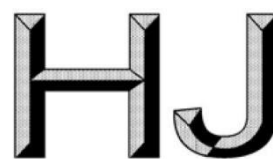


附件 1



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1137—2020

---

## 甲醇燃料汽车非常规污染物排放测量方法

Measurement Methods for Non-Regulated Emissions From

Methanol Fuelled Vehicles

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准为准。

2020-11-10 发布

2020-11-10 实施

---

生 态 环 境 部 发 布

## 目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 非常规污染物测量分析方法.....	2
5 试验用燃料.....	5
6 标准的实施.....	6
附录 A（规范性附录）汽车和发动机排气中甲醛和甲醇的采样方法.....	7
附录 B（规范性附录）汽车和发动机排气甲醛的测定 高效液相色谱法.....	9
附录 C（规范性附录）汽车和发动机排气甲醇的测定 固相吸附/顶空—气相色谱质谱联用法.....	13

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治机动车污染物排放，改善环境空气质量，制定本标准。

本标准规定了燃用甲醇燃料的轻型汽车、重型发动机和汽车（含柴油/甲醇双燃料发动机和汽车）排气中甲醛和甲醇的测量方法。

本标准附录 A～附录 C 为规范性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部大气环境司、法规与标准司组织制定。

本标准起草单位：北京理工大学、中国环境科学研究院、厦门环境保护机动车污染控制技术中心、广州广电计量检测股份有限公司。

本标准生态环境部 2020 年 11 月 10 日批准。

本标准自发布之日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 甲醇燃料汽车非常规污染物排放测量方法

## 1 适用范围

本标准规定了燃用甲醇燃料的轻型汽车、重型汽车和发动机，包括使用甲醇单燃料和柴油/甲醇双燃料汽车和发动机排气中甲醛和甲醇的测量方法。

其它燃用与甲醇燃料相关的汽车、发动机排放的非常规污染物，可参照本标准方法测量。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 14763 装用点燃式发动机重型汽车燃油蒸发污染物排放限值及测量方法（收集法）

GB 17691-2018 重型柴油车污染物排放限值及测量方法（中国第六阶段）

GB 18352.6-2016 轻型汽车污染物排放限值及测量方法（中国第六阶段）

GB/T 15089-2001 机动车辆及挂车分类

GB/T 23510-2009 车用燃料甲醇

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、M<sub>3</sub>、N<sub>1</sub>、N<sub>2</sub>、N<sub>3</sub>类车辆** vehicle of category M<sub>1</sub>,M<sub>2</sub>,M<sub>3</sub>,N<sub>1</sub>,N<sub>2</sub> and N<sub>3</sub>

按 GB/T 15089-2001 规定：

M<sub>1</sub>类车指包括驾驶员座位在内，座位数不超过九座的载客车辆；

M<sub>2</sub>类车指包括驾驶员座位在内，座位数超过九座，且最大设计总质量不超过 5000kg 的载客车辆；

M<sub>3</sub>类车指包括驾驶员座位在内，座位数超过九座，且最大设计总质量超过 5000kg 的载客车辆；

N<sub>1</sub>类车指最大设计总质量不超过 3500kg 的载货车辆；

N<sub>2</sub>类车指最大设计总质量超过 3500kg，但不超过 12000kg 的载货车辆；

N<sub>3</sub>类车指最大设计总质量超过 12000kg 的载货车辆。

### 3.2

**非常规污染物** non-regulated emissions

汽车排放的除 CO、THC、NO<sub>x</sub> 和颗粒物以外的污染物，本标准中非常规污染物指甲醛和甲醇。

### 3.3

**轻型汽车** light-duty vehicle

最大设计总质量不超过 3500kg 的 M<sub>1</sub>类、M<sub>2</sub>类和 N<sub>1</sub>类汽车。

### 3.4

**重型汽车** heavy-duty vehicle

最大设计总质量大于 3500kg 的 M<sub>1</sub>类、M<sub>2</sub>类、M<sub>3</sub>类和 N<sub>2</sub>类、N<sub>3</sub>类汽车。

### 3.5

**甲醇燃料汽车** methanol fuel vehicle

装备甲醇单燃料发动机或者柴油/甲醇双燃料发动机的 M 及 N 类汽车。

### 3.6

#### 甲醇单燃料汽车 methanol mono-fuel vehicle

装备甲醇单燃料发动机的汽车。

### 3.7

#### 柴油/甲醇双燃料汽车 diesel/methanol dual-fuel vehicle

装备柴油/甲醇双燃料发动机的汽车。

### 3.8

#### 甲醇单燃料发动机 methanol mono-fuel engine

以车用燃料甲醇为燃料的发动机，可采用汽油作为辅助燃料用于发动机起动。

### 3.9

#### 柴油/甲醇双燃料发动机 diesel/methanol dual-fuel engine

具有柴油和车用燃料甲醇两套燃料供给系统，两种燃料在发动机电控单元控制下分别进行喷射，以压燃柴油引燃甲醇的方式工作，在缸内混合燃烧。

## 4 非常规污染物测量分析方法

### 4.1 轻型甲醇燃料汽车非常规污染物测量

#### 4.1.1 排气非常规污染物排放试验

4.1.1.1 测试循环应按照 GB 18352.6-2016 附录 C 的要求进行，建议使用稀释空气净化系统对进入稀释通道的稀释空气进行充分净化，以将稀释空气中的 THC 浓度控制在 1ppm 以下。

