

附件 3

**《甲醇汽车非常规污染物排放测量方法
(征求意见稿)》**

编制说明

标准编制组

2020年6月

目录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 甲醇燃料汽车行业概况.....	2
2.1 我国车用甲醇燃料的应用背景和行业现状.....	2
2.2 我国甲醇汽车行业现状和历史回顾.....	2
3 标准制定的必要性分析.....	3
3.1 国家和生态环境主管部门的相关要求.....	3
3.2 甲醇汽车发展带来的主要环境问题.....	4
3.3 标准体系有待进一步完善.....	5
4. 主要国家、地区及国际组织相关标准研究.....	5
4.1 美国加州排放标准.....	5
4.2 巴西排放标准.....	7
5. 标准制定的技术路线.....	8
5.1 制定标准的技术路线.....	8
5.2 制定标准的主要技术依据.....	8
6.标准主要技术内容.....	9
6.1 标准适用范围.....	9
6.2 标准结构框架.....	9
6.3 主要技术内容及其制定依据.....	9
7. 标准的验证.....	9
7.1 甲醇分析方法的验证.....	9
7.2 “61 号文件”推荐限值的验证.....	11
8. 标准实施的社会和环境效益分析.....	12
8.1 标准实施的社会效益.....	12
8.2 标准实施的环境效益.....	12
9. 标准实施的可行性分析.....	12
9.1 排放控制技术可行性分析.....	12
9.2 测试设备经济可行性分析.....	12
参考文献.....	13

1 项目背景

1.1 任务来源

原环境保护部于 2014 年发布了“燃用甲醇汽油的轻型汽车污染物排放限值及测量方法”国家标准的编制计划，项目统一编号：2014—6。

本项目承担单位为：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等。

1.2 工作过程

标准立项后，承担单位成立了标准编制组。标准编制组先后调研走访了工信部节能司、中国化工联合会醇醚燃料专委会、中国内燃机工业协会、吉利汽车集团、山西省新能源汽车办公室、山西和浙江等地甲醇汽油生产企业，以及相关管理部门，通过座谈、实地考察等方式了解我国甲醇汽车行业现状和发展规划、甲醇燃料车的排放状况等。调研了解欧盟、美国、日本等国家和地区醇类燃料管理和排放现状，重点研究了我国甲醇燃料汽车的甲醛和甲醇排放情况，对部分纯甲醇汽车进行了甲醛和甲醇等非常规污染物排放实验。

2014 年 12 月 29 日，由原环保部科技标准司组织，在北京召开了标准开题论证会，与会专家肯定了标准编制组前期的研究工作和标准编制拟定的技术路线，并建议：1) 标准应用范围限定在高比例甲醇燃料汽车，也就是专用甲醇燃料车上；2) 重点考虑甲醇和甲醛两种非常规污染物排放；3) 考虑低温和燃油蒸发过程非常规污染物的排放。

2019 年 3 月 19 日，工业和信息化部，国家发展和改革委员会，科学技术部、公安部、生态环境部等八部委联合发布了“关于在部分地区开展甲醇汽车应用的指导意见（工信部联节〔2019〕61 号）”，以下简称“61 号文件”，该指导意见就在部分条件具备地区开展甲醇汽车的应用推广工作提出了进一步的要求，在该文件中特别明确指出新生产轻型甲醇汽车应按国家第六阶段轻型车标准进行型式检验（包括燃油蒸发和加油排放）；新生产重型甲醇汽车按 GB 17691—2018 进行型式检验，在相关标准出台之前，轻型汽车的甲醇、甲醛限值暂均按 2.5mg/km 控制，重型甲醇车的甲醇、甲醛限值暂均按 20mg/(kW·h) 进行控制。

针对“61 号文件”提出的限值和污染控制因子建议，标准编制组立即组织相关甲醇汽车生产企业、检测机构，针对文件提出的限值开展了大量的实验研究，特别是未燃甲醇的检验方法研究。标准范围也从轻型车拓展到重型车，进一步明确所控制非常规污染物为甲醛和甲醇。

2019 年 11 月 15 日，标准编制组组织相关检测机构和第三方测试分析公司重点就甲醇采样和分析方法进行讨论，进一步明确和完善了排气中甲醇的采样和分析方法。

在与相关甲醇汽车生产开发企业、检测机构开展大量实验研究的基础上，针对“61 号文件”推荐的甲醇排放要求，确定了排气中未燃甲醇的采样和分析方法，大幅度改善了甲醇分析方法的检出限。经验证项目组提出的甲醇采样和分析方法，能够满足“61 号文件”提出的要求。

