

团体标准

T/ NAIA×××-××××

环境空气 甲醇的测定 溶液吸收-氢火焰气相色谱法

Ambient air—Determination of methanol
—Solution absorption-hydrogen flame gas chromatography

××××-××-××发布

××××-××-××实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前言

本文件按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏环境科学研究院（有限责任公司）、宁夏化学分析测试协会。

本标准主要起草人：张瑞、李娜、姚建华、马小龙、李科伟、王英超、张小飞、孔德峰、宋雯、周文瑞、张冰洋。

本文件为首次发布。

环境空气 甲醇的测定

溶液吸收-氢火焰气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中甲醇的溶液吸收-氢火焰气相色谱法。本标准适用于环境空气和无组织废气中甲醇的测定。

当使用 5 mL 吸收液，采样体积为 20 L 时，测定空气中甲醇的检出限为 0.05 mg/m³，测定下限为 0.20 mg/m³。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ664 环境空气质量监测点位布设技术规范

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

3 术语和定义

本文件没有界定的术语和定义。

4 方法原理

空气中甲醇被纯水吸收后，样品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。以色谱保留时间定性，外标法（峰面积）定量。

5 试剂与材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为符合国家标准的分析纯试剂。

5.1 实验用水

二次蒸馏水或纯水设备制备的水。实验用水中目标化合物浓度须低于方法检出限，否则应进行预处理，可通过加热煮沸 15 min 后加盖冷却，或者通入惰性气体进行吹扫的方式去除实验用水中的甲醇干扰。

5.2 甲醇标准储备液（1000 μg/mL）：购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液物质。

5.3 甲醇标准使用液（10 μg/mL）：准确吸取 1.0 mL 甲醇标准储备液（5.1）于 100 mL 容量瓶中，用实验用水定容至刻度，混匀。

5.4 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。

5.5 载气：高纯氮气（≥99.99%）。

5.6 燃烧气：氢气（≥99.99%）。使用

5.7 助燃气：空气，用净化管净化。

6 仪器与设备

6.1 气相色谱仪：配有 FID 检测器。

6.2 色谱柱：30m*250um*0.25um，柱内填充涂附 15% PEG-6000 的 101 白色担体（80~100 目）。

6.3 空气采样器：流量范围 0.1~1L/min，应具有保温装置。

6.4 气泡吸收管：5 ml 气泡吸收管，用于短时间采样。

6.5 微量注射器：0-1000μL。

6.6 一般实验室常用仪器。

7 样品

7.1 样品采集与保存

7.1.1 短时间采样：采用串联 2 只各装 5 ml 吸收液的气泡吸收管，以 0.4 L/min 的流量采气 45~60 min。气泡吸收管的纯水若有挥发，采样后应补充至 5ml。

7.1.2 现场空白：将装有吸收液的采样管带到采样现场，除了不采气之外，其他环境条件与样品相同。每次采集样品，都应采集至少一个现场空白样品。

7.1.3 甲醇是挥发性有机物，天热时吸收管应浸在冰盐水浴中。

8 分析步骤

8.1 参考色谱条件

进样口温度：

柱温：200℃

检测器温度：250℃

载气：氮气流量 25ml/min

燃气：氢气流量 40ml/min

助燃气：空气流量 400ml/min

进样量：10 μ L

8.2 校准

8.2.1 校准曲线的绘制

取 7 支 10 ml 具塞比色管，按表 1 配制校准系列。

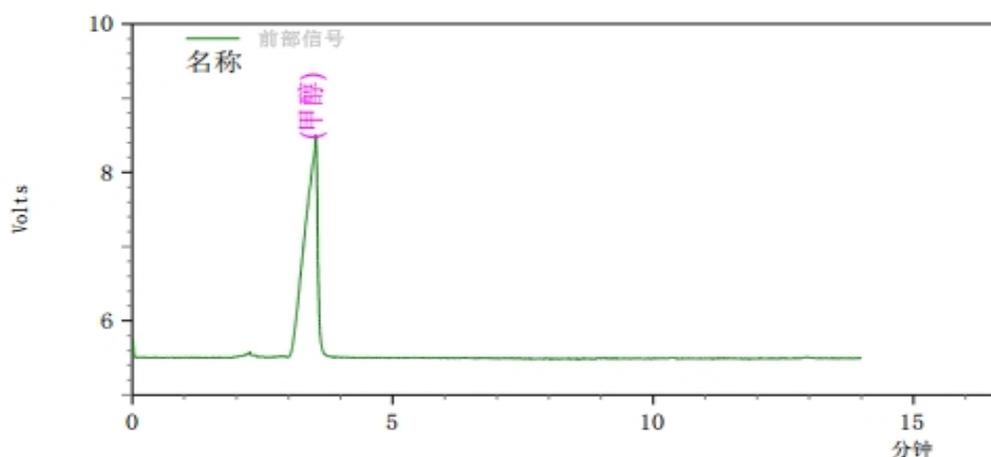
表 1 甲醇校准系列

管 号	0	1	2	3	4	5	6
甲醇标准溶液 (10 μ g/ml) ml	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
吸收液/ml	10.0	9.5	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0
甲醇含量/ μ g	0	5	10	20	30	40	50

用微量注射器各取 2 μ L 标样，进行色谱分析，以峰面积对甲醇含量 (μ g)，绘制标准曲线。

8.2.2 标准色谱图

在本标准给出的色谱分析参考条件 (8.1) 下，毛细管柱上标准色谱图见图 1。



8.3 样品测定

8.3.1 短时间采集的样品 (1 h 以内)：将吸收管中的样品溶液移入 10 ml 比色管中，用少量吸收液洗涤吸收管，洗液并入比色管中并稀释至标线，以下步骤同校准曲线的绘制。

8.3.2 连续 24 h 采集的样品：将吸收瓶中样品移入 50 ml 容量瓶 (或比色管) 中，用少量吸收液洗涤吸收瓶后再倒入容量瓶 (或比色管) 中，并用吸收液稀释至标线，以下步骤同校准曲线的绘制。

8.3.4 定性分析

根据保留时间定性。

8.3.5 定量分析

根据校准曲线计算目标组分的含量。

8.3.6 空白试验

现场空白和实验室空白样品与已采样的样品同批测定，分析步骤同测定（8.3）。

9 结果计算和表示

气体中目标化合物的质量浓度，按式（1）计算：

$$\rho = \frac{W_1 + W_2 - 2W_0}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中：

ρ ——气体中被测组分浓度， mg/m^3 ；

W_1 ——由校准曲线计算的第一支气泡吸收管中被测组分的含量， μg ；

W_2 ——由校准曲线计算的第二支气泡吸收管中被测组分的含量， μg ；

W_0 ——由校准曲线计算的空白管中被测组分的含量， μg ；

V_{nd} ——标准状态下（101.325 kPa，0°C）的采样体积，L。

测定结果保留三位有效数字。

10 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算数平均值的20%。

两次平行测定结果标准偏差绝对值 $\leq 10\%$ 。

11 质量控制

11.1 采样前应检查采样系统的气密性，用皂膜流量计进行流量校准。采样流量的相对误差应小于 $\pm 5\%$ 。

11.2 实验室空白测定结果应低于方法检出限，现场空白测定结果应低于测定下限。否则，应查找原因或重新采集样品。

11.3 校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995

11.4 每批样品分析时应带一个中间浓度校核点，中间校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过20%。若超出允许范围，应重新配制中间浓度点标准溶液，若还不能满足要求，应重新绘制校准曲线。