4.1.1.2 按本标准附录 A 的要求，用采样管分别在各采样袋中（或在稀释通道中）采集稀释排气中的甲醛和甲醇。按本标准附录 B 和附录 C 中规定的方法测量得到稀释排气中甲醛和甲醇质量的浓度，用下列公式计算排放量：

$$M_{i,phase} = \frac{V_{mix,phase} \times m_{i,phase}}{d_{phase}} \quad (1)$$

$$M_{i,cycle} = \frac{\sum_{phase} M_{i,phase} \times d_{phase}}{\sum_{phase} d_{phase}} \quad (2)$$

式中：

$M_{i,phase}$ ——WLTC（轻型车瞬态驾驶循环）某速度段污染物  $i$  的排放质量，mg/km；

$V_{mix,phase}$ ——WLTC 某速度段稀释排气体积（校正至标准状态 273.15K 和 101.325kPa）， $m^3$ ；

$m_{i,phase}$ ——WLTC 某速度段稀释排气采样袋中污染物  $i$  的质量浓度，并经过稀释空气中污染物  $i$  质量浓度修正， $mg/m^3$ ；

$d_{phase}$ ——WLTC 某速度段的实际行驶距离，km。

$M_{i,cycle}$ ——污染物  $i$  的循环平均排放质量，mg/km；

稀释排气污染物质量浓度按下列公式进行修正：

$$m_{i,phase} = m_{i,phase,e} - m_{i,phase,d} \times \left(1 - \frac{1}{DF}\right) \quad (3)$$

式中：

$m_{i,phase,e}$ ，稀释排气气袋中污染物浓度， $mg/m^3$ ；

$m_{i,phase,d}$ ，稀释空气气袋中污染物浓度， $mg/m^3$ 。

$DF$ ——稀释系数，如果对不同速度段使用相同的  $DF$ ，应根据各速度段的污染物平均浓度计算  $DF$ 。

对于甲醇燃料：

$$DF = \frac{11.57}{C_{CO_2} + (C_{HC} + C_{CO}) \times 10^{-4}} \quad (4)$$

式中： $C_{CO_2}$ ——稀释排气取样袋中的  $CO_2$  浓度，%（体积浓度）；

$C_{HC}$ ——稀释排气取样袋中的 THC 浓度，ppmC（ppm 碳当量）；

$C_{CO}$ ——稀释排气取样袋中的 CO 浓度，ppm。

4.1.1.3 应对试验计算结果进行劣化修正。非常规污染物的劣化系数，可按照 GB 18352.6-2016 附录 G 所述程序在底盘测功机上或试验场进行实测耐久试验确定，也可按照 GB 18352.6-2016 附录 G.3 所述的发动机台架老化试验方法进行实测耐久试验确定，或者选择 GB 18352.6-2016 确定的 THC 的推荐劣化系数。

#### 4.1.2 蒸发污染物排放试验

4.1.2.1 燃油蒸发试验应按照 GB18352.6-2016 中附录 F 的要求进行，应同时进行甲醇和汽油的蒸发试验。蒸发污染物排放试验结果为甲醇燃料的蒸发量和除甲醇燃料外其他环节蒸发的碳氢化合物蒸发量之和。按附录 A 和附录 C 中规定的方法进行密闭室中甲醇浓度采样和分析，按下列公式计算每一阶段的蒸发排放量。

其中热浸试验：

$$M_{HC,HS} = V \times 10^{-4} \times k \times \left[ \left( \frac{(C_{HC,f} - \eta C_{Me,f}) \times P_f}{T_f} - \frac{(C_{HC,i} - \eta C_{Me,i}) \times P_i}{T_i} \right) \right] + V \times \left( \frac{T_0 \times P_f}{T_f \times P_0} \times \frac{m_{Me,f}}{V_{samp,f}} - \frac{T_0 \times P_i}{T_i \times P_0} \times \frac{m_{Me,i}}{V_{samp,i}} \right) + (M_{HC,出} - M_{HC,入}) \quad (5)$$

昼夜换气试验：

$$M_{HC,24} = V \times 10^{-4} \times k \times \left[ \left( \frac{(C_{HC,24} - \eta C_{Me,24}) \times P_{24}}{T_{24}} - \frac{(C_{HC,i} - \eta C_{Me,i}) \times P_i}{T_i} \right) \right] + V \times \left( \frac{T_0 \times P_{24}}{T_{24} \times P_0} \times \frac{m_{Me,24}}{V_{samp,24}} - \frac{T_0 \times P_i}{T_i \times P_0} \times \frac{m_{Me,i}}{V_{samp,i}} \right) + (M_{HC,出} - M_{HC,入}) \quad (6)$$

$$M_{HC,48} = V \times 10^{-4} \times k \times \left[ \left( \frac{(C_{HC,48} - \eta C_{Me,24}) \times P_{48}}{T_{48}} - \frac{(C_{HC,48} - \eta C_{Me,24}) \times P_{24}}{T_{24}} \right) \right] + V \times \left( \frac{T_0 \times P_{48}}{T_{48} \times P_0} \times \frac{m_{Me,48}}{V_{samp,48}} - \frac{T_0 \times P_{24}}{T_{24} \times P_0} \times \frac{m_{Me,24}}{V_{samp,24}} \right) + (M_{HC,出} - M_{HC,入}) \quad (7)$$

$$C_{Me} = \frac{22.4}{32} \times \frac{m_{Me}}{V_{samp}} \times 10^3 \quad (8)$$