另外，考虑到八部委“61号文件”中，已经明确了轻型和重型甲醇车非常规污染物排放限值，本标准重点规定排气中甲醇和甲醛的采样和分析方法，不再专门制定排放限值。

2020年6月，完成标准征求意见稿和编制说明，并通过征求意见稿技术审查会。按照专家意见，对标准名称进行了调整，修改为《甲醇汽车非常规污染物排放测量方法》。会后标准编制组按照专家意见对标准文本和编制说明进一步修改完善。

2 甲醇燃料汽车行业概况

2.1 我国车用甲醇燃料的应用背景和行业现状

改革开放以来，随着国民经济的迅速发展，国家能源需求剧增，我国原油产量与消费量之间的缺口不断扩大；2018年我国原油对外依存度达到70.9%。石油进口依赖度的不断提升以及进口过程中存在的诸多不安全因素，对我国的能源安全和经济发展非常不利。

汽车是能源消耗大户，其消耗的石油占石油消耗总量约50%左右。汽车排放的CO、NO_x、HC、颗粒物、苯、醛酮等污染物对人类赖以生存环境的影响越来越大，并在很大程度上制约了可持续发展。研究开发车用替代燃料，减少汽、柴油的使用量，减轻对石油的依赖，无论现在还是未来，对保障我国的能源安全、降低对石油的依赖和保护环境都具有重要意义。

汽车可能的替代燃料包括天然气、液化石油气、醇类、醚类和氢燃料等，其中，醇类燃料中的甲醇和乙醇原料来源广泛，物理化学性质、热工参数等与汽油接近，可以直接应用在汽车上，无须对现有汽车燃油系统进行太多改造。甲醇来源相当广泛，几乎可以从已知的各种能源中制取，如天然气、石油、煤炭、页岩气化石能源，还可以从木材、农作物（稻草、秸秆）、生物原料（藻类）等生物质中获取，甚至还可以从城市垃圾中制取。从技术和成本角度考虑，天然气和煤炭是目前最适合生产甲醇的原料，针对我国“缺油少气多煤”的能源结构特点，煤制甲醇是主要方式。

我国是甲醇生产大国，以煤炭为原料的甲醇产量增长迅猛。全国甲醇产量领先的省份主要包括内蒙古、山东、山西、河南、陕西等，上述五省产能总和接近我国甲醇总产能的六成左右。由于目前甲醇汽车的实际保有量还很少，对甲醇加注市场整体需求较小，甲醇加注站的网点数量和加注站规模仍然有限，多为本地公交公司自有加注站或小型民营加注站。

2.2 我国甲醇汽车行业现状和历史回顾

自上世纪80年代开始，我国有关部门先后组织开展了甲醇汽油、甲醇燃料及甲醇汽车的研究开发和示范工作，先后开展了甲醇汽车技术开发、甲醇燃料开发、甲醇汽车性能评价、甲醇汽车示范工程等相关课题研究，研究和示范工作先后分布在8个“五年计划”之中，时间跨度超过30年，中国是国际上唯一持续开展甲醇汽车相关技术研究开发的国家。

自 2005 年起，吉利华普汽车公司、长安汽车公司、吉利汽车集团、陕西通家汽车公司、山西成功汽车公司等 5 家汽车公司相继开展了 M100 甲醇乘用车技术研发，部分产品已列入工信部《车辆生产企业及产品公告》。

在甲醇乘用车的基础上，2019 年，吉利汽车商用车公司开发了点燃原理的重型甲醇商用车。

在政策推广层面上，工信部和国家发改委先后出台了一系列政策和公告，支持甲醇燃料汽车的研发和推广。工信部在 2012 年初以 42 号文件发布了在我国两省一市（山西、陕西和上海）开展纯甲醇车辆运行的试点工作，试点工作以定点车辆、定点车队和定点区域的方式进行，后来试点范围又进一步扩展到甘肃和贵州两省，试点工作先后历时 4 年左右，已经圆满结束。

在甲醇汽车试点运行的基础上，2019 年 3 月 19 日，工业和信息化部、国家发展和改革委员会、科学技术部、公安部、生态环境部等八部门联合发布了“61 号文件”，该文件就在部分条件具备地区，加快推进甲醇汽车应用工作提出了进一步的要求，这表明甲醇燃料已经正式列为汽车燃料进入快速发展阶段。

