

国家环境保护总局标准

固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法

HJ/T 33—1999

Stationary source emission—Determination of methanol—
Gas chromatography

1 适用范围

1.1 本标准适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的甲醇测定。

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

2 方法原理

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 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

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

4 试剂和材料

4.1 色谱固定液:5%聚乙二醇(Carbowax 20M)。

4.2 载体:石墨炭黑(Carbopack B)80~120目。

4.3 载气:体积分数为高纯氮99.99%。

4.4 燃烧气:体积分数为纯氢99.9%。

4.5 助燃气:空气。

4.6 无碱玻璃棉。

4.7 甲醇标准气。

甲醇标准气的稀释方法:根据需要用100 ml全玻璃注射器进行稀释配气(参考《空气和废气监测分析方法》(1990)P42)。

5 仪器

5.1 气相色谱仪

5.1.1 检测器:氢火焰离子化检测器。

5.1.2 色谱柱

5.1.2.1 色谱柱类型:2 m×2~3 mm的玻璃(或不锈钢)填充柱。

5.1.2.2 色谱柱填充物:5%Carbowax 20M Carbopack B 80~120 目。

色谱柱的填充方法见附录 B。

5.2 采样仪器

5.2.1 有组织排放监测采样仪器

参考 GB/T 16157—1996 中 9.3 配置采样系统。

5.2.1.1 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。

5.2.1.2 取样装置

100 ml 全玻璃注射器。

5.2.1.3 流量计量装置

参考 GB/T 16157—1996 中 9.3.6。

5.2.1.4 抽气泵

参考 GB/T 16157—1996 中 9.3.7。

5.2.1.5 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。

5.2.2 无组织排放监测采样仪器

100 ml 全玻璃注射器。

5.2.3 贮气袋

铝箔复合薄膜气袋。

6 样品采集和保存

6.1 有组织排放监测采样

6.1.1 采样位置和采样点

按 GB/T 16157—1996 中 9.1.1 和 9.1.2 确定采样位置和采样点。

6.1.2 采样装置的连接

参考 GB/T 16157—1996 中 9.3 图 30,按采样管、取样装置、流量计量装置和抽气泵的顺序连接好采样系统,并按 GB/T 16157—1996 中 9.4 的要求,检查采样系统的气密性和可靠性。

6.1.3 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。

6.2 无组织排放监测采样

6.2.1 采样位置和采样点

按 GB 16297—1996 中附录 C 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。

6.2.2 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。

6.3 样品保存

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

7 分析步骤

7.1 色谱条件

柱温:70℃;

汽化室温度:200℃;

检测室温度:230℃;

载气:高纯氮(4.2),流量:32 ml/min;

燃气:氢气(4.3),流量:40 ml/min;

助燃气:空气(4.4),流量:300 ml/min(根据仪器条件可适当调整)。

7.2 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1.00 ml,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。

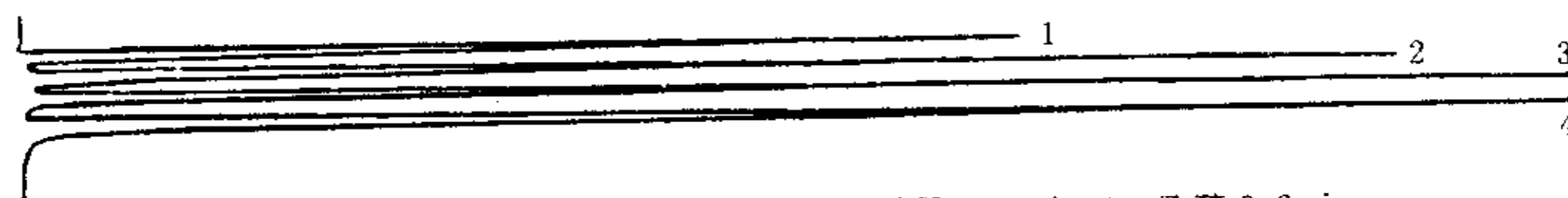
7.3 样品测定

用1 ml注射器取贮存于铝箔袋或100 ml注射器中的样品气,反复置换3次后,取1.0 ml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。

8 计算和结果表示

8.1 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 1.0 min; 2—甲醇 1.7 min; 3—丙酮 2.4 min; 4—乙醇 3.2 min

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,应采用双柱定性。详见本标准附录A。

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。

8.2 定量分析

8.2.1 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。

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

式中: $c_{\#}$ ——待测样中的甲醇浓度, mg/m^3 ;

$Y_{\#}$ ——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,每次开机测定样品之前,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±5%,否则应重新绘制校准曲线。