式中：

$M_{HC}$ ——碳氢化合物质量，g；

$M_{HC,出}$ ——用定容积密闭室进行热浸或昼夜换气试验时，从定容积密闭室排出的碳氢化合物质量，g；

$M_{HC,入}$ ——用定容积密闭室进行热浸或昼夜换气试验时，进入定容积密闭室的碳氢化合物质量，g；

$C_{HC}$ ——密闭室内碳氢化合物浓度，ppm（容积） $C_1$  当量；

$C_{Me}$ ——密闭室内甲醇蒸气浓度，ppm（容积）；

$m_{Me}$ ——采样管中的甲醇检出量，mg；

$V_{samp}$ ——采样管中的采样总体积，L；

$V$ ——经汽车容积（车窗和行李箱打开）校正后的密闭室净容积，如果未定汽车容积，则减去  $1.42m^3$ ， $m^3$ ；

$T$ ——密闭室内环境温度，K；

$P$ ——大气压，kPa；

$H/C$ ——氢碳比；

$k = 1.2 \times (12 + H/C)$ ;

$\eta$  — FID 检测器对甲醇的响应系数，可采用推荐值  $\eta = 0.63$ ，也可以实测获得；

$i$  — 下标，初始读数；

$f$  — 下标，终了读数；

HS — 热浸；

24 — 下标，第一个 24 小时读数；

48 — 下标，第二个 24 小时读数（初始读数后 48 小时取得）；

对于昼夜换气试验损失， $H/C$  取 2.33；

对于热浸损失， $H/C$  取 2.20。

$T_0$  — 标准状态的绝对温度，273.15K；

$P_0$  — 标准状态下的大气压力，101.3kPa；

4.1.2.2 汽车蒸发排放总质量为：

$$M_{\text{总}} = M_{DI} + M_{HS} \quad (9)$$

式中：

$M_{\text{总}}$  — 汽车蒸发排放碳氢化合物总质量，g；

$M_{DI}$  — 昼夜换气试验时碳氢化合物排放质量，g（取  $M_{HC,24}$  和  $M_{HC,48}$  中的较大值作为  $M_{DI}$ ）；

$M_{HS}$  — 热浸试验时碳氢化合物排放质量，g。

4.1.2.3 在使用硅胶采样管确定密闭室内的甲醇蒸气浓度时，初始读数的采样应在蒸发试验开始前进行，并确保采样结束时刻与热浸试验开始时刻一致；终了读数（包括昼夜换气试验的第 2 个 24 小时读数）的采样应在蒸发试验结束后进行，并确保采样的开始时刻与相应试验的结束时刻一致；昼夜换气试验的第一个 24 小时读数的采样应在试验进行到第 23 小时（60- $t/2$ ）分钟至 24 小时  $t/2$  分钟之间进行（ $t$  为甲醇的采样时间）。

4.1.2.4 应对试验结果进行劣化修正，劣化修正值使用 GB 18352.6-2016 中 5.3.5 确定的 IV 型试验劣化修正值。

4.1.3 加油污染物排放试验

4.1.3.1 测试方法应按照 GB 18352.6-2016 中附录 I 的要求进行，仅测量甲醇加油排放污染物。

4.1.3.2 甲醇加油排放，应根据甲醇燃料加注前后密闭室中甲醇浓度、密闭室温度和压力的初始和最终读数，以及密闭室的有效容积等参数按下列公式进行计算，密闭室中甲醇浓度采样和分析方法按附录 A 和附录 C 的规定进行。

甲醇加油过程中的甲醇排放：

$$M_{CH_3OH} = V \times \left( \frac{T_0 \times P_f}{T_f \times P_0} \times \frac{m_{me,f}}{V_{samp,f}} - \frac{T_0 \times P_i}{T_i \times P_0} \times \frac{m_{me,i}}{V_{samp,i}} \right) + (M_{HC,出} - M_{HC,入}) \quad (10)$$

式中：

$M_{CH_3OH}$  — 甲醇排放质量，g；

$M_{HC,出}$  — 用固定容积密闭室进行加油排放试验时，从固定容积密闭室排出的碳氢化合物质量，g；

$M_{HC,入}$  — 用固定容积密闭室进行加油排放试验时，进入固定容积密闭室的碳氢化合物质量，g；

$m_{Me}$  — 采样管中的甲醇检出量，mg；

$V_{samp}$  — 采样管中的采样总体积，L；

$V$  — 经汽车容积（车窗和行李箱打开）校正后的密闭室净容积，如果未定汽车容积，则减去  $1.42\text{m}^3$ ， $\text{m}^3$ ；

$T$  — 密闭室内环境温度，K；

$P$ — 大气压, kPa;

$i$ — 下标, 初始读数;

$f$ — 下标, 终了读数;

$T_0$ ——标准状态的绝对温度, 273.15K;

$P_0$ ——标准状态下的大气压力, 101.3kPa;

4.1.3.2 在使用硅胶采样管确定密闭室内的甲醇蒸气浓度时, 初始读数的采样应在蒸发试验开始前进行, 并确保采样结束时刻与热浸试验开始时刻一致; 终了读数的采样应在蒸发试验结束后立即进行, 并确保采样的开始时刻与试验结束时刻一致。