截止到 2020 年 5 月底，吉利汽车集团销售已经满足国四、国五标准的甲醇乘用车 2 万余辆，主要分布在贵州省和陕西西安，预计未来 5 年甲醇乘用车市场年需求量在 5 万辆左右。另外，2019 年吉利汽车集团开发出纯甲醇商用车，累计销售重型甲醇牵引车 100 余辆，主要分布在内蒙、山西、陕西、新疆等地，预计未来 5 年甲醇商用车市场年需求量在 3 千辆左右。

3 标准制定的必要性分析

3.1 国家和生态环境主管部门的相关要求

2016 年 1 月 1 日实施的《中华人民共和国大气污染防治法》中第九条规定“国务院环境保护主管部门或者省、自治区、直辖市人民政府制定大气污染物排放标准，应当以大气环境质量和国家经济、技术条件为依据”。

第五十一条规定 机动车船、非道路移动机械不得超过标准排放大气污染物。禁止生产、进口或者销售大气污染物排放超过标准的机动车船、非道路移动机械。

2019 年 3 月 19 日，工业和信息化部、国家发展和改革委员会、科学技术部、公安部、生态环境部等八部门联合发布的“61 号文件”的第十六条中规定：

（十六）严格执行甲醇汽车排放标准。新生产轻型甲醇汽车按《轻型汽车污染物排放限值及测量方法（中国第六阶段）》（GB18352.6—2016）中规定的方法和限值进行型式检验（包括燃油蒸发和加油排放），在相关排放标准出台前，甲醇、甲醛排放限值暂分别按不大于 2.5mg/km 控制。自 2019 年 7 月 1 日起，所有生产、销售、进口的轻型甲醇汽车均应符合国六排放标准，甲醇、甲醛排放应分别达到上述限值要求。

新生产重型甲醇汽车按《重型柴油车污染物排放限值及测量方法（中国第六阶段）》（GB17691—2018）规定的方法和限值进行型式检验，在相关排放标准出台前，甲醇、甲醛排放限值暂分别按不大于 20mg/（kW·h）控制。重型甲醇汽车与其他重型汽车统一按照有关规定实施国六排放标准。

在用甲醇汽车相关排放标准出台前，在用点燃式甲醇汽车暂按《汽油车污染物排放限值及测量方法（双怠速法及简易工况法）》（GB18285—2018）进行定

期排放检验，在用柴油引燃压燃式甲醇发动机汽车可暂按《柴油车污染物排放限值及测量方法（自由加速法及加载减速法）》（GB3847—2018）进行定期排放检验。

我国对汽油、柴油和气体燃料汽车已经建立了不断加严的常规污染物（CO、THC、NO_x和PM）排放标准。由于甲醇燃料的特殊性，甲醇燃料车除排放上述常规污染物以外，还会排放甲醛、甲醇等非常规污染物。我国还没有规定统一的甲醇燃料汽车和发动机排放的甲醇、甲醛等非常规污染物排放测试方法，为落实八部委“61号文件”中对甲醇和甲醛排放的控制要求，需要补充制定甲醇车排气中甲醛和甲醇的测量方法标准。

3.2 甲醇汽车发展带来的主要环境问题

甲醇燃料燃烧过程中，甲醇没有燃烧或者燃烧不完全将产生甲醇和甲醛等特殊污染物排放。燃烧汽油或柴油的内燃机或汽车，由于燃料化学组成不同，一般不会产生或者很少产生甲醇、甲醛这类非常规污染物。通常汽车、发动机排放标准主要针对汽油、柴油，或者天然气燃料，所以排放标准中没有规定甲醛、甲醇排放限值，以及相关的采样和分析方法。

醛类化合物是大气的主要污染物之一，甲醛对人的眼睛、皮肤和呼吸道有着强烈的刺激作用，还会导致新生儿体质下降，造成儿童心脏病，据WHO调查室内甲醛污染是造成3~5岁儿童哮喘病增加的主要原因，已经证实甲醛等对动物具有致癌作用。美国在1990年颁布的清洁空气中重点控制的有毒有害污染物名单中有9种醛和酮类化合物；我国室内空气质量标准和车内空气质量标准中，都将甲醛列为重要的控制物质，对大气中甲醛的监测和研究一直是环境科学研究的重点。在以甲醇为燃料的内燃机中，甲醛主要是甲醇燃烧的中间产物，燃料不完全燃烧会导致排气中产生甲醛排放。

