

F-HZ-HJ-DQ-0182

工业废气—固定污染源排气中甲醇的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的甲醇测定。

以3倍噪音色谱峰高值计算，当色谱进样量为1.0mL时，方法的检出限为 $2\text{mg}/\text{m}^3$ ；定量测定的浓度范围为 $5.0\sim 10^4\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2 原理

载气携带含有甲醇(CH_3OH)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。

3 试剂

3.1 色谱固定液：5%聚乙二醇(Carbowax20M)。

3.2 载体：石墨炭黑(Carbopack B)80~120目。

3.3 载气：体积分数为高纯氮99.99%。

3.4 燃烧气：体积分数为纯氢99.9%。

3.5 助燃气：空气。

3.6 无碱玻璃棉。

3.7 甲醇标准气：甲醇标准气的稀释方法 根据需要用100mL全玻璃注射器进行稀释配气(详见附录A:注射器配气。)

4 仪器

4.1 气相色谱仪

4.1.1 检测器：氢火焰离子检测器。

4.1.2 色谱柱

4.1.2.1 色谱柱类型：2m×2~3mm的玻璃(或不锈钢)填充柱。

4.1.2.2 色谱柱填充物：5%Carbowax 20M Carbopack B80~120目。

色谱柱的填充方法见9.5。

4.2 采样仪器

4.2.1 有组织排放监测采样仪器参考F-HZ-HJ-DQ-0175中9.3配置采样系统。

4.2.1.1 采样管，用适当尺寸的不锈钢、硬质玻璃或聚四氟乙烯材质的管料，并附有可加温至120℃以上的保温夹套。

4.2.1.2 取样装置，100mL全玻璃注射器。

4.2.1.3 流量计量装置主要部件包括：

a) 干燥器。为了保护流量计和抽气泵，并使气体干燥。干燥器容积应不少于200mL，干燥剂可用变色硅胶或其他相应的干燥剂。

b) 温度计。测量通过转子流量计或累积流量计的气体温度，可用水银温度计或其他型式温度计，其精确度应不低于2.5%，温度范围-10~60℃，最小分度值应不大于2℃。

c) 真空压力表。测量通过转子流量计或累积流量计气体压力，其精确度应不低于4%。

d) 转子流量计。控制和计量采气流量，当用多孔筛板吸收瓶时，流量范围为0~1.5L/min，当用其他型式吸收瓶时，流量计流量范围要与吸收瓶最佳采样流量相匹配，精确度应不低于2.5%。

e) 累积流量计。用以计量总的采气体积，精确度应不低于2.5%。

f) 流量调节装置。用针形阀或其他相应阀门调节采样流量，流量波动应保持在±10%以内。

4.2.1.4 抽气泵。采样动力，可用隔膜泵或旋片式抽气泵，抽气能力应能克服烟道及采样系

统阻力。当流量计装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

4.2.1.5 连接管。聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

4.2.2 无组织排放监测采样仪器。100mL 全玻璃注射器。

4.2.3 贮气袋。铝箔复合薄膜气袋。

5 采样

5.1 有组织排放监测采样

5.1.1 采样位置和采样点

采样位置：采样位置应优先选择在垂直管段。应避开烟道弯头和断面急剧变化的部位。采样位置应设置在距弯头、阀门、变径管下游方向不小于 6 倍直径和距上述部件上游方向不小于 3 倍直径处。对矩形烟道，其当量直径 $D=2AB/(A+B)$ ，式中 A、B 为边长。

对于气态污染物，由于混合比较均匀，其采样位置可不受上述规定限制，但应避开涡流区。如果同时测定排气流量，采样位置仍按上述规定选取。

采样位置应避开对测试人员操作有危险的场所。

采样点：由于气态污染物在采样断面内一般是混合均匀的，可取靠近烟道中心的一点作为采样点。

5.1.2 采样装置的连接，参考 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.3 图 30，按采样管、取样装置、流量计装置和抽气泵的顺序连接好采样系统，并按 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.4 的要求，检查采样系统的气密性和可靠。