4.1.3.3 加油过程污染物排放试验的最终结果应用加油试验碳氢排放质量除以输送燃油的总体积数按下式计算:

$$RE = M_{CH_3OH}/V_D \quad (11)$$

式中:

$RE$ — 加油过程污染物排放量, g/L;

$V_D$ — 输油量, L。

4.1.3.4 应对试验结果进行劣化修正。劣化修正值使用 GB 18352.6-2016 中 5.3.5 确定的 VII 型试验劣化修正值。

## 4.2 重型甲醇燃料汽车及重型柴油/甲醇双燃料汽车非常规污染物测量

### 4.2.1 排气非常规污染物排放试验

4.2.1.1 测试循环应在发动机台架上按照 GB 17691—2018 中 C6.2.1 瞬态试验循环 (WHTC) 的要求进行, 应使用稀释空气净化系统对进入稀释通道的稀释空气进行净化。

4.2.1.2 应按本标准附录 A 的要求, 用采样管分别采集冷起动稀释排气采样气袋以及热起动稀释排气采样气袋中的甲醛和甲醇 (也可以在稀释通道中同步采样)。按本标准附录 B 和附录 C 中规定的方法分别进行甲醛和甲醇的测定, 用下列公式计算排放量:

$$M = \frac{0.14 \times m_{cold} + 0.86 \times m_{hot}}{0.14 \times W_{act,cold} + 0.86 \times W_{act,hot}} \quad (12)$$

$$m_{cold} = m_{tube,c} \times V_{cold} \quad (13)$$

$$m_{hot} = m_{tube,h} \times V_{hot} \quad (14)$$

式中:

$M$ ——排放物的质量, mg/kW·h;

$m_{cold}$ ——冷起动循环各排放物组分的质量, mg;

$m_{hot}$ ——热起动循环各排放物组分的质量, mg;

$V_{cold}$ ,  $V_{hot}$  分别表示冷、热循环稀释排气的总体积, m<sup>3</sup>

$m_{tube,c}$ ,  $m_{tube,h}$  分别表示冷、热循环稀释排气中污染物质量浓度, 并经过稀释空气修正, mg/m<sup>3</sup>; 修正方法与 4.1.1.2 中轻型车的方法相同。

$W_{act,cold}$ ——冷起动循环的实际循环功, kW·h;

$W_{act,hot}$ ——热起动循环的实际循环功, kW·h。

4.2.1.3 应对试验计算结果进行耐久修正。非常规污染物的劣化系数, 可按照 GB 17691-2018 中 H3.5 的要求进行耐久性试验获得, 也可选择使用 GB 17691-2018 中 H3.6 推荐的 THC 劣化系数。

### 4.2.2 蒸发污染物排放试验

重型甲醇单燃料发动机或汽车, 以及重型柴油/甲醇双燃料发动机或汽车的甲醇蒸发排放试验, 应按 GB 14763 标准的要求进行。

## 5 试验用燃料

5.1 试验用甲醇燃料应满足 GB/T 23510-2009 及其后续 M100 车用甲醇燃料国家标准要求。

5.2 试验用汽油、柴油应该符合 GB 18352.6-2016 和 GB 17691-2018 中基准燃料的技术要求。



## 6 标准的实施

自本标准发布之日起，即可依据本标准进行型式检验。

附录 A  
(规范性附录)  
汽车和发动机排气中甲醛和甲醇的采样方法

A.1 适用范围

A.1.1 本附录规定了轻型甲醇燃料汽车和重型甲醇燃料发动机排气中甲醛和甲醇的采样方法，包括采样系统、方法、运输和保存，以及采样过程中的质量保证和控制等内容。

A.1.2 本附录适用于轻型或者重型汽车在底盘测功机上，或者发动机在全流排放试验台架上进行排放试验时，汽车或发动机排气经定容稀释系统（CVS）稀释后，在采样气袋中或者稀释通道中采集稀释排气中的甲醛和甲醇。

A.2 采样

A.2.1 样品采集系统

A.2.1.1 样品采集系统由恒流气体采样器、采样导管、填充柱采样管等组成。

A.2.1.2 恒流气体采样器的流量在0~2000 ml/min范围内可调，流量稳定。当用填充柱采样管调节气体流速并使用一级流量计（如一级皂膜流量计）校准流量时，应满足前后两次流量误差小于±5%的要求。