甲醇本身具有毒性。工业酒精中大约含有4%的甲醇，误饮误食甲醇会导致中毒。甲醇的致命剂量大约是70毫升，1/10左右的剂量可能致盲。甲醇毒性对人体的神经系统和血液系统影响最大，甲醇经消化道、呼吸道或皮肤摄入都会产生毒性反应，甲醇蒸气损害人的呼吸道粘膜和视力。我国国家标准规定作业场所空气中甲醇的浓度限值为PC-stel=50mg/m³，PC-TWA=25mg/m³，在有甲醇气的现场工作须戴防毒面具、含甲醇的工厂废水要处理后才能排放，工业废水中允许的甲醇含量小于200mg/L。

通常认为甲醇经人体代谢产生甲醛和甲酸（俗称蚁酸），对人体产生伤害。常见的症状先产生喝醉的感觉，数小时后头痛，恶心，呕吐，以及视线模糊，严重者会失明，甚至丧命。失明的主要原因是甲醇的代谢产物甲酸累积在眼睛部位，破坏视觉神经细胞，脑神经也会受到破坏，产生永久性损害。甲酸进入血液后，损害肾脏导致肾衰竭。

甲醇燃料汽车产生甲醇排放的途径主要有三个，一是起动期间，特别是冷起动期间，部分进入气缸的甲醇燃料没有燃烧直接以未燃甲醇的形式排出；另一个途径是油箱系统，由于昼夜温度变化，油箱的呼吸作用导致部分未燃甲醇燃料通过燃油蒸发系统泄漏；第三个途径是在甲醇燃料加注过程中，加入油箱的甲醇燃料，驱使油箱液面上部的甲醇蒸汽通过加油口泄漏到大气中而产生。

甲醇燃料不完全燃烧产生的未燃甲醇和甲醛，以及燃油蒸发或加油过程中产生的未燃甲醇排放高于汽油或柴油燃料，因此有必要制定专门的标准进行限

制。另外普通公众对甲醇汽车排放的甲醛和甲醇的担忧，也是影响甲醇燃料汽车推广使用的重要因素。因此制定甲醇汽车的甲醛和甲醇排放标准对引导甲醇汽车的可持续性发展，推动行业技术进步，消除公众困扰和担忧具有重要意义。

3.3 标准体系有待进一步完善

我国自上世纪 80 年代开始实施机动车排放标准，但真正意义进行排放管理开始于 90 年代末。我国分别于 1999 和 2000 年对重型发动机和轻型车实施了国家第一阶段排放标准，此后不断加严，全国范围内已经实施第五阶段排放标准，部分重点地区已经提前实施了国家第六阶段排放标准。

虽然如此，现行国家标准控制的主要是常规污染物排放，主要有 CO、THC、NO_x、PM/PN，没有考虑替代燃料汽车排放的特殊污染物，如甲醇燃料车的甲醛和未燃甲醇排放。

2009 年原国家质检总局与国家标准化管理委员会联合公布了《车用燃料甲醇》（GB/T 23510—2009）和《车用甲醇汽油（M85）》（GB/T 23799—2009）两个国家标准，规定了高比例甲醇汽油的主要技术指标。

随着国家和各地方陆续出台醇类汽油的相关油品标准，对醇类汽油的理化技术指标、检验方法、生产和使用过程中的要求和安全事项都作了详细的规定，但是有关醇类燃料的排放控制标准还没有跟进，在汽车排放标准日益严格、人们环保意识不断提高的今天，完善醇类燃料的排放标准非常必要。

2019 年 3 月 19 日，工业和信息化部、国家发展和改革委员会、科学技术部、公安部、生态环境部等八部委联合发布了“61 号文件”，该文件就在部分条件具备地区加快推进甲醇汽车应用工作提出了进一步的要求。该文件中明确提出了对燃用甲醇燃料的汽车和发动机增加甲醛和甲醇排放限值，并在文件中指定了推荐限值。但在已经颁布或实施的机动车排放标准中，尚没有甲醛排放和甲醇排放的测量方法，因此制定甲醇燃料车排放的甲醛和甲醇测量方法标准是当前急需解决的问题。

4. 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

世界几个汽车大国在上世纪六、七十年代陆续对汽车排放建立了相应的法规制度。全球汽车排放标准形成三大体系，欧洲、美国和日本体系，日本体系影响力较低，欧洲体系和美国体系被更多国家采用，他们的侧重点各有不同。自上世纪七十年代石油危机以来，各国政府和企业认识到石油资源的不可再生性，均积极寻找可以替代石油的汽车燃料，替代燃料的研究逐渐被人们所重视。

