以下冷藏保存	连接管密封吸收瓶, 48 h 内完成分析, 样品转移至聚乙烯瓶中, 可保存 7 d	《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(HJ 549-2016)

分析项目	运输和保存方式	保存时间	出处
氯苯类化合物	4℃以下冷藏保存	7 d	《固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 1079-2019)
氟化氢	室温保存	连接管密封吸收瓶, 24 h 内完成分析, 样品转移至聚乙烯瓶中, 可保存 14 d	《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法》(HJ 688-2019)
溴化氢	4℃以下冷藏、避光和密封保存	连接管密封吸收瓶, 24 h 内完成分析, 样品转移至聚乙烯瓶中, 可保存 14 d	《固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法》(HJ 1040-2019)
氯化氢	4℃以下冷藏、密封保存	48 h 内完成分析	《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》(HJ 548-2016)

(2) 实际样品运输和保存

考虑到实际样品运输和保存的环境条件较为复杂, 标准编制组采集了北京某石化公司实际固定污染源有组织排放废气样品和无组织排放监控点空气样品, 对实际样品的运输和保存条件进行了实验。为了考察运输过程中温度对样品的影响, 在用连接管封闭吸收管的进气口和出气口后, 将实验组样品直立置于冷藏箱内运输, 对照组样品为常温运输。当车程为 2 h 时, 常温运输和冷藏运输的测试结果差别不大。

样品运回实验室后, 进行实际样品的保存实验, 分为直接保存和转移至顶空瓶中保存两种情况进行探究。

第一种情况: 采集平行样品, 将气泡吸收管的进气端和出气端密封后, 于常温和 4℃ 密闭避光保存, 第 6 日取出, 恢复常温后上机测试, 计算回收率。结果见表 26。

第二种情况: 采集平行样品, 将样品转移至顶空瓶中压紧瓶盖, 于 4℃ 密闭避光保存, 第 10 和 15 日取出, 恢复常温后上机测试, 计算回收率。结果见表 26。

表 26 实际样品保存条件实验

样品浓度/ (mg/m ³)	保存条件	保存时间/d	样品浓度/ (mg/m ³)	回收率/%
10.7	常温	5	8.64	80.7
10.7	4℃密闭避光保存	5	9.65	90.2
1.03	转移至顶空瓶中, 4℃密闭避光保存	9	1.01	98.0
1.03	转移至顶空瓶中, 4℃密闭避光保存	14	1.00	97.0

由表 26 可见, 当样品采集运回实验室后, 在常温避光保存 5 d 后测试, 回收率为 80.7%, 说明常温保存时样品中甲醇会损失, 将采集后的样品放入 4℃ 密闭避光保存 5 d, 回收率为 90.2%。当样品采集后转移至顶空瓶 4℃ 密闭避光保存 14 d 后测试, 回收率为 97%, 回收率良好。

(3) 加标样品转移至顶空瓶中密闭保存时间研究

为了研究高浓度甲醇样品的保存条件,标准编制组开展了基体加标样品中保存条件的研究,探讨了保存时间对样品的影响。基体加标样品的甲醇浓度范围为 2.37 mg/L~7914 mg/L。将样品密封在顶空瓶中,于 4 °C 避光保存,分别保存 0 h、24 h、2 d、3 d、7 d 和 14 d,放置室温后平行测定两次取平均值。结果见表 27。

表 27 样品保存条件实验

样品浓度/(mg/L)	分组	平均回收率/%					
		0 h	24 h	2 d	3 d	7 d	14 d
2.37	1	100	90.4	95.6	91.8	94.3	99.8
23.7	2	100	95.9	98.0	99.6	100	91.9
237	3	100	97.2	92.6	92.4	99.3	107
791	4	100	98.6	86.5	92.9	93.9	98.3
7914	5	100	96.3	94.2	95.0	99.5	116

由表 27 可见,在实际样品中加入浓度为 2.37 mg/L~7914 mg/L 甲醇标准溶液,转移至顶空瓶密闭避光保存 0~14 d 后,样品浓度变化不大,且甲醇样品在 14 d 内的回收率均大于 90%。

综合上述实验结果,结合相关标准中挥发性有机物通用的保存时间,标准编制组规定:样品采集后,用连接管密闭气泡吸收管的进气口和出气口,须直立置于冷藏箱内运输,样品运回实验室后,4 °C 避光保存,5 d 内完成分析;如将样品及时转移至顶空瓶中密封,4 °C 避光保存,保存期限为 14 d。

5.5.4 样品定容方式的确定

详见 5.5.1.3。

5.5.5 样品的制备

(1) 实验室空白

取与样品同批次的空白气泡吸收管,不经过采样,按照实际样品相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

(2) 运输空白

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

(3) 全程序空白

将同批次内装有 10.0 mL 吸收液的两支气泡吸收管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。

(4) 实际样品

将采集好的样品先用实验用水在吸收管中定容至 10.0 mL,然后全部转移至已盛有 3.0 g 烘好的氯化钠的顶空瓶内,密封后用气相色谱仪分析。

(5) 空白加标样品

甲醇标准气体加标方式：以净化空气为基底，将一定浓度的甲醇标准气体注入 10 L 或者 20 L 气袋中，与烟气采样器（5.4.2）或者空气采样器（5.4.1）相连，按照样品的采集（5.5.2）进行操作，采集好的样品先用实验用水在吸收管中定容至 10.0 mL，然后全部转移至已盛有 3.0 g 烘好的氯化钠的顶空瓶内，密封后用气相色谱仪分析。

前端加入甲醇溶液加标方式：移取一定浓度的甲醇溶液用注射器加入第一支吸收管（5.4.4）前端，将净化空气装入 10 L 或者 20 L 气袋中，与烟气采样器（5.4.2）或者空气采样器（5.4.1）相连，按照样品的采集（5.5.2）进行操作，采集好的样品先用实验用水在吸收管中定容至 10.0 mL，然后全部转移至已盛有 3.0 g 烘好的氯化钠的顶空瓶内，密封后用气相色谱仪分析。

（6）实际加标样品

前端加入甲醇溶液加标方式：将一定浓度的甲醇溶液用注射器加入第一支吸收管（5.4.4）前端，按照样品的采集（5.5.2）进行操作，采集好的样品先用实验用水在吸收管中定容至 10.0 mL，然后全部转移至已盛有 3.0 g 烘好的氯化钠的顶空瓶内，密封后用气相色谱仪分析。

5.6 分析步骤

5.6.1 顶空参数的优化

标准编制组对顶空平衡温度、平衡时间和盐析效应等关键参数进行了优化。

（1）平衡温度

在同一甲醇浓度下，我们对平衡温度 50 °C、60 °C、70 °C 和 80 °C 进行了试验，考察不同平衡温度对响应值（用峰面积来衡量）的影响，平行测定两次取平均值。结果表明，随温度升高，甲醇的响应值随之升高。采用顶空方式处理样品，顶空平衡温度受限于样品的沸点（接近 100 °C）。若采用较高的平衡温度，会产生一些由于水分带来的问题，如峰展宽、记忆效应、损失增加等，这些问题可通过增加分流比降低影响，但这样做损失了方法灵敏度，因此我们确定平衡温度为 80 °C。结果见图 7。

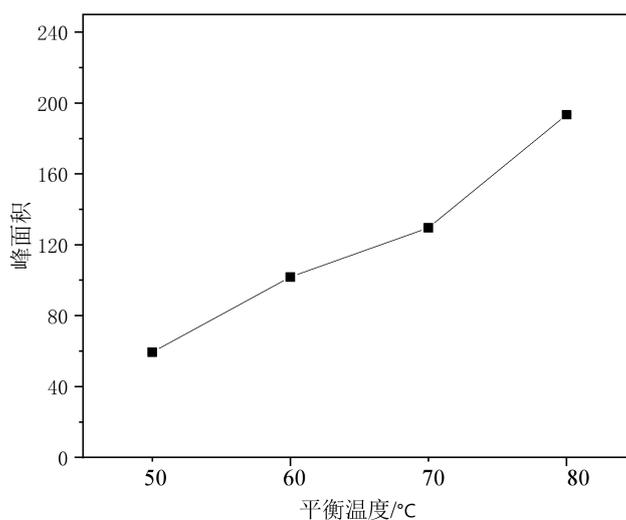


图 7 平衡温度对响应值的影响

(2) 平衡时间

设置平衡温度为 80 °C，考察 10 min、15 min、20 min、25 min、30 min、35 min 和 40 min 不同平衡时间对同一浓度甲醇响应值的影响，平行测定两次取平均值。结果表明，增加平衡时间，有利于响应值的增加。相比而言，平衡 40 min 与 25 min 响应值增加不显著，因此确定平衡时间为 25 min。平衡时间对响应值的影响结果见图 8。

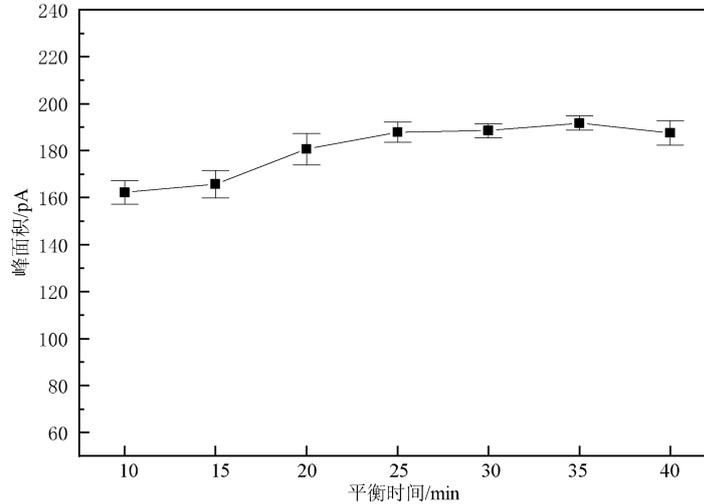


图 8 平衡时间对响应值的影响

(3) 盐析效应

水相中加入一定的盐，改变了溶液中的离子强度，有利于甲醇挥发至气相。在同一浓度甲醇样品中分别加入 0~4.0 g 氯化钠，并在最佳顶空平衡温度和平衡时间条件下测定甲醇的峰面积，平行测定两次取平均值，结果见图 8。当 10 mL 水体中氯化钠加入量为 3.0 g 时，接近饱和氯化钠溶液，且甲醇的响应值趋于最大值，再增加氯化钠，响应值无明显增加，因此单独添加氯化钠 3.0 g/10 mL 为最佳加盐量。另外，为了获得更高的灵敏度，向溶液里加入不含氯离子和钠离子的盐——硫酸钾。在同一甲醇浓度下，在水中分别加入 3.0 g 氯化钠、3.0 g 氯化钠+0.5 g 硫酸钾、3.0 g 氯化钠+1.0 g 硫酸钾、3.0 g 氯化钠+2.0 g 硫酸钾，按照相同的条件测定，考察盐的加入量对响应值的影响，结果见图 9。相比而言，硫酸钾加入量对响应值的影响不显著。由此，最终确定只加入 3.0 g 氯化钠。

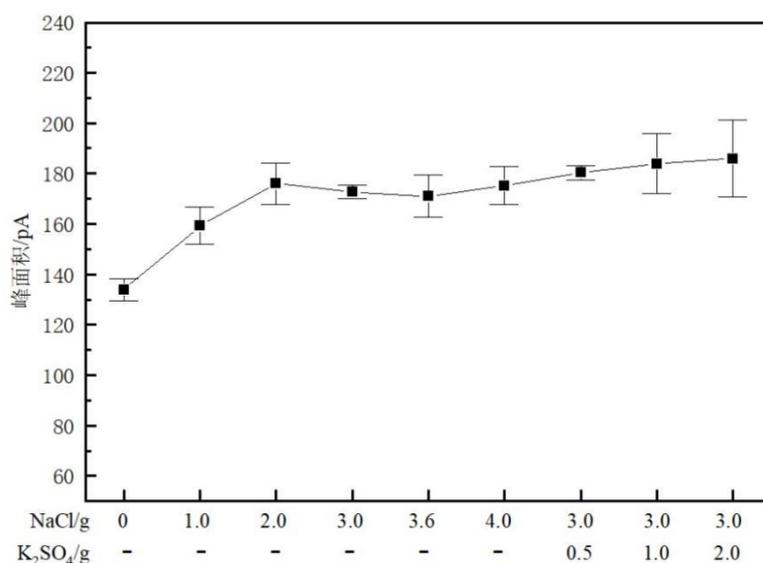


图 9 盐加入量对响应值的影响

5.6.2 仪器方法的建立

标准编制组在 5.6.1 进行了顶空参数的优化实验，包括平衡温度、平衡时间、盐析效应等，本标准的仪器分析参考条件，具体如下：

顶空进样参考条件：加热平衡温度：80 °C；加热平衡时间：25 min；取样针温度：100 °C；传输线温度：110 °C；进样体积：1.0 mL。

气相色谱分析参考条件：程序升温：初始柱温 60 °C，保持 2 min，以 15 °C/min 升到 150 °C，再以 20 °C/min 升到 200 °C 保持 2 min；进样口温度：200 °C；分流比：10:1；检测器温度：230 °C；载气：氮气，流量 5.0 mL/min；燃气：氢气，流量 30 mL/min；助燃气：空气，流量 300 mL/min。

5.6.3 校准曲线的建立

分别称取 3.0 g 氯化钠（5.3.2）于含 10.0 mL 吸收液（5.3.1）的顶空瓶（5.4.8）中，再分别加入不同体积的甲醇标准使用液（5.3.4），制备至少 5 个点标准系列（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），立刻压盖摇匀，至所加盐全部溶解。按照浓度由低至高的顺序对标准样品进行测试，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立曲线，高浓度校准曲线建立结果如下表 28 所示。标准系列参考色谱图如图 10。

表 28 校准曲线建立

序号	1	2	3	4	5	6
标准使用液体积/ μ L	0	5.0	10	50	100	200
浓度/(mg/L)	0.0	50	100	500	1000	2000
曲线方程	$y = 3.7928x$					

相关系数	$r^2 = 0.9999$
------	----------------

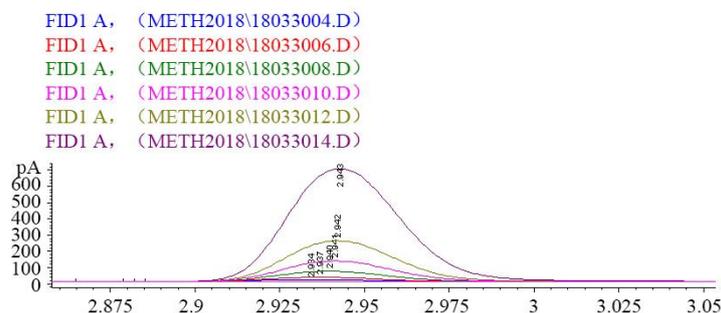


图 10 标准系列参考色谱图

5.6.4 方法检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中的规定，按照样品分析的全部步骤，重复 n ($n \geq 7$) 次空白加标试验（因为空白样品未检出），将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 n 次平行测定的标准偏差，按下式计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧），当 $n=7$ 时， $t_{(n-1, 0.99)}=3.143$ ；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