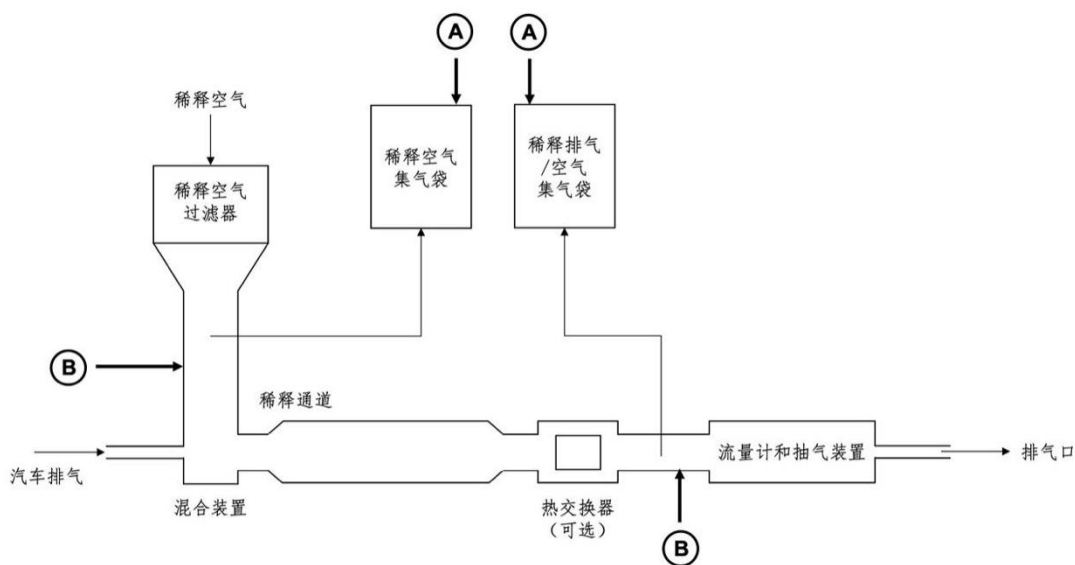
A.2.1.3 采样导管应使用聚四氟乙烯管或者硅橡胶管。采样导管的进气口固定在采样气袋的出口，以适当的方式从气袋引出，不可破坏采样系统整体的密封性。采样导管的出气口与采样气袋外的填充柱采样管连接，填充柱采样管末端与恒流气体采样器连接。也可以在稀释通道中采集稀释排气，可参考稀释气袋采样的连接方式。

A.2.1.4 应保证整个样品采集系统的气密性。

A.2.1.5 填充柱采样管应符合附录B和附录C中的相应规定。

A.2.2 样品采集过程

A.2.2.1 使用符合本标准规定的固相吸附剂填充柱采样管采集排气中的甲醛和甲醇，采样可选取在图A.1所示的A点或B点进行（A点对应CVS系统各组集气袋，B点对应CVS系统稀释通道内采样，在热交换器前后采样均可），然后将填充柱采样管两端分别安装在样品采集系统上，使用恒流气体采样器进行样气采集。



图A.1 甲醛或者甲醇排放取样示意图

A.2.2.2 应使用两根或两根以上采样管串联连接采样，分析结果为各采样管吸附量之和。在后续分析中，下游最后一根采样管中测得甲醛或者甲醇质量应小于上游所有其他采样管采集质量

的10.0%。

A.2.2.3 使用填充柱采样管采集甲醛时，推荐采样流量在500 ml/min ~1000 ml/min之间，采样时间15 min ~30min，准确记录采样体积，每根采样管的采样体积不应少于15L。

A.2.2.4 使用填充柱采样管采集甲醇时，推荐采样流量在100 ml/min ~500 ml/min之间，采样时间15 min ~90min，准确记录采样体积，每根采样管的采样体积不应少于9L。

#### A.2.3 样品的运输和保存

应使用密封帽将采样管管口封闭，并用铝箔将采样管包严，冷藏条件(4℃-10℃)下保存与运输，保存时间不超过30天。

### A.3 分析

A.3.1 排气中甲醛的测定采用高效液相色谱法，按本标准附录B的规定进行。

A.3.2 排气中甲醇的测定采用顶空一色谱质谱联用法，按本标准附录C的规定进行。

### A.4 质量保证和控制

#### A.4.1 仪器要求

采样、分析中使用的仪器设备应符合国家计量认证的相关要求，及时校准和标定，通过计量检定并在有效期内。

#### A.4.2 气密性检查

采样前应对采样系统气密性进行检查，不应漏气。

#### A.4.3 流量校准

每次采样前要用一级流量计（如一级皂膜流量计）在采样负载条件下校准采样系统的采样流量。

#### A.4.4 实验室空白检验

对于硅胶吸附管，应确保每批采样管的空白验证满足甲醇小于0.1μg/管；已填充了涂渍DNPH硅胶的采样管，应确保每批采样管的空白验证满足甲醛小于0.15μg/管。

#### A.4.5 全程序空白检验

每批样品至少做一个全程序空白样品，全程序空白样品中目标化合物含量过大可疑时，应对本批次数据进行核实和检查。

#### A.4.6 平行样检验

如果条件允许，可使用两组采样管平行采样，测定值之差与算术平均值比较的相对偏差不应超过±20%。

#### A.4.7 采样体积校正

在计算浓度时，应按以下公式将采样体积换算成标准状态下的体积：

$$V_0 = \frac{V \times T_0 \times P}{T \times P_0} \quad (\text{A-1})$$

式中：

$V_0$ ——换算成标准状态下的采样体积，L；

$V$ ——采样体积，L；

$T_0$ ——标准状态的绝对温度，273.15K；

$T$ ——采样时采样点现场绝对温度，K；

$P_0$ ——标准状态下的大气压力，101.3kPa；

$P$ ——采样时的大气压力，kPa。

#### A.4.8 采样记录

采样时要对受检车辆和发动机情况、采样日期、时间、地点、数量、大气压力、气温、相对湿度以及采样人员等做出详细现场记录。在每个样品上贴上标签，标注采样管编号、采样日期和时间等。

附录 B  
(规范性附录)  
汽车和发动机排气甲醛的测定 高效液相色谱法

### B.1 适用范围

本附录规定了燃用甲醇燃料的汽车和重型发动机排气中甲醛的分析方法，适用于对汽车、发动机排气中甲醛的分析测定。

当采样体积为15L时，用5ml乙腈洗脱，进样20 $\mu$ L，检出限为0.001mg/m<sup>3</sup>，检测下限为0.004mg/m<sup>3</sup>。