由于甲醇作为汽车燃料推广应用的时间较短，目前，除中国以外的应用尚不普遍，发达国家和地区几乎还未出台相关甲醇燃料车的排放法规，只有美国的汽车排放法规中规定了汽车、发动机的甲醛排放限值，大量使用乙醇汽油的巴西在国家排放法规中规定了燃用乙醇汽油车辆的乙醛排放限值，目前国外还没有关于排气中未燃甲醇的测量方法和限值规定。

4.1 美国加州排放标准

4.1.1 加州轻型车排放标准

美国联邦排放标准最早规定了轻型车的甲醛排放限值，并且不断加严。美国加州排放标准更是严于联邦排放标准，加州 LEV III标准将在 2015—2025 年期间分步实施，排放耐久性也从 120000 英里提高到了 150000 英里，表 4.1 是加州 LEV III 排放限值。

表 4.1 加州 LEV III 排放限值（乘用车或轻型货车≤8500 磅）

耐久性	类别	NMOG+NO _x (g/mi)	CO (g/mi)	甲醛 (g/mi)	颗粒物 (g/mi)
150000 英里 (可选择)	LEV160	0.160	4.2	4	0.01
	ULEV125	0.125	2.1	4	0.01
	ULEV70	0.07	1.7	4	0.01
	ULEV50	0.05	1.7	4	0.01
	SULEV30	0.03	1	4	0.01
	SULEV20	0.02	1	4	0.01

4.1.2 加州重型车甲醛排放要求

美国加州（CARB）排放标准中对重型发动机和汽车也提出了相应的甲醛排放限值要求，2004 年及后续车型对甲醛的限值要求见表 4.2。

型号年份	排放类别	NMHC+NO _x	NMHC	NO _x	CO	HCHO	PM
中型>8501—14000 磅 GVW							
2004	ULEV	2.4 或 2.5 且 0.5 NMHC cap4	—	—	14.4	0.05	—
	SULEV	2.0	—	—	7.2	0.025	—
2005- 2007 ⁶	ULEV	1.0	—	—	14.4	0.05	—
	SULEV	0.5	—	—	7.2	0.025	—
2008+ ⁷	ULEV	—	0.14	0.20	14.4	0.010	0.01
	SULEV	—	0.07	0.10	7.2	0.005	0.005
中型>8501—14000 磅 GVW							
2004	—	2.4 或 2.5 且 0.5 NMHC cap	—	—	37.1	0.05	—
2005- 2007	—	1.0	—	—	37.1	0.05	—
2008- 2015	—	—	0.14	0.20	14.4	0.01	0.01
2015+ ⁹	可选	—	0.14	—	14.4	0.01	0.01

表 4.2 奥托循环中型和重型车辆排放限值（g/bhp.hr）

4.1.3 排气中甲醛的测量分析方法

EPA 标准规定，轻型车的甲醛排放测试循环采用 FTP75 循环。按 PART 86 规定，在进行冷起动实验的同时，在稀释排气中用定容采样泵吸取一定体积的稀释排气。

经过稀释的排气通过两级串联的 DNPH 溶液以吸收稀释排气中的甲醛，实验结束后，利用色谱分析仪分析 DNPH 溶液的甲醛浓度，进一步计算得到甲醛排放量。除采用 DNPH 溶液吸附甲醛排放以外，EPA 规定也可以采用 DNPH 吸附管进行吸附。

