

DB14

山西省地方标准

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



2020 - 03 - 17 发布

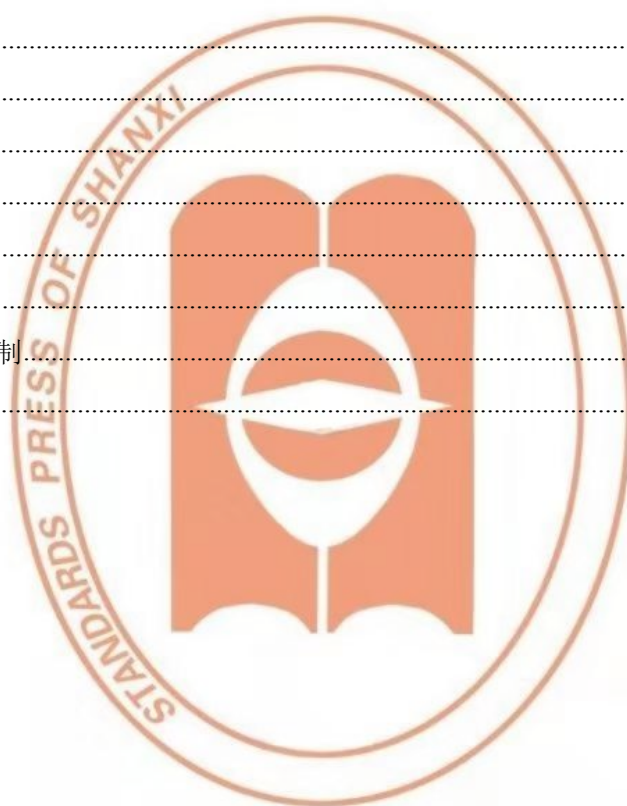
2020 - 06 - 17 实施

山西省市场监督管理局 发布



目 次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处置.....	5



前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由山西省生态环境厅提出并监督实施。

本标准由山西省环境保护标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山西省生态环境监测中心。

本标准参与起草单位：山西省太原生态环境监测中心、山西省运城生态环境监测中心、山西省晋城生态环境监测中心、山西省临汾生态环境监测中心、山西众智检测科技有限公司、山西华普检测技术有限公司。

本标准主要起草人：张静、郭隽、范晓周、樊占春、牛建军、王日华、张琨。



环境空气和废气 甲醇的测定 变色酸分光光度法

警告：本方法中涉及到硫酸的使用，操作过程应在通风柜内进行。操作时应注意人员的防护和对环境的保护，实验人员应穿实验服，佩戴防酸手套、口罩及护目镜，避免酸雾对人体的损伤。

1 范围

本标准规定了测定环境空气、无组织和固定污染源废气中甲醇的变色酸分光光度法。
本标准适用于山西省境内环境空气和废气中甲醇的测定。
当定容体积为5 mL时，方法检出限为1.45 μg ，测定下限为5.80 μg 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

GB 16297 大气污染物综合排放标准

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范

3 方法原理

甲醇被水吸收后，在酸性条件下，被高锰酸钾氧化成甲醛，再与变色酸反应生成紫色化合物。该化合物的吸光度与甲醇的含量成正比，在570 nm波长处测量该紫色化合物吸光度，根据吸光度计算甲醇的含量。

4 干扰及消除

甲醛对测定有干扰，采样时可在吸收管前端串联DNPH（2,4-二硝基苯肼）管去除其干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，所用试剂均应为符合国家标准的分析纯试剂。所用水应符合二级及以上级别的水。

5.1 吸收液：水。

5.2 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/mL}$ ，优级纯。

5.3 1% 高锰酸钾溶液：称量 1.0 g 高锰酸钾溶于水中，定容至 100 mL，可保存 15 d。

5.4 0.5% 变色酸溶液：称量 0.5 g 变色酸 [$C_{10}H_6Na_2O_8S_2 \cdot 2H_2O$ 或 $C_{10}H_8O_8S_2$] 溶于水中，定容至 100 mL。放入棕色瓶避光，2~8℃冷藏，可保存 15 d。