### B.2 方法原理

B.2.1 选择填充了涂渍2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 硅胶的填充柱采样管，采集一定体积的稀释排气样品，样品中的甲醛保留在采样管中。甲醛组分在强酸作为催化剂的条件下与涂渍于硅胶上的DNPH反应，按照下面的反应式生成稳定有颜色的腙类衍生物：

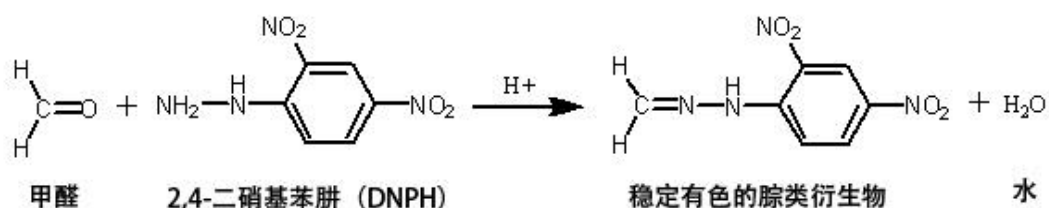


图 B.1 甲醛采样分析原理

B.2.2 使用高效液相色谱仪的紫外或二极管阵列检测器检测，通过保留时间进行定性，峰面积（或峰高）定量。

### B.3 试剂和材料

#### B.3.1 DNPH采样管

已填充了涂渍DNPH硅胶的采样管，填充量不小于1.0 mg，应确保每批采样管的空白验证满足甲醛小于0.15 $\mu$ g/管的要求。

#### B.3.2 高纯乙腈（高效液相色谱仪（HPLC）专用流动相）

UV级纯，甲醛的浓度应小于1.5 ng/ml。

#### B.3.3 标准样品（标准物质）

B.3.3.1 用标准气体、液体或固体配制成所需浓度的标准气体，用恒流气体采样器将其定量采集到DNPH采样管中，形成标准系列。所配制标准系列的分析物浓度与拟分析的样品浓度相似。在采集过程中，应以与采样相同的流速采集标准气体。

B.3.3.2 可直接购买甲醛的2,4-二硝基苯腙液体标准样品（标准物质），亦可使用固体标准样品（标准物质）自行配制标准系列。

B.3.3.3 可直接购买国家主管部门批准、附有证书的甲醛衍生物标准物质的标准管，任何预装标准管都应提供以下信息：

- 装填标准物之前空白管的色谱图和相关分析条件和日期
- 装填标准物的日期
- 标准化合物的含量和不确定度
- 标准物的实例分析（与空白管的分析条件相同）
- 标准制备方法的简要描述
- 有效期限

#### B.3.4 滤膜

0.45 $\mu$ m有机滤膜。

## B.4 仪器和设备

### B.4.1 高效液相色谱仪HPLC

具有紫外或二极管阵列检测器；等效C18反相高效液相色谱柱。

### B.4.2 微量进样器

进样范围分别为10  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 。

### B.4.3 容量瓶

容量5 ml。

### B.4.4 固相萃取装置及其附件。

### B.4.5 超声波清洗器。

## B.5 样品预处理

B.5.1 将采样管放于固相萃取装置上进行样品洗脱，洗脱液的流向应与采样时气流方向相反。

B.5.2 准确加入5 ml乙腈反向洗脱采样管，将洗脱液收集于5 ml容量瓶中。用0.45 $\mu\text{m}$ 滤膜对洗脱液过滤后，用超声波清洗器处理3 min~5min。

B.5.3 用乙腈定容至容量瓶5ml标线，将样品二等分置于样品瓶中，贴上标签放于冰箱中保存。

B.5.4 洗脱液在0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下可保存7天。

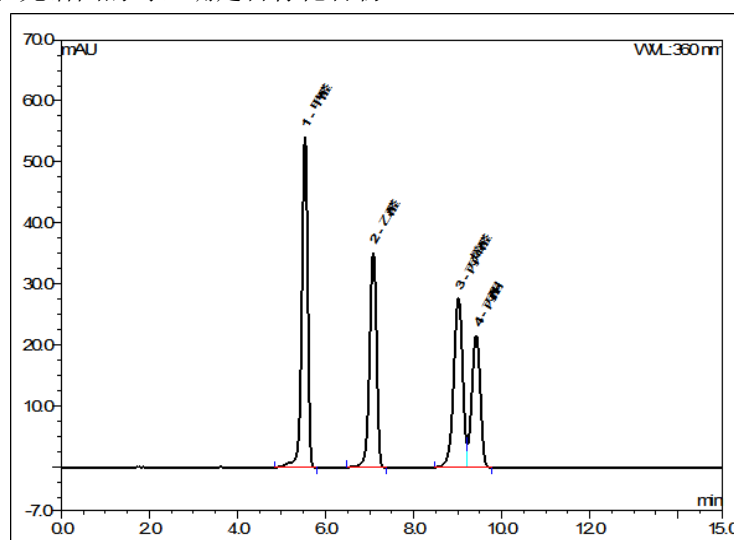
## B.6 分析

### B.6.1 液相色谱分析条件

B.6.1.1 由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的普遍参数，通常可采用下列操作条件：

- 色谱柱：等效C18反相高效液相色谱柱；
- 流动相：乙腈/水；
- 洗脱：均相等梯度，60%乙腈/40%水；
- 检测器：紫外检测器360nm，或二极管阵列；
- 流速：1.0 ml/min；
- 进样量：25  $\mu\text{L}$ 。