标准编制组通过对 7 组甲醇加标样品的采集和测定，计算标准偏差，查 t 值后，计算方法检出限。

5.6.4.1 固定污染源有组织排放废气

标准气体模拟源：用 0.5 mg/m^3 甲醇标准气体（5.3.5）模拟固定污染源有组织排放废气，以 0.5 L/min 的流量采集 20 min ，伴热 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，平行测定 7 次。如表 29 所示，对于固定污染源有组织排放废气，采样体积为 10 L ，吸收液体积为 10.0 mL 时，甲醇检出限为 0.1 mg/m^3 ，测定下限为 0.4 mg/m^3 。

表 29 固定污染源有组织排放废气方法检出限测定结果（标准气体模拟源）

测定次数	测定结果/ μg	测定结果/ (mg/m^3)
1	4.8	0.48
2	4.7	0.47
3	5.2	0.52
4	5.3	0.53
5	4.9	0.49
6	4.8	0.48

测定次数	测定结果/ μg	测定结果/ (mg/m^3)
7	4.4	0.44
平均值/ (mg/m^3)	0.49	
标准偏差/ (mg/m^3)	0.03	
t 值	3.143	
采样量 10 L 时方法检出限/ (mg/m^3)	0.1	
测定下限/ (mg/m^3)	0.4	

甲醇溶液模拟源：移取 10 μL 浓度为 500 mg/L 的甲醇溶液加入第一支吸收管前端，将净化空气装入 10 L 气袋，模拟固定污染源有组织排放废气，以 0.5 L/min 的流量采集 20 min，伴热 120 $^{\circ}\text{C}$ ，平行测定 7 次。如表 30 所示，对于固定污染源有组织排放废气，采样体积为 10 L，吸收液体积为 10.0 mL 时，甲醇检出限为 0.1 mg/m^3 ，测定下限为 0.4 mg/m^3 。

表 30 固定污染源有组织排放废气方法检出限测定结果（甲醇溶液模拟源）

测定次数	测定结果/ μg	测定结果/ (mg/m^3)
1	4.6	0.46
2	4.9	0.49
3	5.2	0.52
4	4.8	0.48
5	4.8	0.48
6	5.3	0.53
7	4.9	0.49
平均值/ (mg/m^3)	0.49	
标准偏差/ (mg/m^3)	0.024	
t 值	3.143	
采样量 10 L 时方法检出限/ (mg/m^3)	0.1	
测定下限/ (mg/m^3)	0.4	

5.6.4.2 环境空气和无组织排放监控点空气

标准气体模拟源：用 0.2 mg/m^3 甲醇标准气体（5.3.5）模拟环境空气和无组织排放监控点空气样品，以 0.4 L/min 的流量采集 50 min，平行测定 7 次。如表 31 所示，对于环境空气和无组织排放监控点空气样品，采样体积为 20 L，吸收液体积为 10 mL 时，甲醇检出限为 0.05 mg/m^3 ，测定下限为 0.2 mg/m^3 。

表 31 环境空气和无组织排放监控点空气方法检出限测定结果（标准气体模拟源）

测定次数	测定结果/ μg	测定结果/ (mg/m^3)
1	4.5	0.22

测定次数	测定结果/ μg	测定结果/ (mg/m^3)
2	3.9	0.20
3	3.5	0.18
4	3.9	0.19
5	4.0	0.20
6	3.8	0.19
7	3.3	0.17
平均值/ (mg/m^3)	0.19	
标准偏差/ (mg/m^3)	0.016	
t 值	3.143	
采样量 20 L 时方法检出限/ (mg/m^3)	0.05	
测定下限/ (mg/m^3)	0.2	

甲醇溶液模拟源：移取 10 μL 浓度为 400 mg/L 的甲醇溶液加入第一支吸收管前端，将净化空气装入 20 L 气袋，模拟环境空气和无组织排放监控点空气样品，以 0.4 L/min 的流量采集 50 min，平行测定 7 次。如表 32 所示，对于环境空气和无组织排放监控点空气样品，采样体积为 20 L，吸收液体积为 10 mL 时，甲醇检出限为 0.05 mg/m^3 ，测定下限为 0.2 mg/m^3 。

表 32 环境空气和无组织排放监控点空气方法检出限测定结果（甲醇溶液模拟源）

测定次数	测定结果/ μg	测定结果/ (mg/m^3)
1	4.0	0.22
2	3.7	0.19
3	3.9	0.2
4	4.5	0.19
5	4.1	0.21
6	4.2	0.21
7	3.6	0.18
平均值/ (mg/m^3)	0.20	
标准偏差/ (mg/m^3)	0.014	
t 值	3.143	
采样量 20 L 时方法检出限/ (mg/m^3)	0.05	
测定下限/ (mg/m^3)	0.2	

针对固定污染源有组织排放废气、环境空气和无组织排放监控点空气方法检出限的计算，标准编制组进行了甲醇标准气体加标和前端加入甲醇溶液加标两种方式的比对实验，从以上结果可以看出，两种加标方式等效，可以任选其一，因此在实际样品加标和方法验证时建议选择操作简便的前端加入甲醇溶液的加标方式。

5.6.5 精密度和正确度

5.6.5.1 固定污染源有组织排放废气

标准气体模拟源：用低、中、高三个浓度的甲醇标准气体模拟固定污染源有组织排放废气排放，浓度分别为 1.00 mg/m³、10.0 mg/m³ 和 200 mg/m³，以 0.5 L/min 的流量采集 20 min，平行测定 6 次，按照试样测试过程进行测定，计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。实验结果见表 33。

甲醇溶液模拟源：分别移取 7.9 μL 浓度为 1000 mg/L 的甲醇溶液、47 μL 浓度为 10000 mg/L 的甲醇溶液和 31.6 μL 浓度为 100000 mg/L 的甲醇溶液加入第一支吸收管前端，将净化空气装入 10 L 气袋，模拟固定污染源有组织排放废气排放，相当于低、中、高三个浓度分别为 0.79 mg/m³、47 mg/m³ 和 316 mg/m³，以 0.5 L/min 的流量采集 20 min，平行测定 6 次，按照试样测试过程进行测定，计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。实验结果见表 34。

5.6.5.2 环境空气和无组织排放监控点空气

标准气体模拟源：用低、中、高三个浓度的甲醇标准气体模拟环境空气和无组织排放监控点空气样品，浓度分别为 1.0 mg/m³、10 mg/m³ 和 200 mg/m³，以 0.4 L/min 的流量采集 50 min，平行测定 6 次，按照试样测试过程进行测定，计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。实验结果见表 35。

甲醇溶液模拟源：分别移取 8.0 μL 浓度为 1000 mg/L 的甲醇溶液、24 μL 浓度为 10000 mg/L 的甲醇溶液和 59 μL 浓度为 20000 mg/L 的甲醇溶液加入第一支吸收管前端，将净化空气装入 20 L 气袋，模拟环境空气和无组织排放监控点空气样品，相当于低、中、高三个浓度分别为 0.40 mg/m³、12 mg/m³、59 mg/m³，以 0.4 L/min 的流量采集 50 min，平行测定 6 次，按照试样测试过程进行测定，计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。实验结果见表 36。

表 33 固定污染源有组织排放废气精密度和正确度（标准气体模拟源）

测定次数	测定结果/ (mg/m ³)		
	低浓度	中浓度	高浓度
1	0.91	9.9	182
2	0.94	9.8	191
3	0.95	9.7	183
4	0.94	9.5	183
5	0.90	9.9	188
6	0.94	10	196
均值	0.93	9.8	187
标准偏差	0.020	0.18	5.6
相对标准偏差/%	2.2	1.8	3.0
回收率/%	93.0	98.0	93.5

表 34 固定污染源有组织排放废气精密度和正确度（甲醇溶液模拟源）

测定次数	测定结果/ (mg/m ³)		
	低浓度	中浓度	高浓度
1	0.73	37	263
2	0.85	41	261
3	0.84	38	262
4	0.76	37	290
5	0.70	40	304
6	0.74	41	279
均值	0.77	39	277
标准偏差	0.06	1.9	17.8
相对标准偏差/%	7.8	4.9	6.4
回收率/%	97.5	83.0	87.7

表 35 环境空气和无组织排放监控点空气精密度和正确度（标准气体模拟源）

测定次数	测定结果/ (mg/m ³)		
	低浓度	中浓度	高浓度
1	0.96	10	188
2	0.99	9.8	201
3	0.98	10	197
4	0.96	10	203
5	0.97	11	185
6	0.97	11	190
均值	0.97	10	194
标准偏差	0.012	0.55	7.4
相对标准偏差/%	1.2	5.5	3.8
回收率/%	97.0	100	97.0

表 36 环境空气和无组织排放监控点空气精密度和正确度（甲醇溶液模拟源）

测定次数	测定结果/ (mg/m ³)		
	低浓度	中浓度	高浓度
1	0.38	11	57
2	0.36	11	56
3	0.39	11	53
4	0.41	10	57
5	0.38	12	56
6	0.42	11	54

测定次数	测定结果/(mg/m ³)		
	低浓度	中浓度	高浓度
均值	0.39	11	56
标准偏差	0.022	0.63	1.6
相对标准偏差/%	5.6	5.7	2.9
回收率/%	97.5	91.7	94.9

如上结果分析,从模拟源样品实验数据可以看出:对于固定污染源有组织排放废气,以甲醇标准气体为模拟源时,三种浓度的回收率在93.0%~98.0%,相对标准偏差在1.8%~3.0%,在第一支吸收管前端加入甲醇溶液为模拟源时,三种浓度的回收率在83.0%~97.5%,相对标准偏差在4.9%~7.8%,精密度和正确度均良好。

对于环境空气和无组织排放监控点空气,以甲醇标准气体为模拟源时,三种浓度的回收率在97.0%~100%之间,相对标准偏差在1.2%~5.5%;在第一支吸收管前端加入甲醇溶液为模拟源时,三种浓度的回收率在92.4%~97.5%之间,相对标准偏差在2.9%~5.7%,精密度和正确度均良好。

针对固定污染源有组织排放废气、环境空气和无组织排放监控点空气精密度和正确度的计算,标准编制组进行了甲醇标准气体加标和前端加入甲醇溶液加标两种方式的比对实验,从以上结果可以看出,两种加标方式等效,可以任选其一,因此在实际样品加标和方法验证时建议选择操作简便的前端加入甲醇溶液的加标方式。

5.6.6 实际样品的测定

标准编制组对位于北京的环境检测实验室、制药企业、石化企业进行了实际样品的采集。

(1) 某环境检测实验室

该环境检测实验室大量使用甲醇作为萃取剂和流动相,含有甲醇的废气经通风橱排放。标准编制组对该检测实验室七楼楼顶的固定污染源有组织排放废气进行监测,并用前端加入甲醇溶液加标方式考察实际样品的加标回收率。以0.5 L/min的流量采集20 min,平行采集2个实际样品,并对实际样品进行加标实验,加标方式是在第一支吸收管前端分别加入10 μL浓度为1000 mg/L的甲醇溶液、6.0 μL浓度为10000 mg/L的甲醇溶液和40 μL浓度为10000 mg/L的甲醇溶液,相当于加标浓度为1.0 mg/m³、6.0 mg/m³和40.0 mg/m³,流量平行测定2次。测试结果如表37所示。

表37 固定污染源有组织排放废气实际样品及加标结果(某环境检测实验室)

样品类型	分组	第一支吸收管甲醇测定结果/(mg/L)	第二支吸收管甲醇测定结果/(mg/L)	测定结果(mg/m ³)	总的回收率/%
实际样品	1	0.00	0.00	N.D.	—
	2	0.00	0.00		
低浓度加标(1.0 mg/m ³)	1	0.82	0.00	0.83	83.0
	2	0.84	0.00		
中浓度加标(6.0 mg/m ³)	1	5.49	0.57	5.96	99.3

样品类型	分组	第一支吸收管甲醇测定结果/ (mg/L)	第二支吸收管甲醇测定结果/ (mg/L)	测定结果 (mg/m ³)	总的回收率/%
	2	4.81	1.05		
高浓度加标 (40.0 mg/m ³)	1	34.68	4.62	40.48	101
	2	34.98	6.67		

如上结果分析,从实验数据可以看出:实际样品中甲醇浓度为未检出,低、中、高浓度实际样品加标回收率在 83.0%~101%之间。

(2) 北京某制药厂

北京某制药厂固定污染源有组织排放废气实际样品采样点为车间废气排气筒。标准编制组对该药厂车间废气排气筒出口进行监测,并用前端加入甲醇溶液加标方式考察实际样品的加标回收率。以 0.5 L/min 的流量采集 20 min,连续采集 3 个实际样品,并对实际样品进行加标实验,加标方式是在第一个吸收管前端加入 12 μL 浓度为 10000 mg/L 的甲醇溶液使加标最终浓度为 12 mg/m³,平行测定 2 次。同时用现行标准 HJ/T 33-1999 中针筒采集一组实际样品。测试结果见表 38 和表 39。

表 38 固定污染源有组织排放废气实际样品及加标测试结果 (北京某制药厂)

样品类型	分组	第一支吸收管甲醇测定结果/ (mg/L)	第二支吸收管甲醇测定结果/ (mg/L)	测定结果 (mg/m ³)	总的回收率/%
实际样品	1	3.01	0.22	3.01	—
	2	2.95	0.22		
	3	2.64	0.00		
加标样品	1	12.5	0.49	10.5	88.2
	2	14.0	0.00		

表 39 固定污染源有组织排放废气针筒采样测试结果 (北京某制药厂)

采样方法	分组	仪器测定结果/ (mg/m ³)	报出结果/ (mg/m ³)	HJ/T 33-1999 检出限/ (mg/m ³)
针筒 (HJ/T 33-1999)	1	1.50	ND	2
	2	1.32	ND	

如上结果分析,从实验数据可以看出:水吸收法采集北京某制药厂固定污染源有组织排放废气的测试结果为 3.01 mg/m³,采样效率在 93.1%~100%之间,实际样品加标回收率为 88.2%,可以满足固定污染源有组织排放废气实际样品采集。用针筒采集该固定源样品后,实际测试结果小于 HJ/T 33-1999 标准检出限 2 mg/m³,故为“未检出 (ND)”。说明当实际样品中甲醇浓度较低时,本标准选择的水吸收法比原标准的针筒法能更好地捕捉污染源的排放情况。