5.5 5%亚硫酸钠溶液：称量 5.0 g 无水亚硫酸钠，溶于水中，定容至 100 mL，可保存 7 d。

5.6 甲醇：色谱纯及以上级别。

5.7 甲醇标准贮备液：于 25 mL 容量瓶中，先加入 10 mL 水，准确称量容器和水的总重量 m_1 。然后用微量注射器加入 200 μ L 甲醇 (5.6)，使用电子天平准确称量容器和甲醇水溶液的总重量 m_2 。两次称量之差 ($m_2 - m_1$) 即为甲醇的质量，将该溶液定容至刻度，计算 1.00 mL 溶液中甲醇的微克数。也可采用市售标准溶液。

5.8 甲醇标准使用液：用水将甲醇标准贮备液 (5.7) 稀释成 5 μ g/mL 的标准使用液，可保存 7 d。

5.9 DNPH (2,4-二硝基苯肼) 吸附管。

6 仪器设备

本标准所用玻璃量器除另有说明外均应为符合国家标准的A级玻璃量器。

6.1 空气采样器：采样流量 0.2 L/min~1.0 L/min。

6.2 烟气采样器：应具备加热和保温功能，采样流量 0.2 L/min~1.0 L/min。

6.3 分光光度计：波长范围 (340 nm~1000 nm)，20 mm 玻璃比色皿。

6.4 电子天平：感量 0.1mg。

6.5 实验用电炉或恒温水浴锅。

6.6 多孔玻板吸收管：10 mL 用于环境空气和无组织废气样品的采集，50 mL 用于固定源废气样品的采集。

6.7 具塞比色管：5 mL、25 mL、50 mL。

6.8 冷却装置：冰水浴。

6.9 其它实验室常用玻璃器皿。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 环境空气

环境空气采样点的布设和采样过程按HJ 664和HJ 194的规定，串联2支各装5 mL吸收液的10 mL多孔玻板吸收管(2支吸收管均置于冰水浴中，冰水混合物没过吸收液液面)，与空气采样器连接，以0.5 L/min流量，连续40 min采集样品。采样前后流量示值偏差应 \leq 5%。采样时应详细记录采样环境条件。

7.1.2 无组织废气

无组织排放监控点空气样品采集按GB 16297、HJ/T 55的规定，设置监测点位、采集样品。串联2支各装5 mL吸收液的10 mL多孔玻板吸收管（2支吸收管均置于冰水浴中，冰水混合物没过吸收液液面），与空气采样器连接，以0.5 L/min的流量，连续40 min采集样品。采样前后流量示值偏差应 $\leq 5\%$ 。采样时应详细记录采样环境条件。

7.1.3 固定污染源废气

固定污染源废气采样位置与采样点、采样频次和采样时间的确定、排气参数的测定和采样操作按GB/T 16157和HJ/T 397的规定，串联2支各装25 mL吸收液的50 mL多孔玻板吸收管（2支吸收管均置于冰水浴中，冰水混合物没过吸收液液面），按照气态污染物采集方法，以0.5 L/min的流量采集样品1 h，或在1 h之内，以等时间间隔采集3~4个样品。采样前后流量示值偏差应 $\leq 5\%$ 。采样过程中，应保持采样管保温夹套温度为120℃，以避免水汽在吸收管之前凝结。

7.1.4 全程序空白

每次采样时应至少做1个全程序空白样品。将同批次装好吸收液的吸收瓶带至采样现场，暴露吸收管两端，不与采样器连接，采样结束后密封两端带回实验室。

7.2 样品的保存和运输

样品采集后，立即密封吸收瓶，并于2℃~8℃冷藏保存，48 h内完成测定。

7.3 样品的制备

7.3.1 环境空气及无组织废气

将2支吸收管中的样品分别移入5 mL具塞比色管中，用少量水洗涤吸收管内壁，洗涤液并入比色管，定容至刻度，摇匀。

7.3.2 固定污染源废气

将2支吸收管中的样品分别移入25 mL具塞比色管中，用少量水洗涤吸收管内壁，洗涤液并入比色管，定容至刻度，摇匀。

7.3.3 全程序空白

将全程序空白样品移入5 mL具塞比色管中，用少量水洗涤吸收管内壁，洗涤液并入比色管，定容至刻度，摇匀。

8 分析步骤

8.1 校准曲线的配制

取6只50 mL比色管，分别加入0.00mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00 mL 甲醇标准使用溶液（5.8）。各加入5.00mL、4.00mL、3.00mL、2.00mL、1.00mL、0.00 mL 吸收液（5.1），按表1配制标准系列。