B.6.2 用保留时间和光谱图的对比确定目标化合物。



图B.2 标准曲线示意图

### B.6.2 校准曲线的绘制

#### B.6.2.1 选用自制或购买的系列标准管绘制校准曲线

将系列标准管放置于固相萃取装置上，加入5ml乙腈反向洗脱标准管，洗脱液的流向应与

装载时气流方向相反。将洗脱液收集于5ml试管中，用0.45μm滤膜对洗脱液进行过滤，用超声波清洗器处理3min~5min。用乙腈定容至试管5ml标线。将标准洗脱液二等分置于样品瓶中，采用高效液相色谱分析。

#### B.6.2.2 选用标准溶液绘制校准曲线

将标准溶液稀释至适当浓度梯度后进样分析。

B.6.2.3 建议每一浓度（至少5个浓度梯度）平行分析三次，以目标组分的浓度为横坐标，以扣除空白响应后的峰面积（或峰高）的平均值为纵坐标，绘制校准曲线。校准曲线的斜率即是响应因子RF，线性相关系数至少应达到0.995。如果校正曲线不能通过零点，则曲线方程应包含截距。

#### B.6.3 样品分析

将样品按照绘制校准曲线的操作步骤和相同的分析条件进行分析。

### B.7 结果计算

#### B.7.1 质量体积浓度计算

$$C_m = \frac{m_F - m_B}{V_0} \times 1000 \quad (\text{B-1})$$

式中：

$C_m$ ——分析样品的浓度，μg/m<sup>3</sup>；

$m_F$ ——采样管所采集到的甲醛的质量，μg；

$m_B$ ——空白管中甲醛的质量，μg；

$V_0$ ——校准后的采样体积，L。

由于每支DNPH采样管的空白值都是未知的，所以在计算中选用空白值的平均值，每一批管都要确定其平均空白值。

#### B.7.2 结果计算的要求

根据单一组分校准曲线，得到甲醛测量值，排气中甲醛的测量值应扣除空白值，并进行稀释空气修正。

#### B.7.3 结果表示

当测定结果小于100μg/m<sup>3</sup>时，保留至整数位；当测定结果大于等于100μg/m<sup>3</sup>时，保留三位有效数字。

### B.8 精密度和准确度

#### B.8.1 精密度

六家实验室分别对空白采样管加标0.05 μg、1.0 μg、10 μg的甲醛进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为6.1%，7.3%，1.4%；实验室间偏差分别为6.8%，7.8%，4.7%。

#### B.8.2 准确度

六家实验室分别对空白采样管加标0.05 μg、1.0 μg、10 μg的甲醛进行了测定，加标回收率分别为84.0%~100.0%，91.0%~110.0%，90.8%~103.7%。

### B.9 质量保证与控制

#### B.9.1 干扰和排除

a) 避免将 DNPH采样管直接暴露于日光下；

b) 由于乙腈中含有的甲醛可定量转化为腓，导致样品中甲醛测定浓度值偏高。因此，在质量控制程序内，应对乙腈中的甲醛进行检查，甲醛的浓度应小于1.5 ng/ml；

B.9.2 选用分析物浓度不小于150 ng/ml(甲醛浓度)校正时，HPLC的进样重复性应在±10%以内，当选用分析物浓度不大于75 ng/ml校正时，HPLC 的进样重复性应小于25%，保留时间的精度都应保证在±7%以内。

#### B.10 结果报告

应至少包括以下内容：

- a) 分析条件；
- b) 计算结果，应包括：甲醛测量值、空白值；
- c) 分析谱图。

附录 C  
(规范性附录)

汽车和发动机排气甲醇的测定 固相吸附/顶空—气相色谱质谱联用法

C.1 适用范围

本附录规定了燃用甲醇燃料的汽车和重型发动机排气中甲醇的测定方法，适用于汽车和发动机排气中甲醇的测定与分析。燃油蒸发密闭室中的甲醇蒸发量分析，可参照本方法进行。

当采样体积为9L时，用1ml超纯水提取，检出限为0.003mg/m<sup>3</sup>，检测下限为0.012mg/m<sup>3</sup>。

C.2 方法原理

用硅胶吸附剂管采集稀释排气中的甲醇，溶剂解吸后进样，采用顶空—气相色谱质谱联用法进行检测，以保留时间及特征离子定性，峰面积（或峰高）定量。

C.3 试剂和耗材

C.3.1 硅胶吸附管

溶剂解吸型：内装处理好的20目~40目硅胶300mg（用于甲醇），共分为两段，前段（B段）为100mg，后端（A段）为200mg，玻璃管两端融封。应确保每批采样管的空白验证满足甲醇小于0.10μg/管的要求。