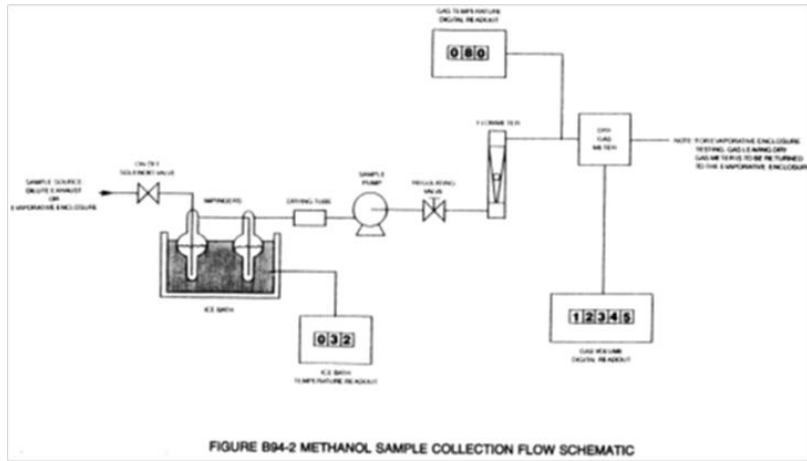


图 4.1 US EPA 规定的甲醛排放采样方法-DNPH 溶液吸附法

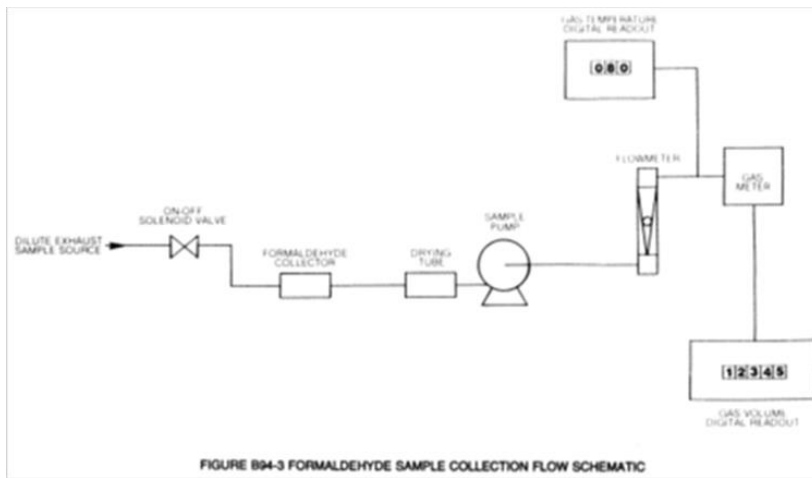


图 4.2 US EPA 规定的甲醛采样方法-DNPH 吸附管吸附法

欧、美、日汽车标准体系中尚没有规定甲醇限值，但加州标准中将甲醇划归到 NMOG 标准中进行控制。

4.2 巴西排放标准

巴西大范围使用乙醇汽油（E22 和 E100）燃料，因此巴西建立了独特的排放标准体系，巴西排放法规源于美国 EPA 标准体系，轻型车使用 FTP75 实验循环，巴西自 2007 年开始对使用含有乙醇燃料的点燃式汽车提出了乙醛排放限值，2009 年之前的限值是 30mg/km，2009 年之后的限值是 20mg/km，因为该标准规定使用 E22 和 E100 燃料，因此在车辆进行排放型式认证时，普通汽油车也需要使用 E22 燃料进行乙醛排放实验。

巴西国家标准中规定了与美国 EPA 标准类似的方法测量乙醛排放，在冷启动排放试验的同时进行乙醛测量，使用 DNPH 吸附液，或者吸附管在稀释排气中进行吸附乙醛，固相萃取后用 HPLC 进行定量分析。

5. 标准制定的技术路线

5.1 制定标准的技术路线

本标准为新制定标准，标准制定的技术路线以限制排气中非常规污染物甲醛和甲醇排放为主要目标，不改变当前轻型车、重型发动机排气污染物排放测试循环和测试程序，在进行常规污染物排放测量的同时，同步采样测量非常规污染物排放。标准制定过程中，重点研究采样、采样条件、前处理和分析方法的影响，尽量采用国际、国内成熟的分析方法，与国际上通常使用的分析采样和分析方法接轨，经与相关排放检测机构，化学物质分析机构多次研讨，确定测试方法采用以下主要技术路线：

1) 轻型车在 I 型排放实验（采用 WLTC 循环）的同时进行非常规污染物排放的采样，在稀释气袋或者稀释通道中采集样气进行甲醛和甲醇分析。

2) 重型发动机的甲醇、甲醛排放测量主要基于发动机台架瞬态循环（冷、热 WHTC 循环），在稀释气袋或者稀释通道中采集样气进行甲醛和甲醇分析。

3) 规定使用 DNPH 吸附管收集稀释排气中的甲醛，乙腈洗脱后，采用高效液相色谱进行分析。

4) 规定使用硅胶管吸附稀释排气中的甲醇，去离子水洗脱后，用 GC-MS 顶空进样分析。

5.2 制定标准的主要技术依据

本标准主要参考引用了以下部委文件或国内、外法规标准：

1) 工业和信息化部、国家发展和改革委员会、公安部、生态环境部等八部委联合发布的“八部门关于在部分地区开展甲醇汽车应用的指导意见（工信部联节〔2019〕61号）”；