无组织废气实际样品采集选择北京某药厂液相色谱室作为采样点,该室面积约 200 m²,

经常以甲醇作为流动相，室内通风较好。在房屋中间和房间后墙附近布设 3 个采样点 S1（北纬 39° 53′ 12″，东经 116° 36′ 15″）、S2（北纬 39° 33′ 12″，东经 116° 36′ 15″）、S3（北纬 39° 33′ 15″，东经 116° 36′ 15″）。在这 3 个采样单以 0.4 L/min 的流量采集 50 min，每个采样点平行采集 2 个样品。测试结果见表 40。

表 40 无组织排放监控点空气实际样品测试结果（北京某制药厂）

采样方法	分组	第一支吸收管甲醇测定结果/ (mg/L)	第二支吸收管甲醇测定结果/ (mg/L)	测定结果 (mg/m ³)
0.4 L/min 的流量采集 50 min	S1-1	3.68	0.00	1.79
	S1-2	3.48	0.00	
	S2-1	2.12	0.00	1.12
	S2-2	2.36	0.00	
	S3-1	3.38	0.00	1.44
	S3-2	2.36	0.00	

如上结果分析，从实际样品实验数据可以看出：布设的 3 个点位采样效率均为 100%，说明串联两支吸收管满足无组织排放监控点空气实际样品的采集。

按照现行标准 HJ/T 33-1999 无组织排放监控点空气中甲醇的采集方法，在该药厂液相色谱室布设 2 个采样点 S1、S2，用针筒采集甲醇样品，每个采样点平行采集 2 个样品。测试结果见表 41。

表 41 无组织排放监控点空气样品针筒采样测试结果（北京某制药厂）

采样方法	分组	仪器测定结果/ (mg/m ³)	报出结果/ (mg/m ³)	HJ/T 33-1999 检出限 / (mg/m ³)
针筒 (HJ/T 33-1999)	S1-1	0.22	N.D.	2
	S1-2	0.17		
	S2-1	0.17	N.D.	
	S2-2	0.16		

如上结果分析，从实际样品实验数据可以看出：用针筒进行实际无组织源样品采集后，仪器测试结果在 0.16 mg/m³~0.22 mg/m³之间，根据现行标准 HJ/T 33-1999 方法检出限判断，实际测试表明用针筒采集甲醇后的测试结果为未检出（ND）。说明当实际样品中甲醇浓度较低时，本标准选择的水吸收法比原标准的针筒法能更好地捕捉污染源的排放情况。

（3）北京某石化厂

北京某石化储罐厂固定污染源有组织排放废气的采集地点为挥发性有机物焚烧炉排气筒，该排气筒是苯酚丙酮罐区罐顶气、装车尾气和隔油池废气排放口。采样时烟气参数为大气压 99.0 kPa，烟温 182.0 ℃，含湿量 7.91%。

标准编制组对该焚烧炉废气排气筒出口废气进行监测，以 0.5 L/min 的流量采集 20 min，连续采集 3 个样品。同时依据现行标准方法采集 3 个针筒样品。测试结果见下表 42 和表 43。

表 42 固定污染源有组织排放废气实际样品测试结果 (北京某石化厂)

采样方式	采样编号	第一支吸收管甲醇测定结果/(mg/L)	第二支吸收管甲醇测定结果/(mg/L)	测定结果/(mg/m ³)
0.5 L/min 的流量采集 20 min	1	1.03	0.00	1.03
	2	2.51	0.00	2.51
	3	9.40	0.84	10.2

如上结果分析,从实验数据可以看出:串联两支气泡吸收管,可以满足固定污染源有组织排放废气实际样品采集。

无组织排放监控点空气样品采集选择在挥发性有机物储液罐体上、下风向 50 m 以内各布设 1 个采样点,以 0.4 L/min 的流量采集 50 min,共采集 2 个样品。测试结果见表 43。

表 43 无组织排放监控点实际样品测试结果(北京某石化厂)

采样方法	点位	第一支吸收管甲醇测定结果/(mg/L)	第二支吸收管甲醇测定结果/(mg/L)	测定结果/(mg/m ³)
0.4 L/min 的流量采集 50 min	S1	43.8	3.72	23.8
	S2	98.2	3.58	50.9

如上结果分析,从实验数据可以看出:串联两支气泡吸收管,可以满足实际无组织排放监控点实际样品采集。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 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/m³;

ρ_1 ——第一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 ——第二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 ——第一支气泡吸收管中吸收液的体积, mL;

V_2 ——第二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。

5.7.2 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限一致,最多保留三位有效数字。

5.8 干扰与消除

标准编制组选择水吸收法,顶空/气相色谱法测定环境空气和废气中的甲醇,因为甲醇是实验室最常用的有机溶剂,因此本方法的主要干扰的环节和因素有:

5.8.1 采样、装运和存储过程可能对甲醇的分析产生干扰。甲醇会通过采样瓶的密封垫扩散造成样品污染，可以通过全程序空白进行检验。当发现采样、装运或储存过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，如果确实存在影响分析结果的干扰源，需要重新进行采样分析。

5.8.2 实验室溶剂、试剂、玻璃器具和其它用于前处理的部件可能对甲醇的分析产生干扰物。可以通过实验室空白进行检验。当发现实验室分析过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，及时消除，至实验室空白检验分析合格后，才能继续进行样品分析。

5.8.3 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。

5.8.4 如存在干扰峰，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。

5.8.5 气相色谱分离时产生的干扰。因为气相色谱主要依据保留时间来定性分析，不同化合物的出峰时间接近时，可能会产生干扰。标准编制组从三个方面来介绍色谱分离时可能存在的干扰情况。

(1) 标准编制组选择了色谱参考条件下，验证大气中常见的甲烷、甲酸、乙酸、甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯和 56 种 VOC 等化合物对甲醇的干扰情况。(a) 将 100 mg/L 甲烷装入 20 L 气袋中，串联两支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管，置于冰水浴中，以 0.4 L/min 的流量采集 50 min。在第一支和第二支吸收管中均未检测到甲烷的出峰，说明在本标准采样和分析条件下，甲烷对甲醇没有干扰。

(b) 将甲酸、乙酸、甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和 7 种苯系物混标的甲醇相溶液加入第一支吸收管前端，串联两支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管，置于冰水浴中，以 0.4 L/min 的流量采集 50 min，考察这些化合物对甲醇的干扰情况。图 11 是甲酸、乙酸、甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、7 种苯系物和甲醇直接加入到顶空瓶的出峰情况，从图 12 可以看出，采样后甲酸、乙酸、甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和 7 种苯系物对甲醇没有干扰。

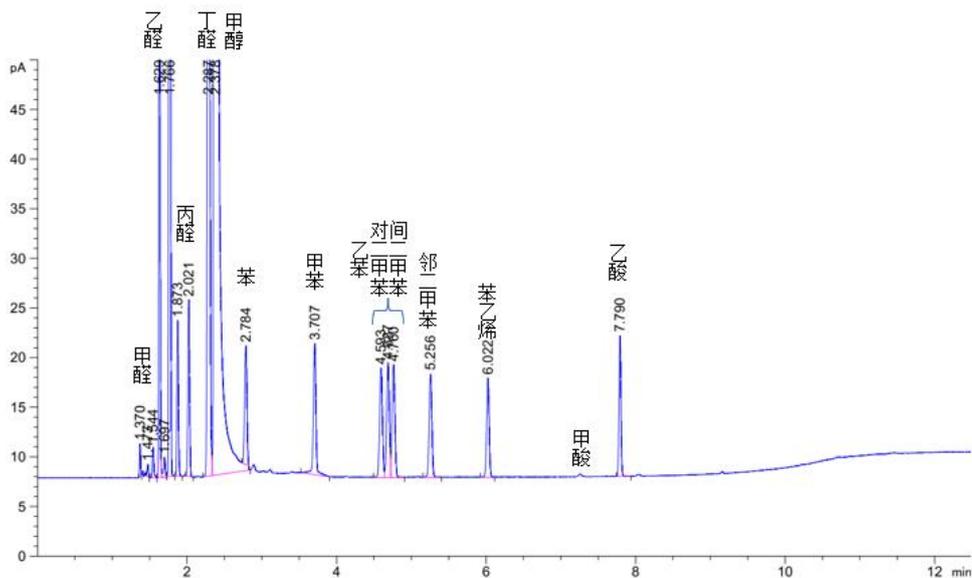


图 11 甲酸、乙酸、甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、7 种苯系物和甲醇的色谱图

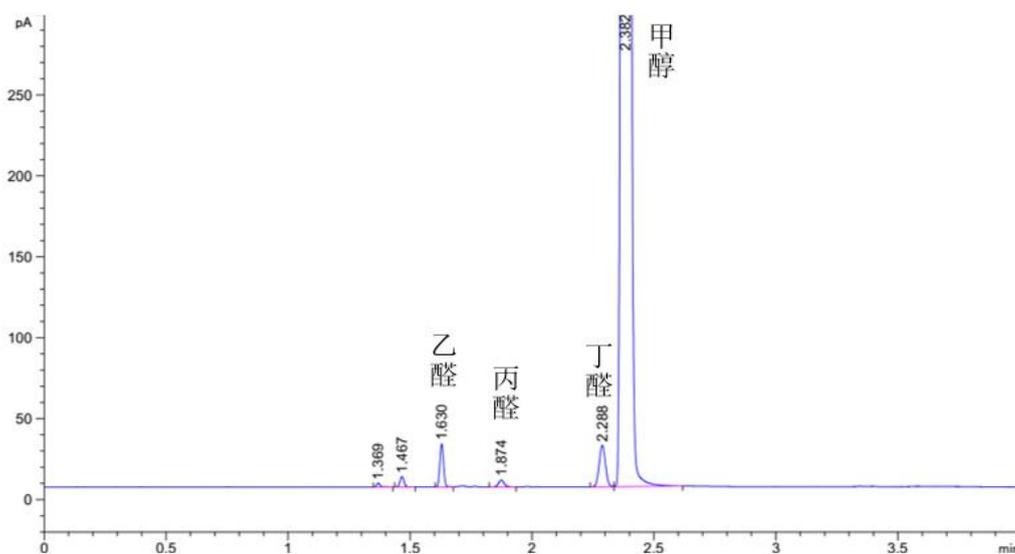


图 12 甲酸、乙酸、甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和 7 种苯系物混标对甲醇的干扰情况

(2) 《水中甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》(HJ 895-2017)^[32]提到乙酸乙酯质量浓度高于 25 mg/L 时对甲醇的测定存在干扰,因此标准编制组对本方法中乙酸乙酯对甲醇的干扰情况进行了考察。向顶空瓶中加入分别甲醇和乙酸乙酯,使其在体系中的最终浓度均为 100 mg/L,用色谱参考条件分离,从图 13 (a)可以看出,100 mg/L 乙酸乙酯对 100 mg/L 甲醇有一定的干扰。接着标准编制组按照全流程采样考察了乙酸乙酯对甲醇的干扰情况。串联两支内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管,在第一支气泡吸收管前端中加入 100 mg/L 乙酸乙酯和 100 mg/L 甲醇,置于冰水浴中,以 0.4 L/min 的流量采集净化空气 50 min。图 13 (b)和 (c)结果显示,甲醇在第一支和第二支气泡吸收管中的回收率分别为 74.9%和 16.9%;

而乙酸乙酯在第一支和第二支气泡吸收管的回收率分别为 0.8%和 4.0%，甲醇和乙酸乙酯总的回收率分别为 91.8%和 4.8%。表明即使样品中含有高浓度的乙酸乙酯，由于乙酸乙酯在水中的溶解度小，整个采样过程中水吸收液对乙酸乙酯的捕集率不足 5%，最终不会对甲醇的测定造成干扰。这也说明用水吸收法采集甲醇有一定的选择性，可以去除样品中难溶于水和微溶于水的化合物对甲醇的干扰。