5.1.3 样品采集。在采样管头部塞适量玻璃棉，并将其伸入排气筒采样点，启动抽气泵，首先将采样系统管路用排气筒内的气体充分清洗，然后抽动注射器，反复抽洗 5~6 次后，抽满所需体积的气体。迅速用橡皮帽（内衬聚四氟乙烯薄膜）密封，带回实验室。为便于存放和运输可将注射器中的样品气充入储气袋存放。

5.2 无组织排放监测采样

5.2.1 采样位置和采样点

按本方法中附录 B 的规定确定无组织排放监控点的位置，或按其他特定要求确定环境空气采样点。

5.2.2 样品采集。在采样点现场，先将采样注射器反复抽洗 5~6 次后，抽满现场空气，迅速密封注射器口，带回实验室分析。若有需要，可用注射器多次抽吸样品气，将其注入贮气袋后，带回实验室。

5.3 样品保存。采集样品应尽快分析。如不能及时分析，可于冰箱中 3~5℃ 冷藏，一星期内分析完毕。

6 操作步骤

6.1 色谱条件

柱温：70℃；

汽化室温度：200℃；

检测室温度：230℃；

载气：高纯氮（3.2），流量：32mL/min；

燃气：氢气（3.3），流量：40mL/min；

助燃气：空气（3.4），流量：300mL/min（根据仪器条件可适当调整）。

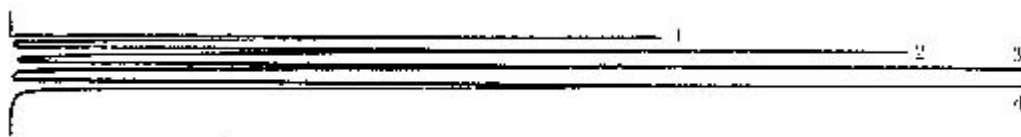
6.2 校准曲线绘制。取甲醇标准气，根据待测样品的浓度，在甲醇的线性范围（ $5.0\sim 1.0\times 10^4\text{mg/m}^3$ ）内用干净空气或高纯氮气稀释配制 3~5 个浓度的标准气，各进样 1.00mL，每个浓度的标准气重复进样 3 次，取峰高（或峰面积）的平均值和对应的标准气浓度绘制校准曲线，并计算校准曲线的线性回归方程。

6.3 样品测定。用 1mL 注射器取贮存于铝箔袋或 100mL 注射器中的样品气，反复置换 3 次后，取 1.0mL 样品气进行分析。每个样品平行分析两次，以峰高（或峰面积）平均值进行定量计算。

7 结果计算

7.1 定性分析

根据甲醇标样色谱峰的保留时间定性（参见标准色谱图）。



1-乙醛 1.0min；2-甲醇 1.7min；3-丙酮 2.4min；4-乙醇 3.2min

图 1 标准色谱图

首次分析某种成分较复杂的样品，且对甲醇的色谱峰定性存有疑问时，应采用双性定柱。详见 9.4。若经双柱定性后，对定性结果仍有疑虑时，可采用色谱/质谱或其他适当方法作进一步定性。

7.2 定量分析

7.2.1 校准曲线法。样品中甲醇的浓度可根据其色谱峰高直接从校准曲线上查得，也可由校准曲线的回归方程计算得到。

$$c_{\text{样}} = K \times (Y_{\text{样}} - a) / b$$

式中： $c_{\text{样}}$ ——待测样中的甲醇浓度， mg/m^3 ；

$Y_{\text{样}}$ ——待测样中的甲醇峰高（或峰面积）， mm ；

K ——待测样品的稀释倍数；

a 、 b ——分别为线性回归方程的截距和斜率。

在采用校准曲线法进行定量分析时，每次开机测定样品前，首先要绘制校准曲线，然后每测定 5~10 个样品（根据仪器的稳定情况而定）插入校准曲线中任一浓度适当的标准样，其测值（峰高或峰面积）与原测值比较，相对偏差小于 $\pm 5\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