2) 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）；

3) GB 17691—2018 重型汽车污染物排放限值及测量方法（中国第六阶段）；

4) US EPA 40CFR PART 86, 新生产和在用汽车以及发动机的排放控制（CONTROL OF EMISSIONS FROM NEW AND IN-USE HIGH-WAY VEHICLES AND ENGINES）；

5) US EPA 40CFR PART 1065, 发动机测试程序（ENGINE-TESTING PROCEDURES）；

6) GB/T27630—2011 乘用车内空气质量评价指南；

7) HJ/T400—2007 车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法。

6.标准主要技术内容

6.1 标准适用范围

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，包括使用甲醇单一燃料和甲醇—柴油双燃料的发动机和汽车排气中甲醛和甲醇的测量方法。

6.2 标准结构框架

标准正文部分 7 个章节，包括：前言、适用范围、术语和定义、污染物测试要求等，标准附录部分包括三个附录，分别规定了甲醇和甲醛的采样方法、甲醛和甲醇的分析方法等。

6.3 主要技术内容及其制定依据

本标准的测量方法，主要参考 GB 18352.6—2016 和美国 US EPA 40 CFR、PART 86、PART 1065 规定测量方法，非常规污染物的采样过程与常规污染物测量同步进行，甲醛的分析方法参考采用《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》（HJ/T400-2007）中规定的甲醛分析方法，仪器的规定等均参考上述标准而确定。甲醇分析方法是在化妆品中甲醇分析采用的色谱—质谱联用法的基础上进一步发展的 GC-MS 顶空进样法。

7. 标准的验证

在八部门“61 号文件”发布之前，相关企业在甲醛排放控制上已经开展了大量研究开发工作，所开发的甲醇轻型汽车可以满足 2.5mg/km 的限值，重型发动机满足 20mg/(kW·h) 的限值，车内空气中甲醛的采样和分析方法完全适用于稀释排气中甲醛的采样分析。由于以往对排气中未燃甲醇的研究相对比较薄弱，无论是排气中未燃甲醇的排放控制，还是排气中未燃甲醇的测量技术都不够成熟。“61 号文件”发布后，标准编制组和有关生产企业、专业的测试分析公司共同进行联合攻关，截止到 2019 年 9 月底，在未燃甲醇排放采样分析技术、轻型车和重型发动机排气中未燃甲醇控制技术领域均取得重要进展。

7.1 甲醇分析方法的验证

排气中甲醛分析方法直接采用了“HJ/T400—2007 车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法”，该方法已经颁布实施了十余年，经实践证明是一种有效可靠的甲醛分析方法，实践发现排气稀释后甲醛浓度和车内空气数量级相当，实践证明直接在稀释通道中进行采样，利用 HJ/T400 中规定的 HPLC 方法进行分析能够满足标准要求，因此验证试验主要针对甲醇采样和分析方法。

甲醇分析方法的验证分两部分进行：加标验证试验和重型发动机试验。加标回收试验方法为，分别配置 10mg/L、500mg/L、4000mg/L 的甲醇水溶液，使用 10 μ L 微量注射器，往硅胶吸附管中分别加入 10 μ L 甲醇水溶液，形成低浓度（0.1 μ g/管）、中浓度（5 μ g/管）、高浓度（40 μ g/管）三个浓度点，通过标准

拟定的 GC-MS 顶空进样方法测试硅胶吸附管的回收率。参加比对实验的测试分析公司有广州广电计量检测股份有限公司、上海微谱化工技术服务有限公司、上海机动车检测认证技术研究中心有限公司、重庆车辆检测研究院有限公司、通标标准技术服务（上海）有限公司、上海华测品正检测技术有限公司六家检测机构，编制说明中用序号 1, 2, 3, 4, 5, 6 随机编号代表上述检测机构，采用 Z 比分数对试验结果进行统计分析。比对试验在 2019 年 12 月 08 日至 2019 年 12 月 19 日间进行。

重型甲醇发动机甲醇排放验证按 GB17691—2018 中规定的瞬态试验循环 WHTC 进行试验，全流稀释系统，按 WHTC 测试程序进行试验，分别进行冷起动试验循环、发动机热浸期和热起动测试循环组成，试验过程满足 GB17691—2018 规定要求。