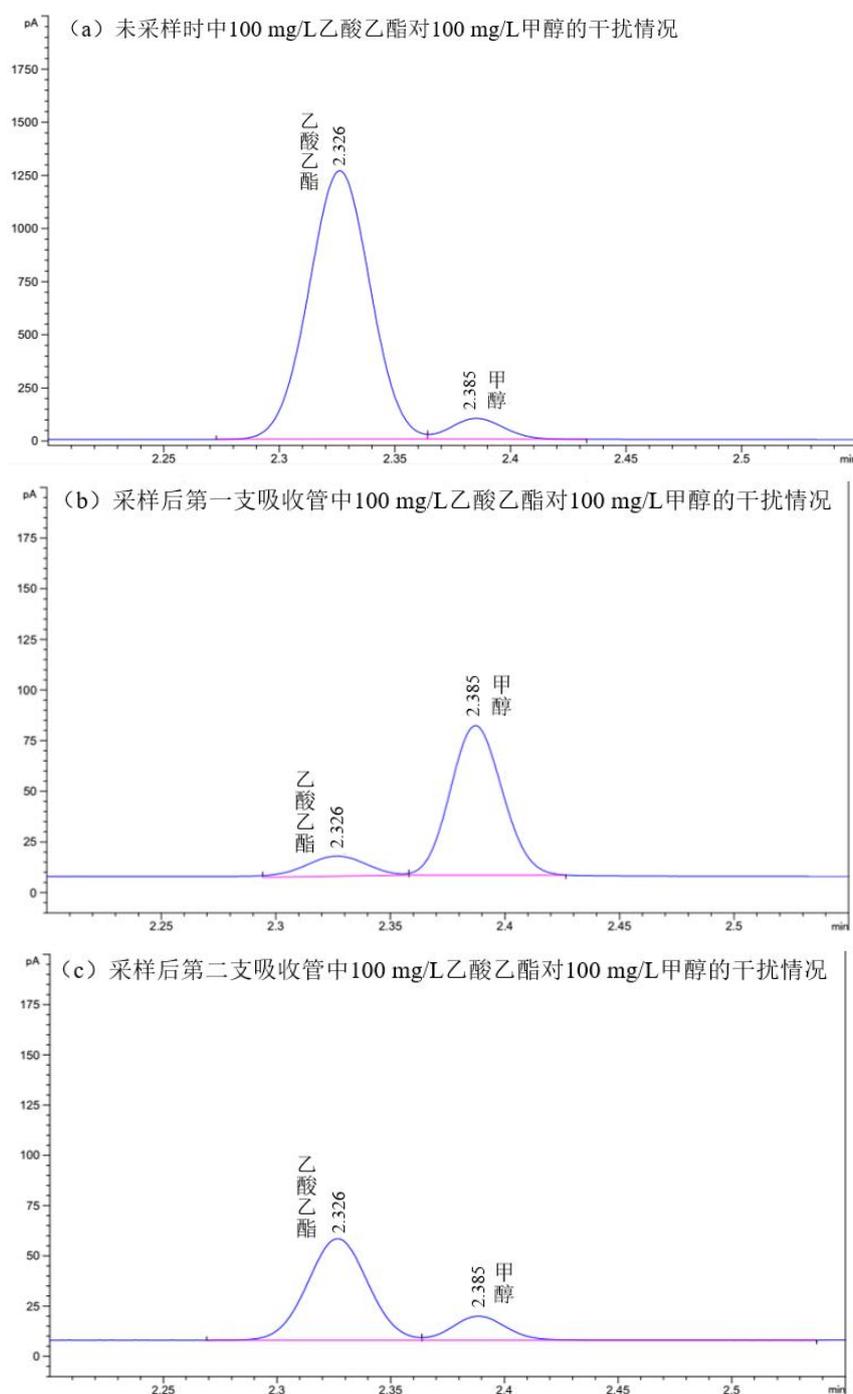


图 13 乙酸乙酯对甲醇的干扰情况

(3) 考虑到甲醇极易溶于水，标准编制组测定了常见水溶性有机物对甲醇的干扰情况，

可以看出丙酮、四氢呋喃、异丙醇、乙醇和乙腈对甲醇都没有干扰，见图 14。

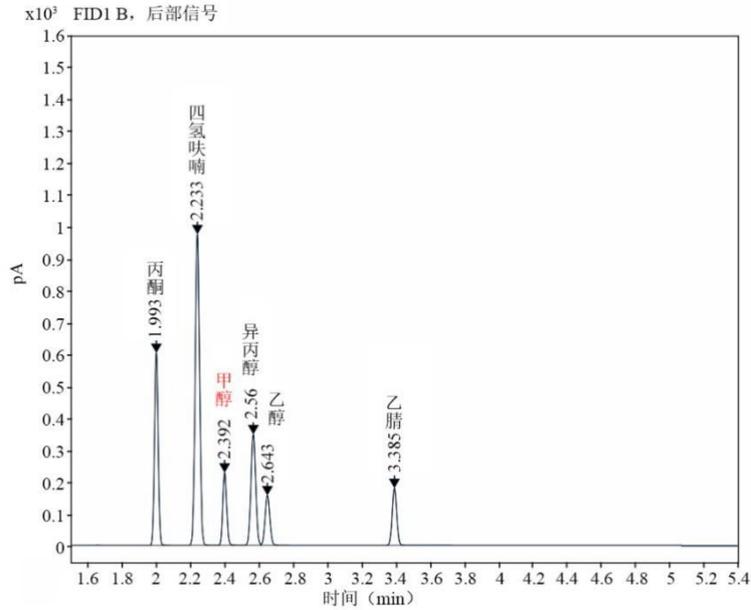


图 14 乙醇等水溶性有机物对甲醇的干扰情况

5.9 质量保证与质量控制

5.9.1 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。

5.9.2 空白实验。一般情况下，在空白实验中甲醇无检出。根据我国目前颁布的同类监测方法标准对空白的要求，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。

5.9.3 初始校准。在初次使用仪器，或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。本实验室用顶空/气相色谱法测定甲醇时的相关系数均大于 0.999，EPA 8000 系列规定用于定量分析时， $r \geq 0.995$ 。结合 EPA 的要求和实验数据，本标准规定校准曲线的线性相关系数 ≥ 0.995 。

5.9.4 连续校准。连续校准用某个浓度的标准样品（推荐用初始校准曲线的中间浓度点或次高浓度点）按样品测定完全相同的仪器分析条件进行定量测定，如果偏差在允许范围内，则初始校准曲线可延用。否则需重新绘制校准曲线。参考同类标准方法，规定连续校准用某个浓度的标准样品测定结果与实际浓度值相对误差应 $\leq 20\%$ 。

5.9.5 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。

在方法验证统计结果中，得到甲醇加标回收率的范围为 79.7%~108%，因此要求每批次样品空白加标样品的回收率应控制在 70%~120%之间。

5.9.6 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，应调整采气流量或采气时间，重新采样。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 比对方法的选择

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。

现行标准 HJ/T 33-1999 的适用范围为固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气；本标准的适用范围为环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气。

本标准适用的环境介质多于 HJ/T 33-1999，多出的一项为环境空气。根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，还需选择一个包含环境空气中甲醇的标准进行比对。故标准编制组选择《空气和废气监测分析方法（第四版）》第 595 页甲醇-气相色谱法（B）（以下简称为甲醇气相色谱法第四版）进行环境空气中甲醇的方法比对。

综上所述，针对环境空气，标准编制组选择本标准 and 甲醇气相色谱法第四版进行比对；对固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气，选择本标准 and 《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999）进行比对。

6.1.2 三个标准方法的比较

标准编制组对本标准、HJ/T 33-1999 和甲醇气相色谱法第四版中的各项参数进行了比较，具体如表 44 所示。

表 44 本标准、HJ/T 33-1999 和甲醇气相色谱法第四版中的各项参数的比较

项目	本标准		HJ/T 33-1999		甲醇气相色谱法第四版	
适用范围	环境空气	无组织排放监控点空气	固定污染源有组织排放废气	固定污染源有组织排放废气	无组织排放监控点空气	环境空气
检出限	当采样体积为 20 L，色谱进样量为 1.0 mL 时，方法检出限为 0.05 mg/m ³ ，测定下限为 0.20 mg/m ³		当采样体积为 10 L，色谱进样量为 1.0 mL 时，方法检出限为 0.1 mg/m ³ ，测定下限为 0.4 mg/m ³	当色谱进样量为 1.0 mL 时，方法检出限为 2 mg/m ³ 。定量测定的范围浓度为 5.0 mg/m ³ ~10000 mg/m ³		当采样体积为 20 L，样品溶液为 5 mL 时，最低检出浓度为 0.1 mg/m ³
采样器皿	25 mL 气泡吸收管		100 mL 全玻璃注射器	100 mL 全玻璃注射器	25 mL 气泡吸收管	
采样设备	空气采样器，冷却装置	烟气采样器，伴热装置，冷却装置	采样管带伴热，流量计，抽气泵，硅胶连接管，全玻璃	全玻璃注射器	空气采样器	

项目	本标准		HJ/T 33-1999		甲醇气相色谱法第四版
			注射器		
采样流量	0.4 L/min	0.5 L/min	瞬时样品	瞬时样品	流量范围 0.1 L/min~1 L/min
采样体积	20 L	10 L	≤100 mL	≤100 mL	18 L~27 L
采样方法	串联两支各装 10.0 mL 吸收液的 25 mL 气泡吸收管, 将吸收管置于冷却装置中, 与采样器连接。采样流量为 0.2 L/min~1.0 L/min, 环境空气和无组织采样体积至少为 20 L, 固定污染源有组织排放废气采样体积至少为 10 L		100 mL 全玻璃注射器抽吸	100 mL 全玻璃注射器抽吸	串联两只各装 5.0 mL 重蒸水的气泡吸收管, 以 150 mL/min 的流量, 采样 2 h~3 h, 气泡吸收管的重蒸水若有挥发, 采样后补充至 5 mL。天热时应浸在冰盐水浴中采样
色谱柱	石英毛细管色谱柱, 30 m×530 μm×1.0 μm, 固定相为聚乙二醇, 或其它等效毛细管柱		长 3 m, 内径为 2 mm~3 mm 的玻璃填充柱, 柱内填充 5% Carbowax 20M Carbopack B 80~120 目		长 3 m, 内径为 3 mm 的玻璃柱, 柱内填充涂附 15%PEG-6000 的 101 白色单体 (80~100 目)
校准曲线	甲醇曲线: 50 mg/L, 100 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L, 2000 mg/L		甲醇标气: 在 5.0~10000 mg/m ³ 范围内用氮气稀释, 配制 3~5 个浓度, 重复 3 次		甲醇标液: 0 mg/L, 7.9 mg/L, 15.8 mg/L, 23.7 mg/L, 31.6 mg/L, 39.5 mg/L
进样量	顶空进样 1 mL		直接进样 1 mL		直接进样 2 μL
仪器条件	顶空进样参考条件: 加热平衡温度 80 °C; 加热平衡时间 25 min; 进样阀温度 100 °C; 传输线温度 110 °C 色谱参考条件: 60 °C 保持 2 min, 以 15 °C/min 升到 150 °C, 再以 20 °C/min 升到 200 °C 保持 2 min; 进样口温度: 200 °C; 分流比: 10:1; 载气流量: 5.0 mL/min; 检测器温度: 230 °C		柱温 70 °C; 汽化室温度 200 °C; 检测器温度 230 °C。 氮气流量: 32 mL/min; 氢气流量: 40 mL/min; 空气流量: 300 mL/min		柱温 80 °C; 气化室温度: 150 °C; 检测器温度: 150 °C。 氮气流量: 45 mL/min; 氢气流量: 36 mL/min; 空气流量: 320 mL/min
结果计算	固定污染源有组织排放废气和无组织监控点空气采用标准状态体积, 环境空气采用参比状态下的采样体积		利用曲线计算甲醇浓度 (mg/m ³), 换算成标准状态		甲醇 (mg/m ³) = (W ₁ + W ₂)/V _n V _n 为标准状态下的采样体积

6.1.3 比对方案确定

因实际样品中未检出甲醇, 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020),

标准编制组通过实际样品基体加标的方式获得统一浓度的比对样品。

6.1.3.1 无组织排放监控点空气样品中甲醇的比对方案

针对无组织排放监控点空气样品，将本标准和《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999）无组织排放监控点空气部分进行方法比对。

比对浓度的选择如下：《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）旧、新固定污染源周界外浓度最高点是 15 mg/m³、12 mg/m³，北京市地方排放标准《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）中无组织排放监控点空气样品甲醇限值为 0.5 mg/m³，取限值最低值 0.5 mg/m³，而本标准无组织排放监控点空气样品的采样体积为 20 L，则甲醇的绝对量为 10 μg。针对本标准，标准编制组在第一支吸收管前端加入约 10 倍限值的甲醇即 114 μg（11.4 μL 的 10000 mg/L 甲醇溶液），采集无组织排放监控点空气基体 20 L，相当于甲醇浓度为 5.7 mg/m³，按照水吸收法采样后测试来进行方法比对；针对《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999），标准编制组配制 5.72 mg/m³ 的模拟样品进行采集，然后测试模拟样品并进行方法比对。

6.1.3.2 环境空气中甲醇的比对方案

针对环境空气样品，将本标准和甲醇气相色谱法第四版中空气样品采样和测试进行方法比对。比对浓度的选择上，由于目前没有环境空气中甲醇的限值要求，标准编制组参考无组织排放监控点空气浓度限值，选择 0.5 mg/m³ 的模拟样品来做方法比对。而本标准环境空气样品的采样体积为 20 L，则甲醇的绝对量为 10 μg。

6.1.3.3 固定污染源有组织排放废气中甲醇的比对方案

针对固定污染源有组织排放废气样品，将本标准和《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999）固定污染源有组织排放废气部分进行方法比对。

比对浓度的选择如下：《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）和北京市地方排放标准《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）中新固定污染源有组织排放废气中甲醇最高允许排放浓度分别为 190 mg/m³ 和 50 mg/m³。标准编制组配制低、高甲醇浓度分别为 5.72 mg/m³ 和 204.5 mg/m³ 的模拟样品来进行方法比对。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 方法比对过程

（1）无组织排放监控点空气样品中甲醇的比对

配制含有无组织排放监控点空气基体的统一浓度加标样品，在第一支吸收管前端加入 11.4 μL 的 10000 mg/L 甲醇溶液，采集无组织排放监控点空气基体 20 L，使样品中甲醇浓度为 5.7 mg/m³，用 0.4 L/min 的流量采集 50 min，采集 7 个样品，各平行 2 次，顶空进样 1 mL。

比对《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999）时，配制含有无组织排放监控点空气基体的统一浓度加标样品，样品中甲醇浓度为 5.72 mg/m³，用气袋采集 7 个瞬时样品，各平行 2 次，直接进样 1 mL。采样时同时记录采样体积和温度。

表 45 无组织排放监控点空气样品中甲醇的比对结果

样本数量	本方法-无组织			HJ/T 33-1999-无组织			配对差值/ (mg/m ³)
	平行双样 测定值/μg	采样体积 /L (参比)	均值/ (mg/m ³)	平行双样测 定值/ (mg/m ³)	采样体积 /L (标态)	均值/ (mg/m ³)	
基体	0.00	19.98	N.D.	0.00	—	N.D.	—
	0.00	19.98		0.00	—		
1	98.60	19.98	4.94	5.55	—	5.57	-0.63
	99.00	19.98		5.59	—		
2	91.10	19.98	4.77	5.01	—	5.07	-0.30
	99.40	19.98		5.13	—		
3	101.30	19.98	5.30	4.97	—	4.93	0.37
	110.30	19.98		4.89	—		
4	104.60	19.98	5.24	5.76	—	5.33	-0.09
	99.70	18.98		4.90	—		
5	101.40	19.98	5.08	5.66	—	5.72	-0.64
	101.40	19.97		5.77	—		
6	98.00	19.98	4.95	5.31	—	5.47	-0.52
	99.70	19.98		5.63	—		
7	98.30	19.97	4.72	5.30	—	5.22	-0.50
	90.40	19.98		5.13	—		

注：“—”代表采样为瞬时采样，采样体积不确定，约 50 mL~100 mL。

(2) 环境空气中甲醇的比对

环境空气样品加标绝对量为 10 μg，采样地点为北京市生态环境监测中心七楼楼顶。

本方法在第一支吸收管前端加入 10 μL 的 1000 mg/L 甲醇，以 0.4 L/min 的流量采集环境空气基体 50 min，采集 7 个样品，各平行进行 2 次，顶空进样 1 mL。

甲醇气相色谱法第四版的方法串联两支内装 5.0 mL 吸收液的 25 mL 气泡吸收管，在第一支吸收管前端加入 12.7 μL 的 790 mg/L 甲醇，整个装置放在冰水浴中，以 150 mL/min 的流量，采样 133 min，各进行 2 组实验，液体进样 2 μL。采样时同时记录采样体积和温度。

表 46 环境空气中甲醇的比对结果

样本数量	本方法-环境空气			甲醇气相色谱法第四版-环境空气			配对差值/ (mg/m ³)
	平行双样 测定值/μg	采样体积/L (参比)	均值/ (mg/m ³)	平行双样测 定值/μg	采样体积 /L (标态)	均值/ (mg/m ³)	
基体	0.00	19.98	0.00	0.00	18.48	0.00	0.000
	0.00	19.98		0.00	18.48		
1	10.43	19.88	0.54	9.94	18.48	0.53	0.010
	10.98	19.88		9.63	18.48		
2	9.78	19.98	0.49	8.42	18.47	0.46	0.030
	9.99	19.98		8.59	18.34		
3	8.99	19.75	0.43	8.84	18.48	0.47	-0.040
	8.17	19.74		8.66	18.48		
4	8.05	19.98	0.40	8.09	18.47	0.44	-0.040