7.2.2 单点比较法

用单点比较法进行定量分析时，应具备如下条件：方法的线性好，截距可忽略不计；标准气浓度的响应值应与被测样品的响应值接近；标准气与样品应同时、同条件下进行分析，进样体积相同；一个样品连续进样两次，其测定值相对偏差小于 5%。

采用同一个样品两次测定的平均值，按下式进行计算。

$$c_{\text{样}} = K \times (h_{\text{样}} \times c_{\text{标}}) / h_{\text{标}}$$

式中： $c_{\text{样}}$ ——样品中甲醇浓度， mg/m^3 ；

$c_{\text{标}}$ ——标准气中甲醇浓度， mg/m^3 ；

$h_{\text{样}}$ ——样品中测得甲醇的峰高平均值， mm ；

$h_{\text{标}}$ ——标准气中测得甲醇的峰高平均值， mm ；

K ——样品的稀释倍数。

注：如用峰面积定量，则峰高 h 改为峰面积 A 。

7.3 甲醇有组织排放的“排放浓度”计算

7.3.1 注射器标干采气体积计算

使用注射器采样时，标准状态下干采气体积按下式计算；

$$V_{\text{nd}} = V_f \frac{273}{273 + t_f} \cdot \frac{B_a - P_{fv}}{101300}$$

式中： V_f ——室温下注射器采样体积， L ；

t_f —— 室温, ;

P_{fv} —— 在 t_f 时饱和水蒸气压力, Pa。

按上式将室温下采气体积换算为标准状态下干采气体积, 并以此校正由 7.2.1 和 7.2.2 计算的实测浓度。

7.3.2 甲醇的“排放浓度”计算

7.3.2.1 甲醇的平均浓度按下式计算:

$$\bar{C}' = \frac{\sum_{i=1}^n C_i'}{n}$$

式中: \bar{C}' —— 甲醇的平均浓度, mg/m^3 ;

n —— 采集的样品数。

7.3.2.2 周期性变化的生产设备, 若需确定时间加权平均浓度, 则按下式计算:

$$\bar{C}' = \frac{C_1' t_1 + C_2' t_2 \dots + C_n' t_n}{t_1 + t_2 \dots + t_n}$$

式中: \bar{C}' —— 时间加权平均浓度, mg/m^3 ;

$C_1', C_2' \dots C_n'$ —— 甲醇在 $t_1, t_2 \dots t_n$ 时段内的浓度, mg/m^3 ;

$t_1, t_2 \dots t_n$ —— 甲醇浓度为 $C_1', C_2' \dots C_n'$ 时的时间段, min。

7.4 甲醇有组织排放的“排放速率 (kg/h)”计算

$$G = \bar{C}' \cdot Q_{sn} \times 10^{-6}$$

式中: G —— 甲醇的排放速率, kg/h ;

Q_{sn} —— 标准状态下干排气流量, m^3/h 。

标准状态下干排气流量 Q_{sn} 按下式计算:

$$Q_{sn} = Q_s \cdot \frac{B_a + P_s}{101300} \cdot \frac{273}{273 + t_s} (1 - X_{sw})$$

式中: Q_{sn} —— 标准状态下干排气流量, m^3/h ;

B_a —— 大气压力, Pa;

P_s —— 排气静压, Pa;

t_s —— 排气温度, ;

X_{sw} —— 排气中水分含量体积百分数, %。

7.5 甲醇的“无组织排放监控浓度值”计算

7.5.1 按下式计算某一个无组织排放监控点的甲醇平均浓度:

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

式中: c —— 一个无组织排放监控点的甲醇平均浓度;

c_i —— 一个样品中的甲醇浓度 (经标、干采气体积校正);

n —— 一个无组织排放监控点采集的样品数目。

7.5.2 “无组织排放监控浓度值”的计算:

按本方法附录中 2.3 计算甲醇的“无组织排放监控浓度值”。

8 精密度和准确度

8.1 五个实验室分别测定浓度为 21.0、210mg/m³ 的甲醇统一样品，得到方法的精密度数据列于表 1。

五个实验室分别测定固定污染源有组织排气实际样品的重复性相对标准偏差为 2.8%；再现性相对标准偏差为 3.5%。

8.2 五个实验室分别测定浓度为 21.0、210mg/m³ 的甲醇统一样品，测定总均值的相对误差为 2.8%和 1.2%；五个实验室的测定均值相对误差分别于 0.5%~6.2%和 0.5%~4.8%范围内。

表 1

精密度数据	统一样品 1	统一样品 2
标准值	21.0mg/m ³	210mg/m ³
重复标准差	0.65	4.5
重复性相对标准差	3.1%	2.2%
重复性	1.8	13
再现性标准差	1.0	6.3
再现性相对标准差	4.9%	2.1%
再现性	2.9	18

9 说明

9.1 方法的检出限和定量测定的浓度下限均与仪器性能有关。采用性能较好的仪器，本方法的检出限可降低至 0.5mg/m³。

9.2 如发现样品浓度过高，应于测定前用高纯氮或干净空气稀释。

9.3 在本方法规定的条件下，乙醛浓度在 250mg/m³ 以下，能与甲醇完全分离而不干扰测定。

9.4 用 Porapak S 填充柱进行辅助定性

9.4.1 在分析某种成分较复杂的样品时，对甲醇的色谱峰定性存在疑问时，应采用双柱定性。可采用 Porapak S(80~100 目)填充柱作为双柱定性的辅助定性柱。

9.4.2 色谱柱特征参数

柱长 2m 柱内径 3mm 的玻璃或不锈钢填充柱。

填充物：高分子小球（Porapak S 80~100 目）。

9.4.3 色谱条件

柱温：100 。

检测器温度：210 。

汽化器温度：230 。

其它色谱条件同 6.1。

9.4.4 在上述条件下，所得标准色谱图如下：



标准色谱图（Porapak S 柱）

9.5 5% Carbowax 20M Carbowax B 80~120 目填充柱的制备

9.5.1 涂布方法。按担体石墨炭黑 (Carbopack B 80~120 目) 重量的 5% 准确称量固定液聚乙二醇 (Carbowax 20M) 于烧杯中。最取适量丙酮, 丙酮体积略大于担体体积。将聚乙二醇溶解在丙酮中, 再将担体加入丙酮溶液中。在 50~60 的水浴上轻轻晃动烧杯, 使丙酮挥干, 即可装柱。

9.5.2 色谱柱的填充方法。色谱柱的一端用玻璃棉塞住, 接真空泵, 柱的另一端通过软管接漏斗。将填料通过漏斗慢慢装入色谱柱内。在装填时应开动真空泵抽吸, 同时轻轻敲击玻璃柱, 使填料均匀紧密。填充完毕后用玻璃棉塞住色谱柱的另一端。

9.5.3 色谱柱的老化。填充好的色谱柱接装于色谱仪器上, 柱的尾端不接检测器, 通氮气, 以下列程序逐渐升温: 初时温度 50 , 保持 1h, 程序升温 2 /min, 至 200 , 保持 8~14h。

10 参考文献

10.1 中国标准出版社编, 中国环境保护标准汇编: 废气废水废渣分析方法, pp.299~305, 中国标准出版社, 北京, 2000 (HJ/T 33-1999)