C.3.2 三级水

满足GB/T 6682规定的实验室用水，其中甲醇的浓度小于0.10 mg/L。

C.3.3 标准样品（标准物质）

可直接购买甲醇液体标准样品（标准物质），纯度为色谱纯。

C.4 仪器和设备

C.4.1 气相色谱—质谱联用仪（GC-MS）。

C.4.2 顶空进样装置。

C.4.3 分析天平：精密度0.1mg。

C.4.4 振荡器：振荡频率60次/min。

C.4.5 顶空瓶。

C.4.6 移液枪或移液器：1ml。

C.5 样品预处理

C.5.1 去除两端密封管帽，将采样管两端敲断，去除玻璃和玻璃棉，将硅胶置于顶空瓶中，加入1ml三级水，加盖密封。

C.5.2 将C.5.1处理好的样品，使用振荡器（C.4.4）常温振荡30min，振荡频率为60次/min。

C.6 分析

C.6.1 顶空—气相色谱质谱分析条件

C.6.1.1 顶空—气相色谱质谱参数设置见表C.1、表C.2，由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的普遍参数，通常可以采用下列操作条件。

表 C.1 GC-MS 参考条件

采集模式	SCAN和SIM模式
进样模式	分流比 2:1
进样温度	220℃
色谱柱	DB-WAX 60 m×250μm×0.25μm
载气	氦气
流速	1.0 ml/min



初始温度	40 °C 保持8 min
升温程序	40 °C/min 到 220°C, 保持0 min
传输线温度	220°C
检测器温度	离子源 230°C/四极杆 150 °C
采集模式	SCAN(m/z) 25-80
	SIM (m/z) 29、30、31
溶剂延迟	7 min

表 C.2 顶空进样器参考条件

仪器	顶空进样器
进样针温度	85°C
传输线温度	105°C
炉温	80°C
恒温时间	10min

C.6.1.2 用保留时间和与标准质谱的对比确定目标化合物。

C.6.1.3 用特征离子来定量（见附表C.3）。

图 C.1

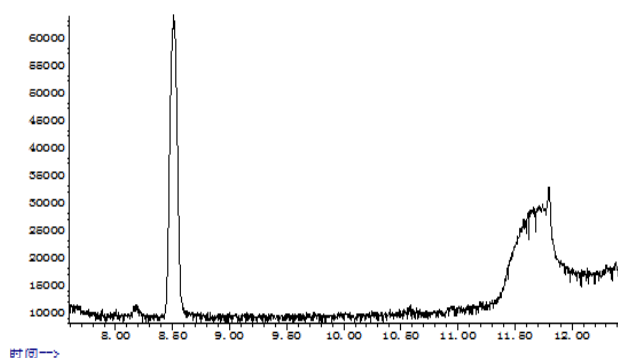


图 C.1 质谱分析甲醇 TIC 图

表 C.3 化合物定量离子、定性离子

保留时间/min	目标物	CAS NO.	定量离子/ (m/z)	定性离子/ (m/z)
8.47	甲醇	67-56-1	31	29、30

### C.6.2 标准曲线的绘制

C.6.2.1 选用标准溶液绘制校准曲线，将标准溶液稀释至适当浓度梯度后进样分析，至少配制五个曲线浓度点。

C.6.2.2 以甲醇的浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制校准曲线。校准曲线的斜率即是响应因子RF，线性相关系数至少应达到0.995。如果校正曲线实在不能通过零点，则曲线方程应包含截距。

### C.6.3 样品分析

将样品按照绘制校准曲线的操作步骤和相同的分析条件进行分析。

## C.7 结果计算

### C.7.1 质量体积浓度计算

$$C_m = \frac{m_F - m_B}{V_0} \times 1000 \quad (\text{C-1})$$

式中：

$C_m$ ——分析样品的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$m_F$ ——采样管所采集到的甲醇的质量， $\mu\text{g}$ ；

$m_B$ ——空白管中甲醇的质量， $\mu\text{g}$ ；

$V_0$ ——校准后的采样体积，L。

由于每支硅胶采样管的空白值都是未知的，所以在计算中选用空白值的平均值，每一批管都要确定其平均空白值。

### C.7.2 结果计算的要求

根据单一组分校准曲线，得到甲醇测量值，排气中甲醇的测量值应扣除空白值，并进行稀释空气修正。

### C.7.3 结果表示

当测定结果小于 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留至整数位；当测定结果大于等于 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

## C.8 精密度和准确度

### C.8.1 精密度

六家实验室分别对空白采样管加标 $0.1\mu\text{g}$ 、 $5\mu\text{g}$ 、 $40\mu\text{g}$ 的甲醇进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为2.4%，2.2%，2.6%；实验室间偏差分别为8.9%，3.6%，4.7%。

### C.8.2 准确度

六家实验室分别对空白采样管加标 $0.1\mu\text{g}$ 、 $5\mu\text{g}$ 、 $40\mu\text{g}$ 的甲醇进行了测定，加标回收率分别为90.0%~110.0%，93.8%~103.6%，90.0%~101.7%。

## C.9 质量保证与控制

### C.9.1 干扰和排除

a) 避免将硅胶采样管直接暴露于日光下，避免受潮；

b) 由于硅胶容易吸附空气中水汽及其他污染物，在质量控制程序内，应进行硅胶管中甲醇空白值检查，甲醇的浓度应小于 $0.1\mu\text{g}/\text{管}$ ；

C.9.2 选用分析物浓度不小于 $2\mu\text{g}/\text{ml}$ （甲醇浓度）校正时，GC-MS的进样重复性应在 $\pm 10\%$ 以内，当选用分析物浓度不大于 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$ 校正时，GC-MS的进样重复性应小于25%，保留时间的精度都应保证在 $\pm 7\%$ 以内。

### C.10 结果报告

应至少包括以下内容：

a) 分析条件；

b) 计算结果，应包括：甲醇测量值、空白值；

c) 分析谱图。