样本数量	本方法-环境空气			甲醇气相色谱法第四版-环境空气			配对差值/ (mg/m ³)
	平行双样 测定值/μg	采样体积/L (参比)	均值/ (mg/m ³)	平行双样测 定值/μg	采样体积 /L (标态)	均值/ (mg/m ³)	
	8.07	19.98		8.17	18.47		
5	8.09	19.98	0.41	8.21	18.46	0.44	-0.030
	8.14	19.98		8.01	18.47		
6	8.25	19.71	0.42	8.11	18.45	0.44	-0.020
	8.25	19.71		8.07	18.48		
7	8.00	19.98	0.40	8.37	18.46	0.46	-0.060
	8.03	19.98		8.53	18.48		

(3) 固定污染源有组织排放废气中甲醇的比对

配制含有固定污染源有组织排放废气基体的统一浓度加标样品,在第一支吸收管前端加入 5.72 μL 的 10000 mg/L 甲醇溶液和 20.4 μL 的 100000 mg/L 甲醇溶液,采集无组织排放监控点空气基体 20 L,相当于样品中甲醇浓度分别为 5.72 mg/m³ 和 204.5 mg/m³,用 0.4 L/min 的流量采集固定污染源有组织排放废气基体 25 min,采集 7 个样品,各平行 2 次,顶空进样 1 mL。

比对《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》(HJ/T 33-1999)时,配制含有固定污染源有组织排放废气基体的统一浓度加标样品,样品含甲醇浓度分别为 5.72 mg/m³ 和 204.5 mg/m³,用气袋采集瞬时样品,采集 7 个样品,各平行 2 次,直接进样 1 mL。采样时同时记录采样体积和温度。

表 47 固定污染源有组织排放废气(低浓度)中甲醇的比对结果

样本数量	本方法-有组织 (5.72 mg/m ³)			HJ/T 33-1999-有组织 (5.72 mg/m ³)			配对差值/ (mg/m ³)
	平行双样 测定值/μg	采样体积 /L (参比)	均值/ (mg/m ³)	平行双样测 定值/ (mg/m ³)	采样体积 /L (标态)	均值/ (mg/m ³)	
基体	0.00	9.98	N.D.	0.00	—	N.D.	—
	0.00	9.98		0.00	—		
1	58.9	9.96	5.67	5.43	—	5.32	0.35
	53.8	9.92		5.20	—		
2	56.7	9.98	5.40	5.42	—	5.10	0.30
	51.1	9.98		4.77	—		
3	59.1	9.96	5.67	5.32	—	5.50	0.17
	53.9	9.98		5.67	—		
4	56.6	9.96	5.69	5.15	—	5.16	0.53
	56.7	9.94		5.17	—		
5	55.6	9.98	5.62	5.95	—	5.96	-0.34
	56.5	9.98		5.97	—		
6	51.8	9.98	5.35	4.96	—	5.31	0.04
	54.8	9.96		5.66	—		
7	55.8	9.98	5.56	4.94	—	4.95	0.61
	55.1	9.98		4.95	—		

注：“—”代表采样为瞬时采样,采样体积不确定,约 50 mL~100 mL。

表 48 固定污染源有组织排放废气（高浓度）中甲醇的比对结果

样本数量	本方法-有组织（204.5 mg/m ³ ）			HJ/T 33-1999-有组织（204.5 mg/m ³ ）			配对差值/ (mg/m ³)
	平行双样 测定值/μg	采样体积 /L（参比）	均值/ (mg/m ³)	平行双样测 定值/ (mg/m ³)	采样体积 /L（标态）	均值/ (mg/m ³)	
基体	0.00	9.98	N.D.	0.00	—	N.D.	—
	0.00	9.98		0.00	—		
1	1748	9.04	187	179.73	—	174	13
	1813	9.99		168.94	—		
2	1851	9.95	181	188.69	—	185	-4
	1749	9.96		181.48	—		
3	1834	9.96	177	163.15	—	165	12
	1696	9.98		167.45	—		
4	1792	9.95	178	171.18	—	176	2
	1748	9.99		180.78	—		
5	1892	9.97	177	171.46	—	177	0
	1641	9.98		181.94	—		
6	1845	9.94	187	171.3	—	177	10
	1882	9.95		182.51	—		
7	1460	9.97	166	162.12	—	172	-6
	1860	9.99		181.93	—		

注：“—”代表采样为瞬时采样，采样体积不确定，约 50 mL~100 mL。

6.2.2 方法比对结论

根据配对差值计算算术平均值 d 及配对差值的标准差 S_d ，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）公式 B.1 计算检验统计量 t 。将计算所得 t 值与表中 t 值进行比较，若 P 小于 0.05 则存在显著性差异，反之则没有显著性差异。

表 49 比对结论

项目	环境空气	无组织排放监控点空气	固定污染源有组织排放废气	
			低浓度	高浓度
d	-0.021	-0.330	0.237	3.857
S_d	0.031	0.365	0.321	7.798
t	-1.810	-2.392	1.955	1.309
$t_{理论}$	2.447	2.447	2.447	2.447
P	0.120	0.054	0.098	0.239
是否存在显著性差异	否	否	否	否

比对结果表明，针对固定污染源有组织排放废气以及无组织排放监控点排放空气，本标准与《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999）的甲醇测定结果没有显著性差异。对于环境空气，本标准与甲醇气相色谱法第四版的甲醇测定结果没有显著性差异。相比于原标准，本标准采集的是累积样品，更能代表排放源的排放情况，且样品保存时间长，更利于实际样品的运输和分析。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的要求，组织6家有资质的实验室进行验证。

方法验证选择了国内6家使用气相色谱仪较早、有丰富实践经验的单位进行验证工作。参与方法验证的实验室分别为：1.北京市昌平区环境保护监测站、2.天津市生态环境监测中心、3.新疆维吾尔自治区生态环境监测总站、4.乌鲁木齐生态环境监测站、5.华测检测认证集团北京有限公司、6.国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司。以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验（见表50），长期从事环境检测工作，实验设备符合方法要求并按规定校准。

表 50 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

实验室编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年限
1	北京市昌平区环境保护监测站	王茜	女	32	工程师	环境科学	9
		邱斯阳	女	27	助理工程师	环境艺术设计	4
2	天津市生态环境监测中心	李利荣	女	45	高级工程师	化学工程	15
		赵志强	男	24	助理工程师	环境科学	2
3	新疆维吾尔自治区生态环境监测总站	吴丽	女	32	工程师	化学	6
		马莹	女	29	工程师	化学工程	5
		王昭申	男	35	工程师	化学	7
		施玉格	女	31	工程师	化学	6

实验室编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年限
4	乌鲁木齐生态环境监测站	钱国义	男	40	工程师	应用化学	17
		常淼	男	36	高级工程师	应用化学	13
		张建中	男	31	工程师	化学	8
		傅晓春	男	37	工程师	有机化学	11
		张小禹	男	42	工程师	环境工程	15
5	华测检测认证集团北京有限公司	姜保红	女	26	助理工程师	石油化工生产技术	4
		陈寅宝	男	30	助理工程师	工业分析与检验	8
		王晓娟	女	26	助理工程师	环境工程	4
6	国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司	栾尚国	男	43	工程师	环境监测与分析	15
		鲁晓丹	女	33	工程师	化工与制药	8

7.1.2 方法验证的方案

2018年，标准编制组按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织6家实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，完善方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按要求完成方法验证报告。在编制说明的编制过程中参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）进行了修订完善。

7.1.2.1 方法检出限

（1）固定污染源有组织排放废气

各验证实验室使用统一发放的甲醇标准使用液（5.3.4）配制成需要的浓度，移取10 μL浓度为500 mg/L的甲醇溶液加入第一支吸收管前端，将净化空气装入10 L气袋，模拟固定污染源有组织排放废气，以0.5 L/min的流量采集20 min，平行测定7次。参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中附录A.1.1方法计算得到检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。最终的方法检出限为各验证实验室确定的方法检出限的最高值。

（2）环境空气和无组织排放监控点空气样品

各验证实验室使用统一发放的甲醇标准使用液（5.3.4）配制成需要的浓度，移取10 μL浓度为400 mg/L的甲醇溶液加入第一支吸收管前端，将净化空气装入20 L气袋，模拟环境空气和无组织排放监控点空气样品，以0.4 L/min的流量采集50 min，平行测定7次。参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中附录A.1.1方法计算得到检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。最终的方法检出限为各验证实验室确定的方法检出限的最高值。

7.1.2.2 精密度和正确度

（1）固定污染源有组织排放废气

空白加标样品：各验证实验室使用统一发放的甲醇标准使用液（5.3.4）配制成需要的浓度，分别移取 7.9 μL 浓度为 1000 mg/L 的甲醇溶液、47 μL 浓度为 10000 mg/L 的甲醇溶液和 31.6 μL 浓度为 100000 mg/L 的甲醇溶液加入第一支吸收管前端，将净化空气装入 10 L 气袋，相当于低、中、高三个浓度分别为 0.79 mg/m^3 、47 mg/m^3 和 316 mg/m^3 ，模拟固定污染源有组织排放废气，以 0.5 L/min 的流量采集 20 min，平行测定 6 次，计算每个样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。

实际加标样品：各验证实验室用 10 L 气袋采集 7 个固定污染源有组织排放废气样品（记录环境温度和相对湿度），1 个直接进行测定，即为本底浓度，向其余 6 个样品采样装置的第一支吸收管前端添加统一发放的甲醇标准使用液（5.3.4），作为固定污染源有组织排放废气加标样品。加标浓度为 47 mg/m^3 （47 μL 浓度为 10000 mg/L 的甲醇溶液），按照本标准实验条件进行测定，计算每个样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。

（2）环境空气和无组织排放监控点空气

空白加标样品：各验证实验室使用统一发放的甲醇标准使用液（5.3.4）配制成需要的浓度，分别移取 8.0 μL 浓度为 1000 mg/L 的甲醇溶液、24 μL 浓度为 10000 mg/L 的甲醇溶液和 59 μL 浓度为 20000 mg/L 的甲醇溶液，将净化空气装入 20 L 气袋，相当于低、中、高三个浓度分别为 0.40 mg/m^3 、12 mg/m^3 和 59 mg/m^3 ，模拟环境空气和无组织排放监控点空气样品，以 0.4 L/min 的流量采集 50 min，平行测定 6 次，计算每个样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。

实际加标样品：各验证实验室用 20 L 气袋采集 7 个环境空气或者无组织排放监控点空气样品（记录环境温度和相对湿度），1 个直接进行测定，即为本底浓度，向其余 6 个样品采样装置的第一支吸收管前端添加统一发放的甲醇标准使用液（5.3.4），作为环境空气或无组织排放监控点空气加标样品。加标浓度为 12 mg/m^3 （24 μL 浓度为 10000 mg/L 的甲醇溶液），按照本标准实验条件进行测定，计算每个样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准草案、部分实验用具和验证报告格式等。验证单位按照方法验证草案准备试验用品，在规定时间内完成验证试验并编制了方法验证报告及反馈了验证过程中的问题和解决办法等内容，在方法验证前，建立了微信工作群，通过召开会议，向参加方法验证工作的全体人员详细讲解了方法原理、操作步骤、流程及注意事项，确保全体人员熟悉和掌握。同时，保证方法验证过程中所用试剂、材料、仪器设备和分析步骤符合相关要求。

7.2.2 方法验证数据的取舍

标准编制组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

7.2.3 方法验证结论

验证过程中 6 家验证实验室均未报告异常值的情况。验证结果如下：

7.2.3.1 方法检出限及测定下限

(1) 环境空气和无组织排放监控点空气

当环境空气和无组织排放监控点空气采样体积为 20 L，色谱进样量为 1.0 mL 时，方法检出限为 0.05 mg/m³，测定下限为 0.2 mg/m³。

(2) 固定污染源有组织排放废气

当固定污染源有组织排放废气采样体积为 10 L，色谱进样量为 1.0 mL 时，方法检出限为 0.1 mg/m³，测定下限为 0.4 mg/m³。

7.2.3.2 精密度

(1) 固定污染源有组织排放废气

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/m³、47 mg/m³、316 mg/m³，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/m³、7.1 mg/m³、30 mg/m³；再现性限分别为 0.3 mg/m³、10 mg/m³、41 mg/m³。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/m³，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/m³；再现性限分别为 11 mg/m³。

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气

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 mg/m³、12 mg/m³、59 mg/m³，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 mg/m³、1.8 mg/m³、4.4 mg/m³；再现性限分别为 0.1 mg/m³、3.3 mg/m³、5.0 mg/m³。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精密度测定，甲醇加标浓度为 12 mg/m³，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 mg/m³；再现性限分别为 4.2 mg/m³。

7.2.3.3 正确度

(1) 固定污染源有组织排放废气

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/m³、47 mg/m³ 和 316 mg/m³，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%±20%、99.5%±11.6%、95.8%±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/m³，加标回收率为 89.4%~106%，加标回收率最终值为：97.4%±13.2%。

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气

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/m³、12 mg/m³ 和 59 mg/m³，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%±16.4%、103%±16.8%、98.9%±3.8%。6 家实验室对环境空气和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/m³，加标回收率为 80.0%~100%，加标回收率最终值为：88.3%±15.0%。

8 与开题报告的差异说明

开题报告中项目名称为《固定污染源有组织排放废气 甲醇的测定 气相色谱法》，根据 2025 年 6 月 23 日征求意见稿技术审查会专家组意见，将项目名称改为《环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法》。经实验证明，本方法也可适用于环境空气和无组织排放监控点空气中甲醇的测定，且方法中最大的改变是进样方式的改进，由直接进样改为顶空进样。

9 标准实施建议

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，满足我国《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）和《大气污染物综合排放标准》（DB11/501-2017）等对甲醇限值的要求。

10 参考文献

- [1] Peterson M R, Pate B A, Rickman E E, et al. Validation of a test method for the measurement of methanol emissions from stationary sources [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1995, 45(1):3-11.
- [2] 徐森彪, 赵苏云. 顶空-气相色谱法测定空气中甲醇[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(9):1068-1069.
- [3] 刘芮伶, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 质子转移反应质谱在线测量大气挥发性有机物及来源研究——以深圳夏季为例[J]. 环境科学学报, 2012, 32(10):2540-2547.
- [4] 常善文. 用气相色谱法对硫酸盐制浆废气中甲醇、乙醇含量的测定[J]. 天津造纸, 1981(1):55-64.
- [5] 吴丽;刘喜;李媛.顶空一气相色谱法测定环境空气和固定污染源废气中的甲醇[J].新疆环境保护,2019,41(01):36-41.
- [6] 赵福岐, 陈小全, 周秀艳. 甲醇及其对人体的危害[J]. 中国科技信息, 2008(10):175-175.
- [7] 李涛. 某化工厂甲醇储罐泄漏事故职业危害风险分析与控制[J]. 化工设计通讯, 2017, 43(2):8-8.
- [8] GB 13690-2009, 化学品分类和危险性公示通则[S].
- [9] 危险化学品安全管理条例（国务院令第 344 号发布，第 591 号、第 645 号修订）.