8.2.2 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 。

8.3 甲醇有组织排放的“排放浓度”计算

8.3.1 注射器标干采气体积计算

按 GB/T 16157—1996 中 10.3 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 8.2.1 和 8.2.2 计算的实测浓度。

8.3.2 甲醇的“排放浓度”计算

按 GB/T 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算甲醇的“排放浓度”。

8.4 甲醇有组织排放的“排放速率(kg/h)”计算

按 GB/T 16157—1996 中 11.4 计算甲醇的“排放速率”。

8.5 甲醇的“无组织排放监控浓度值”计算

8.5.1 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。

8.5.2 “无组织排放监控浓度值”的计算：

按 GB 16297—1996 附录 C 中 C2.3 计甲醇的“无组织排放监控浓度值”。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

五个实验室分别测定浓度为 21.0 、 $210 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的甲醇统一样品，得到方法的精密度数据列于下表。

精密度数据	统一样品 1	统一样品 2
标准值	$21.0 \text{ mg}/\text{m}^3$	$210 \text{ mg}/\text{m}^3$
重复性标准差	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

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%。

9.2 准确度

五个实验室分别测定浓度为 21.0、210 mg/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% 的范围内。

10 说明

10.1 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 0.5 mg/m³。

10.2 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。

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

附录 A

(标准的附录)

用 Porapak S 填充柱进行辅助定性

A1 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。

A2 色谱柱特征参数

A2.1 柱长 2 m 柱内径 3 mm 的玻璃或不锈钢填充柱。

A2.2 填充物:高分子小球(Porapak S 80~100 目)。

A3 色谱条件

A3.1 柱温:100℃。

A3.2 检测器温度:210℃。

A3.3 汽化器温度:230℃。

A3.4 其它色谱条件同本标准 7.1。

A4 在上述条件下,所得标准色谱图如下:

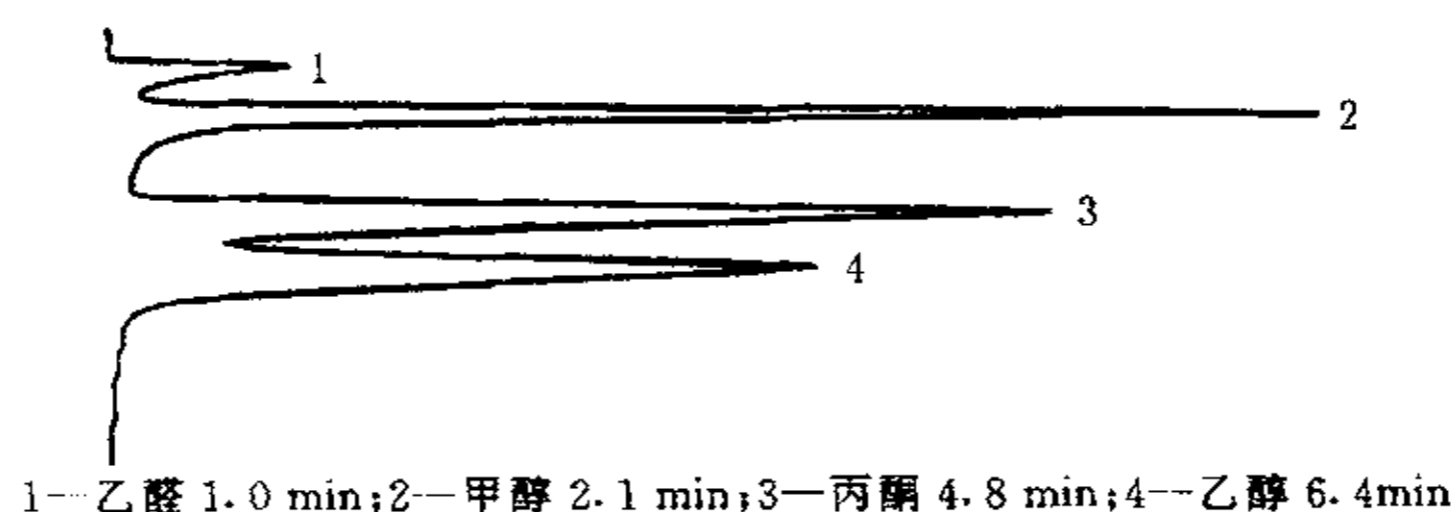


图 A1 标准色谱图(Porapak S 柱)

附录 B

(标准的附录)

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

B1 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。量取适量丙酮,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。

B2 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。

B3 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 1 h,程序升温 2℃/min,至 200℃,保持 8~14 h。

附加说明：

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由司法部司法鉴定科学技术研究所负责起草。

本标准主要起草人：卓先义、吴俟天。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。