10.2 GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

10.3 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

10.4 国家环境保护局、《空气和废气监测分析方法》编写组编, 空气和废气监测分析方法, p 42, 中国环境科学出版社, 北京, 1990

附录 A 注射器配气

配制少量的混合气, 可用 100mL 注射器经多次稀释制得。气体浓度根据原料气的浓度和稀释倍数来计算。所用注射器应是严密不漏气, 刻度需校准。如配制甲醇气体, 用 100mL 注射器, 取 10mL 纯的、已知浓度的甲醇气体, 用净化过的空气稀释至 100mL, 摇动注射器中的聚四氟乙烯薄片, 使气体混合均匀。打出 90mL 所配气体, 剩余 10mL 混合气, 再用净化过的空气稀释至 100mL, 如此连续稀释六次, 最后混合气体甲醇的浓度为 1ppm。

附录 B 无组织排放监控点设置方法

B1 由于无组织排放的实际情况是多种多样的, 故本附录仅对无组织排放监控点的设置进行原则性指导, 实际监测时应根据情况因地制宜设置监控点。

B2 单位周界监控点的设置方法。当方法规定监控点设于单位周界时, 监控点按下述原则和方法设置。

B2.1 下列各点为必须遵循的原则

B2.1.1 监控点一般应设于周界外 10m 范围内, 但若现场条件不允许(例如周界延和岸分布), 可将监控点移至周界内侧。

B2.1.2 监控点应设于周界浓度最高点。

B2.1.3 若经估算预测, 无组织排放的最大落地浓度区域超出 10m 范围之外, 将监控点设置在该区域之内。

B2.1.4 为了确定浓度的最高点, 实际监控点最多可设置 4 个。

B2.1.5 设点高度范围为 1.5m 至 15m。

B2.2 下述设点方案仅为示意, 供实际监测时参考。

B2.2.1 当具有明显风向和风速时, 可参考图 B1 设点。

B2.2.2 当无明显风向和风速时, 可根据情况于可能的浓度最高处设置 4 个点。

B2.3 由 4 个监控点分别测得的结果, 以其中的浓度最高点计值。

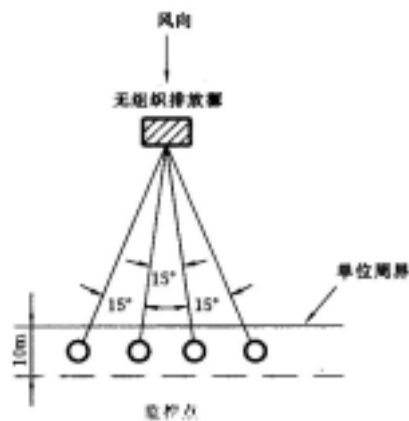


图 C1

图 B1

B3 在排放源上、下风向分别设置参照点和监控点的方法。

B3.1 下列各点为必须遵循的原则

B3.1.1 于无组织排放源的上风向设参照点，下风向设监控点。

B3.1.2 监控点应设于排放源下风向的浓度最高点，不受单位周界的限制。

B3.1.3 为了确定浓度最高点，监控点最多可设 4 个。

B3.1.4 参照点应以不受被测无组织排放源影响，可以代表监控点的背景浓度为原则。参照点只设 1 个。

B3.1.5 监控点和参照点距无组织排放源最近不应小于 2m。

B3.2 下述设点方案仅为示意，供实际监测时参考。

B3.2.1 当具有明显风向和风速时，可参考图 B2 设点。

B3.3 按上述参考方案的监测结果，以 4 个监控点中的浓度最高点测值与参照点浓度之差计值。

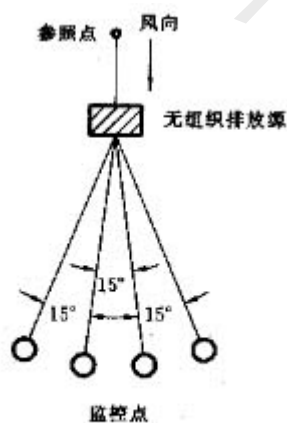


图 C2

图 B2