- [10] 化学危险物品安全管理条例实施细则(化劳发[1992] 677 号).
- [11] 工作场所安全使用化学品规定(劳发部[1996] 423 号).
- [12] GB 16297-1996, 大气污染物综合排放标准[S].
- [13] DB 11/ 501-2017, 大气污染物综合排放标准[S].
- [14] DB 50/ 418-2016, 大气污染物综合排放标准[S].
- [15] DB 31/933-2015, 大气污染物综合排放标准[S].
- [16] DB44/27-2001, 大气污染物综合排放标准[S].
- [17] DB32/ 4041-2021, 大气污染物综合排放标准[S].
- [18] HJ/T 33-1999, 固定污染源排气中甲醇的测定气相色谱法[S].
- [19] Method 308-Procedure for determination of methanol emission from stationary sources[S].
- [20] EPA TO-15, Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)[S].
- [21] ISO 8174-1986, Ethylene and propylene for industrial use; Determination of acetone, acetonitrile, propan-2-ol and methanol; Gas chromatographic method[S].
- [22] ISO 1388-7-1981, Ethanol for industrial use - Methods of test - Part 7: Determination of methanol content (methanol contents between 0,01 and 0,20 % (V/V)) - Photometric method[S].
- [23] ISO 1388-8-1981, Ethanol for industrial use; Methods of test; Part 8: Determination of methanol content (methanol contents between 0,10 and 1,50 % (V/V)); Visual colorimetric method[S].
- [24] ASTM D4864-1990(2005), Standard test method for determination of traces of methanol in propylene concentrates by gas chromatography[S].
- [25] ASTM D2380-2011, Standard test method for methanol content of formaldehyde solutions[S].
- [26] ASTM D7059-2004, Standard test method for determination of methanol in crude oils by multidimensional gas chromatography[S].
- [27] ASTM D5845-2011, Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, methanol, ethanol and tert-butanol in gasoline by infrared spectroscopy[S].
- [28] ASTM D7716-2011, Standard test method for determination of residual methanol in glycerin by gas chromatography[S].
- [29] GB/T 11738-1989, 居住区大气中甲醇、丙酮卫生检验标准方法 气相色谱法[S].
- [30] GBZ/T 160.48-2007, 工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物[S].
- [31] DB 14/T 2014-2020, 环境空气和废气 甲醇的测定 变色酸分光光度法[S].
- [32] 《空气和废气监测分析方法 (第四版)》第 595 页.
- [33] HJ 895-2017, 水质 甲醇和丙酮的测定顶空/气相色谱法[S].
- [34] DB 14/T 2013-2020, 水质 甲醇的测定 变色酸分光光度法[S].
- [35] DB 61/T 971-2015, 水质 甲醇的测定 静态顶空/直接进样气相色谱法[S].

- [36] HJ 548-2016, 固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法[S].
- [37] HJ 545-2017, 固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法[S].
- [38] HJ 688-2019, 固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法[S].
- [39] HJ 544-2016, 固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法[S].
- [40] HJ 547-2017, 固定污染源废气 氯气的测定 碘量法[S].
- [41] HJ 549-2016, 环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法[S].
- [42] HJ 1219-2021, 环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法[S].
- [43] HJ 1042-2019, 环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法[S].
- [44] HJ 1388-2024, 固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法[S].
- [45] GB/T 16157-1996, 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法[S].
- [46] HJ/T 55-2000, 大气污染物无组织排放监测技术导则[S].
- [47] HJ 194-2017, 环境空气质量手工监测技术规范[S].
- [48] HJ/T 375-2017, 环境空气采样器技术要求及检测方法[S].
- [49] HJ 664-2013, 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）[S].
- [50] 国家生态环境标准制修订工作规则（国环规法规〔2020〕4号）.
- [51] GB/T 1.1-2020, 标准化工作导则[S].
- [52] GB/T 20001.4-2015, 标准编写规则第4部分：试验方法标准[S].
- [53] HJ 168-2020, 环境监测分析方法标准制订技术导则[S].
- [54] HJ/T 397-2007, 固定源废气监测技术规范[S].

附件一

方法验证报告

方法名称：环境空气和废气 甲醇的测定 顶空 / 气相色谱法

项目主编单位：北京市生态环境监测中心、北京市工业技师学院

验证单位：北京市昌平区环境保护监测站、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、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

项目负责人及职称：王小菊高级工程师

通讯地址：北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话：010-68717295

报告编写人及职称：王小菊高级工程师、宋程工程师

报告日期：2018 年 5 月 9 日

E.1 原始测试数据

E.1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6 家有资质的实验室对《环境空气和废气 甲醇的测定 顶空/气相色谱法》进行方法验证，其中实验室编号 1 为北京市昌平区环境保护监测站、2 为天津市生态环境监测中心、3 为新疆维吾尔自治区生态环境监测总站、4 为乌鲁木齐生态环境监测站、5 为华测检测认证集团北京有限公司、6 为国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司。标准编制组对本标准进行方法验证的人员和仪器试剂情况进行汇总，其结果如下：

表 E1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	北京市昌平区环境保护监测站	王茜	女	32	工程师	环境科学	9
		邱斯阳	女	27	助理工程师	环境艺术设计	4
2	天津市生态环境监测中心	李利荣	女	45	高级工程师	化学工程	15
		赵志强	男	24	助理工程师	环境科学	2
3	新疆维吾尔自治区生态环境监测总站	吴丽	女	32	工程师	化学	6
		马莹	女	29	工程师	化学工程	5
		王昭申	男	35	工程师	化学	7
		施玉格	女	31	工程师	化学	6
4	乌鲁木齐生态环境监测站	钱国义	男	40	工程师	应用化学	17
		张建中	男	31	工程师	化学	8
		傅晓春	男	37	工程师	有机化学	11
		张小禹	男	42	工程师	环境工程	15
5	华测检测认证集团北京有限公司	姜保红	女	26	助理工程师	石油化工生产技术	4
		陈寅宝	男	30	助理工程师	工业分析与检验	8
		王晓娟	女	26	助理工程师	环境工程	4
6	国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司	王君杰	男	35	工程师	材料科学与工程	10
		闫亮亮	男	28	检测员	应用化学	4

表 E1-2 参加验证单位仪器情况登记表

实验室编号	验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	北京市昌平区环境保护监测站	气相色谱仪	Agilent 6890	US00001959	良好
		自动顶空进样器	Agilent G1888	IT00623016	良好
2	天津市生态环境监测中心	气相色谱仪	Agilent 7890A	CN11421029	良好
		自动顶空进样器	DANI Master SHS	50161109	良好
3	新疆维吾尔自治区生态环境监测总站	气相色谱仪	Agilent 7890A	CN12051110	良好
		自动顶空进样器	DANI HSS 8650	DOH2015043352	良好
4	乌鲁木齐生态环境	气相色谱仪	Agilent 7890A	CN13091154	良好

实验室编号	验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
	监测站	自动顶空进样器	DANI HSS 8650	DOH2015043352	良好
5	华测检测认证集团北京有限公司	气相色谱仪	Clarus 500	650N7102408	良好
		自动顶空进样器	Perkin Elmer HS-40	TH40L0807296	良好
6	国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司	气相色谱仪	岛津 GC-2014	C11484811128	良好
		自动顶空进样器	岛津 HS-10	C12225400176GLS	良好

表 E1-3 使用试剂及溶剂情况登记表

实验室编号	验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
1	北京市昌平区环境保护监测站	甲醇	J.T Baker, 农残级, 4 L	无
		氯化钠	北京益利精细化学品有限公司, 优级纯, 500 g	400 °C下加热 2 h
2	天津市生态环境监测中心	甲醇	迪马公司, 色谱纯, 4 L	无
3	新疆维吾尔自治区生态环境监测总站	甲醇	Fisher Scientific, 色谱级, 4 L	无
		氯化钠	天津市福晨化学试剂厂, 分析纯, 500 g	400 °C下加热 2 h
4	乌鲁木齐生态环境监测站	甲醇	Fisher Scientific, 色谱级, 4 L	无
		氯化钠	天津市福晨化学试剂厂, 分析纯, 500 g	400 °C下加热 2 h
5	华测检测认证集团北京有限公司	甲醇	天津光复, 色标, 500 mL	无
		水	娃哈哈, 596 mL	无
6	国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司	甲醇	迪马公司; 色谱纯, 4 L	无

E.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

(1) 固定污染源有组织排放废气

表 E1-4-1.1 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位: 北京市昌平区环境保护监测站

测试日期: 2018年4月13日

平行样品编号	试样	
测试结果 (mg/m ³)	1	0.46
	2	0.44
	3	0.52
	4	0.48
	5	0.43
	6	0.49
	7	0.45
平均值 (mg/m ³)	0.47	
标准偏差 (mg/m ³)	0.031	
t 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/m ³)	0.1	

平行样品编号	试样
仪器检出限 (mg/m ³)	0.1
方法检出限 (mg/m ³)	0.1
测定下限 (mg/m ³)	0.4

表 E1-4-1.2 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018年4月20日

平行样品编号	试样	
测试结果 (mg/m ³)	1	0.53
	2	0.51
	3	0.45
	4	0.48
	5	0.48
	6	0.49
	7	0.54
平均值 (mg/m ³)	0.50	
标准偏差 (mg/m ³)	0.031	
<i>t</i> 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/m ³)	0.1	
仪器检出限 (mg/m ³)	0.08	
方法检出限 (mg/m ³)	0.1	
测定下限 (mg/m ³)	0.4	

表 E1-4-1.3 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站

测试日期：2018年4月18日

平行样品编号	试样	
测试结果 (mg/m ³)	1	0.36
	2	0.42
	3	0.36
	4	0.43
	5	0.40
	6	0.41
	7	0.39
平均值 (mg/m ³)	0.40	
标准偏差 (mg/m ³)	0.028	
<i>t</i> 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/m ³)	0.1	
仪器检出限 (mg/m ³)	0.08	
方法检出限 (mg/m ³)	0.1	
测定下限 (mg/m ³)	0.4	

表 E1-4-1.4 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位：乌鲁木齐生态环境监测站

测试日期：2018年4月17日

平行样品编号		试样
测试结果 (mg/m ³)	1	0.48
	2	0.47
	3	0.49
	4	0.51
	5	0.46
	6	0.55
	7	0.47
平均值 (mg/m ³)		0.49
标准偏差 (mg/m ³)		0.031
<i>t</i> 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/m ³)		0.1
仪器检出限 (mg/m ³)		0.1
方法检出限 (mg/m ³)		0.1
测定下限 (mg/m ³)		0.4

表 E1-4-1.5 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2018年4月18日

平行样品编号		试样
测试结果 (mg/m ³)	1	0.43
	2	0.36
	3	0.43
	4	0.43
	5	0.38
	6	0.42
	7	0.38
平均值 (mg/m ³)		0.40
标准偏差 (mg/m ³)		0.030
<i>t</i> 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/m ³)		0.1
仪器检出限 (mg/m ³)		0.08
方法检出限 (mg/m ³)		0.1
测定下限 (mg/m ³)		0.4

表 E1-4-1.6 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位：国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期：2018年4月13日

平行样品编号		试样
测试结果 (mg/m ³)	1	0.38
	2	0.37

平行样品编号		试样
	3	0.44
	4	0.35
	5	0.37
	6	0.35
	7	0.36
平均值 (mg/m ³)		0.37
标准偏差 (mg/m ³)		0.031
<i>t</i> 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/m ³)		0.1
仪器检出限 (mg/m ³)		0.08
方法检出限 (mg/m ³)		0.1
测定下限 (mg/m ³)		0.4

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气

表 E1-4-2.1 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位：北京市昌平区环境保护监测站

测试日期：2018年4月13日

平行样品编号		试样
测试结果 (mg/m ³)	1	0.23
	2	0.23
	3	0.21
	4	0.24
	5	0.23
	6	0.22
	7	0.25
平均值 (mg/m ³)		0.23
标准偏差 (mg/m ³)		0.013
<i>t</i> 值		3.143
计算的方法检出限 (mg/m ³)		0.05
仪器检出限 (mg/m ³)		0.01
方法检出限 (mg/m ³)		0.05
测定下限 (mg/m ³)		0.2

表 E1-4-2.2 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018年4月20日

平行样品编号		试样
测试结果 (mg/m ³)	1	0.19
	2	0.18
	3	0.19
	4	0.17
	5	0.20
	6	0.17

平行样品编号	试样
7	0.21
平均值 (mg/m ³)	0.19
标准偏差 (mg/m ³)	0.015
<i>t</i> 值	3.143
计算的方法检出限 (mg/m ³)	0.05
仪器检出限 (mg/m ³)	0.02
方法检出限 (mg/m ³)	0.05
测定下限 (mg/m ³)	0.2

表 E1-4-2.3 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站

测试日期：2018年4月18日

平行样品编号	试样	
测试结果 (mg/m ³)	1	0.21
	2	0.20
	3	0.22
	4	0.23
	5	0.24
	6	0.21
	7	0.22
平均值 (mg/m ³)	0.22	
标准偏差 (mg/m ³)	0.013	
<i>t</i> 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/m ³)	0.05	
仪器检出限 (mg/m ³)	0.02	
方法检出限 (mg/m ³)	0.05	
测定下限 (mg/m ³)	0.2	

表 E1-4-2.4 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位：乌鲁木齐生态环境监测站

测试日期：2018年4月17日

平行样品编号	试样	
测试结果 (mg/m ³)	1	0.19
	2	0.19
	3	0.18
	4	0.20
	5	0.19
	6	0.18
	7	0.17
平均值 (mg/m ³)	0.19	
标准偏差 (mg/m ³)	0.010	
<i>t</i> 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/m ³)	0.04	

仪器检出限 (mg/m ³)	0.02
方法检出限 (mg/m ³)	0.04
测定下限 (mg/m ³)	0.16

表 E1-4-2.5 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2018年4月16日

平行样品编号	试样	
测试结果 (mg/m ³)	1	0.19
	2	0.20
	3	0.17
	4	0.18
	5	0.19
	6	0.19
	7	0.20
平均值 (mg/m ³)	0.19	
标准偏差 (mg/m ³)	0.011	
<i>t</i> 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/m ³)	0.04	
仪器检出限 (mg/m ³)	0.02	
方法检出限 (mg/m ³)	0.04	
测定下限 (mg/m ³)	0.16	

表 E1-4-2.6 方法检出限、测定下限的测试数据表

验证单位：国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期：2018年4月13日

平行样品编号	试样	
测试结果 (mg/m ³)	1	0.21
	2	0.21
	3	0.20
	4	0.19
	5	0.19
	6	0.20
	7	0.23
平均值 (mg/m ³)	0.20	
标准偏差 (mg/m ³)	0.014	
<i>t</i> 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/m ³)	0.05	
仪器检出限 (mg/m ³)	0.02	
方法检出限 (mg/m ³)	0.05	
测定下限 (mg/m ³)	0.20	