表1 甲醇标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
标准溶液 (mL)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
吸收液 (mL)	5.00	4.00	3.00	2.00	1.00	0.00
甲醇含量 (μg)	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0

加入0.25 mL硫酸(5.2)和0.5 mL 1%高锰酸钾溶液(5.3)及时加盖、摇匀。放置5 min后,滴加5%的亚硫酸钠溶液(5.5),直至紫色刚褪去后,再多加一滴。加入0.5 mL 0.5%变色酸溶液(5.4),摇匀。沿管壁缓慢加入6 mL硫酸(5.2),加盖,静置约30 s后摇匀,切忌颠倒。将溶液放入沸水浴中加热15 min,取出后于暗处冷却至室温。用20 mm比色皿,以水作参比,在570 nm处测定吸光度,标准系列显色后于暗处放置24 h内吸光度保持稳定。以甲醇的含量(μg)为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线,并计算校准曲线的斜率、截距和相关系数。

8.2 样品测定

将样品按照与校准曲线绘制相同的步骤进行分析。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

甲醇的浓度按照公式(1)计算:

$$c = \frac{(A_1 - A_0 - a) \times f_1 + (A_2 - A_0 - a) \times f_2}{b \times V} \quad (1)$$

式中:

c —甲醇的浓度, mg/m^3 ;

A_1 —第一级吸收管样品的吸光度;

A_0 —空白的吸光度;

a —回归方程的截距;

f_1 —第一级吸收管样品的稀释倍数;

A_2 —第二级吸收管样品的吸光度;

f_2 —第二级吸收管样品的稀释倍数;

b —回归方程的斜率;

V —标准状态下的采气体积, L。

9.2 结果表示

当结果大于等于 $1.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,结果保留三位有效数字;小于 $1.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,结果保留至小数点后两位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室对浓度为 $1.34\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $2.49\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $4.83\text{mg}/\text{m}^3$ 的样品进行了测定，结果为：实验室内相对标准偏差分别为 $4.3\%\sim 8.2\%$ 、 $3.8\%\sim 11.5\%$ 、 $3.4\%\sim 9.6\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 17.2% 、 11.8% 、 8.8% ；重复性限为 $0.238\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.509\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.829\text{mg}/\text{m}^3$ ；再现性限为 $0.683\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.942\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $1.41\text{mg}/\text{m}^3$ 。

10.2 准确度

6家实验室对空白加标量为 $10\mu\text{g}$ 、 $50\mu\text{g}$ 、 $200\mu\text{g}$ 的样品进行加标分析测定，加标回收率范围分别为 $89.8\%\sim 116\%$ 、 $88.1\%\sim 119\%$ 、 $88.5\%\sim 117\%$ ；加标回收率最终值分别为 $102\%\pm 19.9\%$ 、 $102\%\pm 21.2\%$ 、 $99.2\%\pm 20.2\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 实验室空白

每批次样品（最多20个样品）至少分析一个实验室空白样品，甲醇的实验室空白分析结果应低于方法检出限。

11.2 全程序空白

每批次样品（最多20个样品）至少分析一个全程序空白样品，甲醇的全程序空白分析结果应低于方法检出限。如采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰因素，对出现问题批次的样品进行重新采样分析。

11.3 加标回收

每批次样品（最多20个样品）至少分析一对加标样品，加标回收率控制范围为 $70\%\sim 120\%$ 。

11.4 采样吸收效率

第二级吸收管所收集的组分应小于样品总量的 30% ，否则应重新采集样品。若两级吸收管内样品浓度均小于测定下限，则不做要求。

12 废物处置

实验中产生的废物、废液应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。