E.1.3 方法精密度测试数据

(1) 固定污染源有组织排放废气

表 E1-5-1.1 固定污染源有组织排放废气精密度测试数据

验证单位：北京市昌平区环境保护监测站

测试日期：2018年4月12日

平行号		试样		
		浓度 1 (0.79 mg/m ³)	浓度 2 (47 mg/m ³)	浓度 3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.83	37	275
	2	0.73	41	291
	3	0.84	41	269
	4	0.88	45	296
	5	0.92	45	288
	6	0.81	47	290
平均值 (mg/m ³)		0.84	43	285
标准偏差 (mg/m ³)		0.065	3.7	10
相对标准偏差 (%)		7.7	8.6	3.5

表 E1-5-1.2 固定污染源有组织排放废气精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018年4月16日

平行号		试样		
		浓度 1 (0.79 mg/m ³)	浓度 2 (47 mg/m ³)	浓度 3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.73	40	310
	2	0.64	40	326
	3	0.59	49	284
	4	0.69	44	303
	5	0.58	50	269
	6	0.62	44	298
平均值 (mg/m ³)		0.64	45	298
标准偏差 (mg/m ³)		0.058	4.3	20
相对标准偏差 (%)		9.1	9.6	6.7

表 E1-5-1.3 固定污染源有组织排放废气精密度测试数据

验证单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站

测试日期：2018年4月18日

平行号		试样		
		浓度 1 (0.79 mg/m ³)	浓度 2 (47 mg/m ³)	浓度 3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.73	51	326
	2	0.73	49	324

平行号		试样		
		浓度 1 (0.79 mg/m ³)	浓度 2 (47 mg/m ³)	浓度 3 (316 mg/m ³)
	3	0.83	50	311
	4	0.72	49	316
	5	0.85	49	310
	6	0.75	50	304
平均值 (mg/m ³)		0.77	50	315
标准偏差 (mg/m ³)		0.057	0.82	8.5
相对标准偏差 (%)		7.4	1.6	2.7

表 E1-5-1.4 固定污染源有组织排放废气精密度测试数据

验证单位：乌鲁木齐生态环境监测站

测试日期：2018年4月18日

平行号		试样		
		浓度 1 (0.79 mg/m ³)	浓度 2 (47 mg/m ³)	浓度 3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.77	48	311
	2	0.77	51	313
	3	0.72	50	308
	4	0.77	50	311
	5	0.78	50	313
	6	0.71	49	310
平均值 (mg/m ³)		0.75	50	311
标准偏差 (mg/m ³)		0.03	1.0	1.9
相对标准偏差 (%)		4.0	2.0	0.61

表 E1-5-1.5 固定污染源有组织排放废气精密度测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2018年4月18日

平行号		试样		
		浓度 1 (0.79 mg/m ³)	浓度 2 (47 mg/m ³)	浓度 3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.61	46	305
	2	0.60	47	291
	3	0.68	49	296
	4	0.56	46	284
	5	0.57	44	304
	6	0.78	46	315
平均值 (mg/m ³)		0.63	46	299
标准偏差 (mg/m ³)		0.083	1.6	11
相对标准偏差 (%)		13	3.5	3.7

表 E1-5-1.6 固定污染源有组织排放废气精密度测试数据

验证单位：国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期：2018年4月14日

平行号		试样		
		浓度1 (0.79 mg/m ³)	浓度2 (47 mg/m ³)	浓度3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.76	45	306
	2	0.69	46	309
	3	0.73	46	311
	4	0.68	49	311
	5	0.73	48	308
	6	0.72	48	311
平均值 (mg/m ³)		0.72	47	309
标准偏差 (mg/m ³)		0.029	1.5	2.1
相对标准偏差 (%)		4.0	3.2	0.7

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气

表 E1-5-2.1 环境空气和无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位：北京市昌平区环境保护监测站

测试日期：2018年4月12日

平行号		试样		
		浓度1 (0.40 mg/m ³)	浓度2 (12 mg/m ³)	浓度3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.44	9.9	58
	2	0.39	11	60
	3	0.44	12	58
	4	0.44	12	57
	5	0.44	11	58
	6	0.42	10	58
平均值 (mg/m ³)		0.43	11	58
标准偏差 (mg/m ³)		0.020	0.92	0.98
相对标准偏差 (%)		4.7	8.4	1.7

表 E1-5-2.2 环境空气和无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018年4月17日

平行号		试样		
		浓度1 (0.40 mg/m ³)	浓度2 (12 mg/m ³)	浓度3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.37	12	60
	2	0.31	11	59
	3	0.38	10	60
	4	0.31	12	61
	5	0.37	12	55
	6	0.32	10	59
平均值 (mg/m ³)		0.34	11	59
标准偏差 (mg/m ³)		0.033	0.98	2.1
相对标准偏差 (%)		9.7	8.9	3.6

表 E1-5-2.3 环境空气和无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站

测试日期：2018年4月18日

平行号		试样		
		浓度 1 (0.40 mg/m ³)	浓度 2 (12 mg/m ³)	浓度 3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.34	12	60
	2	0.39	13	58
	3	0.35	13	60
	4	0.37	13	58
	5	0.36	13	57
	6	0.35	13	57
平均值 (mg/m ³)		0.36	13	58
标准偏差 (mg/m ³)		0.018	0.41	1.4
相对标准偏差 (%)		5.0	3.2	2.4

表 E1-5-2.4 环境空气和无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位：乌鲁木齐生态环境监测站

测试日期：2018年4月18日

平行号		试样		
		浓度 1 (0.40 mg/m ³)	浓度 2 (12 mg/m ³)	浓度 3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.34	12	58
	2	0.37	13	62
	3	0.36	13	61
	4	0.36	13	59
	5	0.35	13	59
	6	0.39	13	60
平均值 (mg/m ³)		0.36	13	60
标准偏差 (mg/m ³)		0.017	0.41	1.5
相对标准偏差 (%)		4.7	3.2	2.5

表 E1-5-2.5 环境空气和无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2018年4月17日

平行号		试样		
		浓度 1 (0.40 mg/m ³)	浓度 2 (12 mg/m ³)	浓度 3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.39	13	59
	2	0.38	13	56
	3	0.32	12	57
	4	0.32	12	56
	5	0.36	12	54
	6	0.33	13	60
平均值 (mg/m ³)		0.35	13	57
标准偏差 (mg/m ³)		0.031	0.55	2.2

相对标准偏差 (%)	8.9	4.2	3.9
------------	-----	-----	-----

表 E1-5-2.6 环境空气和无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位：国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期：2018年4月14日

平行号		试样		
		浓度 1 (0.40 mg/m ³)	浓度 2 (12 mg/m ³)	浓度 3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.38	13	57
	2	0.35	13	57
	3	0.37	13	58
	4	0.34	13	58
	5	0.36	12	58
	6	0.36	13	59
平均值 (mg/m ³)		0.36	13	58
标准偏差 (mg/m ³)		0.014	0.41	0.75
相对标准偏差 (%)		3.9	3.2	1.3

E.1.4 方法正确度测试数据

(1) 固定污染源有组织排放废气

表 E1-6-1.1 统一加标样品测试数据

验证单位：北京市昌平区环境保护监测站

测试日期：2018年4月12日

平行号		统一加标样品		
		浓度 1 (0.79mg/m ³)	浓度 2 (47 mg/m ³)	浓度 3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.83	37	275
	2	0.73	41	291
	3	0.84	41	269
	4	0.88	45	296
	5	0.92	45	288
	6	0.81	47	290
平均值 (mg/m ³)		0.84	43	285
加标量 (mg/m ³)		0.79	47	316
加标回收率 P (%)		106	91.5	90.2

表 E1-6-1.2 统一加标样品测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018年4月17日

平行号		统一加标样品		
		浓度 1 (0.79 mg/m ³)	浓度 2 (47 mg/m ³)	浓度 3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.73	40	310
	2	0.64	40	326

平行号		统一加标样品		
		浓度 1 (0.79 mg/m ³)	浓度 2 (47 mg/m ³)	浓度 3 (316 mg/m ³)
	3	0.59	49	284
	4	0.69	44	303
	5	0.58	50	269
	6	0.62	44	298
平均值 (mg/m ³)		0.64	45	298
加标量 (mg/m ³)		0.79	47	316
加标回收率 <i>P</i> (%)		81.0	95.7	94.3

表 E1-6-1.3 统一加标样品测试数据

验证单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站

测试日期：2018 年 4 月 18 日

平行号		统一加标样品		
		浓度 1 (0.79 mg/m ³)	浓度 2 (47 mg/m ³)	浓度 3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.73	51	326
	2	0.73	49	324
	3	0.83	50	311
	4	0.72	49	316
	5	0.85	49	310
	6	0.75	50	304
平均值 (mg/m ³)		0.77	50	315
加标量 (mg/m ³)		0.79	47	316
加标回收率 <i>P</i> (%)		97.5	106	99.7

表 E1-6-1.4 统一加标样品测试数据

验证单位：乌鲁木齐生态环境监测站

测试日期：2018 年 4 月 18 日

平行号		统一加标样品		
		浓度 1 (0.79 mg/m ³)	浓度 2 (47 mg/m ³)	浓度 3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.77	48	311
	2	0.77	51	313
	3	0.72	50	308
	4	0.77	50	311
	5	0.78	50	313
	6	0.71	49	310
平均值 (mg/m ³)		0.75	50	311
加标量 (mg/m ³)		0.79	47	316
加标回收率 <i>P</i> (%)		94.9	106	98.4

表 E1-6-1.5 统一加标样品测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2018年4月19日

平行号		统一加标样品		
		浓度1 (0.79 mg/m ³)	浓度2 (47 mg/m ³)	浓度3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.61	46	305
	2	0.61	47	291
	3	0.68	49	296
	4	0.57	46	284
	5	0.57	44	304
	6	0.78	46	315
平均值 (mg/m ³)		0.64	46	299
加标量 (mg/m ³)		0.79	47	316
加标回收率 P (%)		81.0	97.9	94.6

表 E1-6-1.6 统一加标样品测试数据

验证单位：国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期：2018年4月14日

平行号		统一加标样品		
		浓度1 (0.79 mg/m ³)	浓度2 (47 mg/m ³)	浓度3 (316 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.76	45	306
	2	0.69	46	309
	3	0.73	46	311
	4	0.68	49	311
	5	0.73	48	308
	6	0.72	48	311
平均值 (mg/m ³)		0.72	47	309
加标量 (mg/m ³)		0.79	47	316
加标回收率 P (%)		91.1	100	97.8

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气

表 E1-6-2.1 统一加标样品测试数据

验证单位：北京市昌平区环境保护监测站

测试日期：2018年4月12日

平行号		统一加标样品		
		浓度1 (0.40 mg/m ³)	浓度2 (12 mg/m ³)	浓度3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.44	9.9	58
	2	0.39	11	60
	3	0.44	12	58
	4	0.44	12	57

平行号		统一加标样品		
		浓度 1 (0.40 mg/m ³)	浓度 2 (12 mg/m ³)	浓度 3 (59 mg/m ³)
	5	0.44	11	58
	6	0.42	10	58
平均值 (mg/m ³)		0.43	11	58
加标量 (mg/m ³)		0.40	12	59
加标回收率 <i>P</i> (%)		108	91.7	98.3

表 E1-6-2.2 统一加标样品测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018年4月17日

平行号		统一加标样品		
		浓度 1 (0.40 mg/m ³)	浓度 2 (12 mg/m ³)	浓度 3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.37	12	60
	2	0.31	11	59
	3	0.38	10	60
	4	0.31	12	61
	5	0.37	12	55
	6	0.32	10	59
平均值 (mg/m ³)		0.34	11	59
加标量 (mg/m ³)		0.40	12	59
加标回收率 <i>P</i> (%)		85.0	91.7	100

表 E1-6-2.3 统一加标样品测试数据

验证单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站

测试日期：2018年4月18日

平行号		统一加标样品		
		浓度 1 (0.40 mg/m ³)	浓度 2 (12 mg/m ³)	浓度 3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.34	12	60
	2	0.39	13	58
	3	0.35	13	60
	4	0.37	13	58
	5	0.36	13	57
	6	0.35	13	57
平均值 (mg/m ³)		0.36	13	58
加标量 (mg/m ³)		0.40	12	59
加标回收率 <i>P</i> (%)		90.0	108	98.3

表 E1-6-2.4 统一加标样品测试数据

验证单位：乌鲁木齐生态环境监测站

测试日期：2018年4月18日

平行号		统一加标样品		
		浓度 1 (0.40 mg/m ³)	浓度 2 (12 mg/m ³)	浓度 3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.34	12	58
	2	0.37	13	62
	3	0.36	13	61
	4	0.36	13	59
	5	0.35	13	59
	6	0.39	13	60
平均值 (mg/m ³)		0.36	13	60
加标量 (mg/m ³)		0.40	12	59
加标回收率 <i>P</i> (%)		90.0	108	102

表 E1-6-2.5 统一加标样品测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2018年4月18日

平行号		统一加标样品		
		浓度 1 (0.40 mg/m ³)	浓度 2 (12 mg/m ³)	浓度 3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.39	13	59
	2	0.38	13	56
	3	0.32	12	57
	4	0.32	12	56
	5	0.36	12	54
	6	0.33	13	60
平均值 (mg/m ³)		0.35	13	57
加标量 (mg/m ³)		0.40	12	59
加标回收率 <i>P</i> (%)		87.5	108	96.6

表 E1-6-2.6 统一加标样品测试数据

验证单位：国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期：2018年4月14日

平行号		统一加标样品		
		浓度 1 (0.40 mg/m ³)	浓度 2 (12 mg/m ³)	浓度 3 (59 mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	0.38	13	57
	2	0.35	13	57
	3	0.37	13	58
	4	0.34	13	58
	5	0.36	12	58

平行号	统一加标样品		
	浓度 1 (0.40 mg/m ³)	浓度 2 (12 mg/m ³)	浓度 3 (59 mg/m ³)
6	0.36	13	59
平均值 (mg/m ³)	0.36	13	58
加标量 (mg/m ³)	0.40	12	59
加标回收率 <i>P</i> (%)	90	108	98.3

E. 1.5 实际加标样品测试数据

(1) 固定污染源有组织排放废气

表 E1-7-1.1 固定污染源有组织排放废气加标样品测试数据

验证单位：北京市昌平区环境保护监测站

测试日期：2018年4月13日

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	36
	2	N.D.	41
	3	N.D.	41
	4	N.D.	45
	5	N.D.	40
	6	N.D.	47
平均值 (mg/m ³)	N.D.	42	
标准偏差 (mg/m ³)	3.9		
相对标准偏差 (%)	9.3		
加标量 (mg/m ³)	47		
加标回收率 <i>P</i> (%)	89.4		

表 E1-7-1.2 固定污染源有组织排放废气加标样品测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018年4月17日

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	40
	2	N.D.	40
	3	N.D.	49
	4	N.D.	44
	5	N.D.	42
	6	N.D.	43
平均值 (mg/m ³)	N.D.	43	
标准偏差 (mg/m ³)	3.3		
相对标准偏差 (%)	7.7		
加标量 (mg/m ³)	47		

加标回收率 P (%)	91.5
---------------	------

表 E1-7-1.3 固定污染源有组织排放废气加标样品测试数据

验证单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站

测试日期：2018年4月18日

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	51
	2	N.D.	49
	3	N.D.	50
	4	N.D.	49
	5	N.D.	49
	6	N.D.	46
平均值 (mg/m ³)	N.D.	49	
标准偏差 (mg/m ³)	1.7		
相对标准偏差 (%)	3.5		
加标量 (mg/m ³)	47		
加标回收率 P (%)	104		

表 E1-7-1.4 固定污染源有组织排放废气加标样品测试数据

验证单位：乌鲁木齐生态环境监测站

测试日期：2018年4月19日

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	48
	2	N.D.	51
	3	N.D.	50
	4	N.D.	50
	5	N.D.	50
	6	N.D.	50
平均值 (mg/m ³)	N.D.	50	
标准偏差 (mg/m ³)	0.98		
相对标准偏差 (%)	2.0		
加标量 (mg/m ³)	47		
加标回收率 P (%)	106		

表 E1-7-1.5 固定污染源有组织排放废气加标样品测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2018年4月19日

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	46
	2	N.D.	47

平行号	样品	加标样品	
	3	N.D.	43
	4	N.D.	46
	5	N.D.	44
	6	N.D.	46
平均值 (mg/m ³)	N.D.	45	
标准偏差 (mg/m ³)	1.5		
相对标准偏差 (%)	3.3		
加标量 (mg/m ³)	47		
加标回收率 P (%)	95.7		

表 E1-7-1.6 固定污染源有组织排放废气加标样品测试数据

验证单位：国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期：2018年4月14日

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	45
	2	N.D.	46
	3	N.D.	46
	4	N.D.	48
	5	N.D.	43
	6	N.D.	48
平均值 (mg/m ³)	N.D.	46	
标准偏差 (mg/m ³)	1.9		
相对标准偏差 (%)	4.1		
加标量 (mg/m ³)	47		
加标回收率 P (%)	97.9		

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气

表 E1-7-2.1 环境空气和无组织排放监控点空气加标样品测试数据

验证单位：北京市昌平区环境保护监测站

测试日期：2018年4月13日

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	9.9
	2	N.D.	11
	3	N.D.	12
	4	N.D.	8.7
	5	N.D.	11
	6	N.D.	10
平均值 (mg/m ³)	N.D.	10	
标准偏差 (mg/m ³)	1.1		

相对标准偏差 (%)	11
加标量 (mg/m ³)	12
加标回收率 <i>P</i> (%)	83.3

表 E1-7-2.2 环境空气和无组织排放监控点空气加标样品测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心
测试日期：2018年4月17日

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	8.9
	2	N.D.	10
	3	N.D.	9.6
	4	N.D.	9.5
	5	N.D.	9.8
	6	N.D.	9.9
平均值 (mg/m ³)	N.D.	9.6	
标准偏差 (mg/m ³)	0.40		
相对标准偏差 (%)	4.2		
加标量 (mg/m ³)	12		
加标回收率 <i>P</i> (%)	80.0		

表 E1-7-2.3 环境空气和无组织排放监控点空气加标样品测试数据

验证单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站
测试日期：2018年4月19日

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	12
	2	N.D.	9.3
	3	N.D.	11
	4	N.D.	13
	5	N.D.	9.5
	6	N.D.	11
平均值 (mg/m ³)	N.D.	11	
标准偏差 (mg/m ³)	1.4		
相对标准偏差 (%)	13		
加标量 (mg/m ³)	12		
加标回收率 <i>P</i> (%)	91.7		

表 E1-7-2.4 环境空气和无组织排放监控点空气加标样品测试数据

验证单位：乌鲁木齐生态环境监测站
测试日期：2018年4月19日

平行号	样品	加标样品
-----	----	------

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	12
	2	N.D.	13
	3	N.D.	9.5
	4	N.D.	13
	5	N.D.	9.8
	6	N.D.	13
平均值 (mg/m ³)	N.D.	12	
标准偏差 (mg/m ³)	1.6		
相对标准偏差 (%)	13		
加标量 (mg/m ³)	12		
加标回收率 P (%)	100		

表 E1-7-2.5 环境空气和无组织排放监控点空气加标样品测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2018年4月18日

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	13
	2	N.D.	9.4
	3	N.D.	10
	4	N.D.	12
	5	N.D.	12
	6	N.D.	9.1
平均值 (mg/m ³)	N.D.	11	
标准偏差 (mg/m ³)	1.6		
相对标准偏差 (%)	15		
加标量 (mg/m ³)	12		
加标回收率 P (%)	91.7		

表 E1-7-2.6 环境空气和无组织排放监控点空气加标样品测试数据

验证单位：国检测试控股集团北京京诚检测服务有限公司

测试日期：2018年4月14日

平行号	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	N.D.	9.3
	2	N.D.	13
	3	N.D.	11
	4	N.D.	10
	5	N.D.	9.1
	6	N.D.	9.7
平均值 (mg/m ³)	N.D.	10	

标准偏差 (mg/m ³)	1.5
相对标准偏差 (%)	15
加标量 (mg/m ³)	12
加标回收率 <i>P</i> (%)	83.3

E.2 方法验证数据汇总

E.2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 E2-1-1 固定污染源有组织排放废气方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	0.1	0.4
2	0.1	0.4
3	0.1	0.4
4	0.1	0.4
5	0.1	0.4
6	0.1	0.4

表 E2-1-2 环境空气和无组织排放监控点空气方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	0.05	0.2
2	0.05	0.2
3	0.05	0.2
4	0.04	0.16
5	0.04	0.16
6	0.05	0.2

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

E.2.2 方法精密度数据汇总

表 E2-2-1 固定污染源有组织排放废气空白加标精密度测试数据汇总表

实验室号	空白加标 (0.79 mg/m ³)			空白加标 (47 mg/m ³)			空白加标 (316 mg/m ³)		
	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)
1	0.84	0.065	7.7	43	3.7	8.6	285	10	3.5

实验室号	空白加标 (0.79 mg/m ³)			空白加标 (47 mg/m ³)			空白加标 (316 mg/m ³)		
	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)
2	0.64	0.058	9.1	45	4.3	9.6	298	20	6.7
3	0.77	0.057	7.4	50	0.82	1.6	315	8.5	2.7
4	0.75	0.03	4.0	50	1.0	2.0	311	1.9	0.61
5	0.63	0.083	13	46	1.6	3.5	299	11	3.7
6	0.72	0.029	4.0	47	1.5	3.2	309	2.1	0.7
平均值 (mg/m ³)	0.73			47			303		
标准偏差 (mg/m ³)	0.080			2.8			11		
相对标准偏差 (%)	11			6.0			3.6		
重复性限 (mg/m ³)	0.2			7.1			30		
再现性限 (mg/m ³)	0.3			10			41		

表 E2-2-2 固定污染源有组织排放废气实际样品加标精密度测试数据汇总表

实验室号	实际样品加标 (47 mg/m ³)		
	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)
1	42	3.9	9.3
2	43	3.3	7.7
3	49	1.7	3.5
4	50	0.98	2.0
5	45	1.5	3.3
6	46	1.9	4.1
平均值 (mg/m ³)	46		
标准偏差 (mg/m ³)	3.2		
相对标准偏差 (%)	7.0		
重复性限 (mg/m ³)	6.8		
再现性限 (mg/m ³)	11		

结论：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/m³、47 mg/m³、316 mg/m³，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/m³、7.1 mg/m³、30 mg/m³；再现性限分别为0.3 mg/m³、10 mg/m³、41 mg/m³。见表E2-2-1。

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/m³，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/m³；再现性限分别为11 mg/m³。见表E2-2-2。

表 E2-2-3 环境空气和无组织监控点空气空白加标精密度测试数据汇总表

实验室号	空白加标 (0.40 mg/m ³)			空白加标 (12 mg/m ³)			空白加标 (59 mg/m ³)		
	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)
1	0.43	0.02	4.7	11	0.92	8.4	58	0.98	1.7
2	0.34	0.033	9.7	11	0.98	8.9	59	2.1	3.6
3	0.36	0.018	5.0	13	0.41	3.2	58	1.4	2.4
4	0.36	0.017	4.7	13	0.41	3.2	60	1.5	2.5
5	0.35	0.031	8.9	13	0.55	4.2	57	2.2	3.9
6	0.36	0.014	3.9	13	0.41	3.2	58	0.75	1.3
平均值 (mg/m ³)	0.37			12			58		
标准偏差 (mg/m ³)	0.030			1.0			1.0		
相对标准偏差 (%)	8.1			8.3			1.7		
重复性限 (mg/m ³)	0.1			1.8			4.4		
再现性限 (mg/m ³)	0.1			3.3			5.0		

表 E2-2-4 环境空气和无组织监控点空气空白加标精密度测试数据汇总表

实验室号	实际样品加标 (12 mg/m ³)		
	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)
1	10	1.1	11
2	9.6	0.40	4.2
3	11	1.4	13
4	12	1.6	13
5	11	1.6	15
6	10	1.5	15
平均值 (mg/m ³)	11		
标准偏差 (mg/m ³)	0.89		
相对标准偏差 (%)	8.1		
重复性限 (mg/m ³)	3.7		
再现性限 (mg/m ³)	4.2		

结论：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 mg/m³、12 mg/m³、59 mg/m³，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 mg/m³、1.8 mg/m³、4.4 mg/m³；再现性限分别为0.1 mg/m³、3.3 mg/m³、5.0 mg/m³。见表 E2-2-3。

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精密度测定，甲醇加标浓

度为12 mg/m³，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 mg/m³；再现性限分别为4.2 mg/m³。见表E2-2-4。

E. 2. 3 方法正确度数据汇总

表 E2-3-1 固定污染源有组织排放废气加标样品测试数据汇总表

实验室号	空白加标 (0.79 mg/m ³)		空白加标 (47 mg/m ³)		空白加标 (316 mg/m ³)		实际样品加标	
	平均值 (mg/m ³)	加标 回收率 P (%)	平均值 (mg/m ³)	加标 回收率 P (%)	平均值 (mg/m ³)	加标 回收率 P (%)	平均值 (mg/m ³)	加标 回收率 P (%)
1	0.84	106	43	91.5	285	90.2	42	89.4
2	0.64	81.0	45	95.7	298	94.3	43	91.5
3	0.77	97.5	50	106	315	99.7	49	104
4	0.75	94.9	50	106	311	98.4	50	106
5	0.63	79.7	46	97.9	299	94.6	45	95.7
6	0.72	91.1	47	100	309	97.8	46	97.9
加标回收 率均值 \bar{P} (%)	91.7		99.5		95.8		97.4	
加标回收 率标准偏 差 $S_{\bar{P}}$ (%)	10		5.8		3.5		6.6	
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	91.7±20		99.5±11.6		95.8±7.0		97.4±13.2	

结论：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/m³、47 mg/m³和316 mg/m³，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%±20%、99.5%±11.6%、95.8%±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/m³，加标回收率为89.4%~106%，加标回收率最终值为：97.4%±13.2%。见表E2-3-1。

表 E2-3-2 环境空气和无组织排放监控点空气统一加标样品数据汇总表

实验室号	空白加标 (0.40 mg/m ³)		空白加标 (12 mg/m ³)		空白加标 (59 mg/m ³)		实际样品加标	
	平均值 (mg/m ³)	加标回收率 P (%)	平均值 (mg/m ³)	加标回收率 P (%)	平均值 (mg/m ³)	加标回收率 P (%)	平均值 (mg/m ³)	加标回收率 P (%)
1	0.43	108	11	91.7	58	98.3	10	83.3
2	0.34	85.0	11	91.7	59	100	9.6	80
3	0.36	90.0	13	108	58	98.3	11	91.7
4	0.36	90.0	13	108	60	102	12	100
5	0.35	87.5	13	108	57	96.6	11	91.7
6	0.36	90.0	13	108	58	98.3	10	83.3
加标回收率均值 \bar{P} (%)	91.8		103		98.9		88.3	
加标回收率标准偏差 S_P (%)	8.2		8.4		1.9		7.5	
$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)	91.8 ± 16.4		103 ± 16.8		98.9 ± 3.8		88.3 ± 15.0	

结论：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/m³、12 mg/m³和59 mg/m³，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% ± 16.4%、103% ± 16.8%、98.9% ± 3.8%。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12 mg/m³，加标回收率为80.0%~100%，加标回收率最终值为：88.3% ± 15.0%。见表 E2-3-2。

表 E2-4 校准控制指标数据汇总表

实验室号	低浓度校准曲线相关系数	低浓度中间点浓度测定相对误差	高浓度校准曲线相关系数	高浓度中间点浓度测定相对误差
1	0.9991	2.3%	0.9998	1.5%
2	0.9990	9.0%	0.9998	9.8%
3	0.9995	9.8%	0.9999	9.7%
4	0.9990	9.8%	0.9999	9.3%

实验室号	低浓度校准曲线相关系数	低浓度中间点浓度测定相对误差	高浓度校准曲线相关系数	高浓度中间点浓度测定相对误差
5	0.9991	9.9%	0.9999	9.9%
6	0.9993	8.7%	0.9993	5.7%

结论：校准曲线相关系数均大于 0.999，中间点浓度测定的相对误差小于 10%。

E.3 方法验证结论

(1) 验证过程中6家验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 方法检出限及测定下限

当环境空气和无组织排放监控点空气采样体积为20 L，色谱进样量为1.0 mL时，方法检出限为0.05 mg/m³，测定下限为0.2 mg/m³。

当固定污染源有组织排放废气采样体积为10 L，色谱进样量为1.0 mL时，方法检出限为0.1 mg/m³，测定下限为0.4 mg/m³。

(3) 方法精密度

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 mg/m³、12 mg/m³、59 mg/m³，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 mg/m³、1.8 mg/m³、4.4 mg/m³；再现性限分别为0.1 mg/m³、3.3 mg/m³、5.0 mg/m³。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精密度测定，甲醇加标浓度为12 mg/m³，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 mg/m³；再现性限分别为4.2 mg/m³。

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/m³、47 mg/m³、316 mg/m³，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/m³、7.1 mg/m³、30 mg/m³；再现性限分别为0.3 mg/m³、10 mg/m³、41 mg/m³。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/m³，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/m³；再现性限分别为11 mg/m³。

(4) 方法正确度

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/m³、12 mg/m³和59 mg/m³，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%±16.4%、103%±16.8%、98.9%±3.8%。6家实验室对环境空气和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/m³，加标回收率为80.0%~100%，加标回收率最终值为：88.3%±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/m³、47 mg/m³和316 mg/m³，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%±20%、99.5%±11.6%、95.8%±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/m³，加标回收率为89.4%~106%，加标回收率最终值为：97.4%±13.2%。

(5) 本方法各项特性指标均达到预期要求。