表 7.1 表示的是甲醇加标比对试验结果，表 7.2 表示的是重型发动机比对验证结果，由于排放测量系统采样气袋的容积限制，发动机试验分两次分别在上午和下午进行，其中 1, 2, 3 是上午试验结果，4, 5, 6 为下午试验结果。

表 7.1 甲醇加标回收试验结果

实验室编号		加标浓度			单位
		STD-0.1	STD-5	STD-40	
1	结果	0.091	4.95	39.93	μg
	回收率	91.0%	99.0%	99.8%	
2	结果	0.11	4.87	40.67	
	回收率	110.0%	97.4%	101.7%	
3	结果	0.11	4.97	37.91	
	回收率	110.0%	99.4%	94.8%	
4	结果	0.099	4.73	35.91	
	回收率	99%	94.6%	90.0%	
5	结果	0.105	4.69	36.95	
	回收率	105.0%	93.8%	92.4%	
6	结果	0.09	5.18	38.53	
	回收率	90.0%	103.6%	96.3%	

表 7.2 重型发动机甲醇排放试验结果

实验室编号	物质名称						单位
	1	2	3	4	5	6	
甲醇排放	18.38	17.73	19.37	25.17	20.85	23.68	mg/kW·h

Z 比分数的计算公式：

$$Z = \frac{|x_i - \bar{y}|}{s}$$

式中，Z：比对试验数据偏差绝对值；Xi：比对实验室的试验结果数据； \bar{y} ：取比对项目参数的中位数；S：比对样品的标准偏差。

对 Z 比分数值的判断规则如下：

$Z \leq 2$ 为满意结果； $2 < Z < 3$ 为有问题结果，需要说明原因及采取措施（标黄色）； $Z \geq 3$ 为不满意结果（标红色）。

检测能力为“满意结果”($Z \leq 2$)时才可进行正常试验，否则要分析存在问题找出产生结果偏差的原因。

本实验室比对试验结果按照公式分别计算出 Z 比分数结果表示在表 7.3 和表 7.4 中。

表 7.3 甲醇加标回收 Z 比分数

加标浓度 实验室序号	STD-0.1	STD-5	STD-40
1	0.54	0.92	0.96
2	0.74	0.69	1.38
3	0.23	0.69	0.17
4	1.57	0.27	1.30
5	0.23	0.27	0.72
6	1.11	1.01	0.17

表 7.4 发动机甲醇排放的 Z 比分数

实验室序号 物质名称	1	2	3	4	5	6
甲醇排放	0.54	0.74	0.23	1.57	0.23	1.11

比对验证试验结论：按照四分位稳健系数 Z 值统计，发动机甲醇排放和甲醇加标回收 Z 比分数均小于 2，六家实验室比对测试结果均为满意。其中加标回收测试，六家实验室对三个不同浓度的样品进行加标回收测定，低点 $0.1\mu\text{g}$ 回收率范围在 90.0%~110.0%之间，中点 $0.5\mu\text{g}$ 回收率范围在 93.8%~103.6%之间，高点 $40\mu\text{g}$ 回收率范围在 90.0%~101.7%之间。

7.2 “61 号文件”推荐限值的验证

截止到目前为止，吉利集团已经成功开发出甲醇轻型车和重型发动机成熟产品。“61 号文件”发布后，该集团公司经过不断努力，按 GB18352.6—2016 和 GB17691—2018 对常规排放及 OBD 诊断标准要求，全面提升优化了电控系统，结合八部门文件对非常规污染物控制要求，不断优化排放。目前新生产重型甲醇发动机的未燃甲醇和甲醛排放稳定控制在 $15 \text{ mg}/(\text{kW}\cdot\text{h}) \sim 20\text{mg}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 之间，轻型甲醇汽车未燃甲醇和甲醛排放平均值稳定控制在 $1.5\text{mg}/\text{km} \sim 2\text{mg}/\text{km}$ 之间。

经过标准编制组和相关汽车企业的不懈努力，验证了本标准所采用的测量方法能够满足甲醇燃料车排气中甲醇和甲醛的测量需求，相关企业开发的甲醇轻型汽车和重型发动机能够满足“61 号文件”推荐的甲醛和甲醇排放限值要求。

8. 标准实施的社会和环境效益分析

8.1 标准实施的社会效益

甲醇作为车用燃料一直未能在我国全面推广的重要原因之一是公众对甲醇燃料汽车排放的非常规污染物的担忧，本标准颁布实施后，通过规范测量方法和测试规程，能够实现对排气中甲醇和甲醛的规范定量测量，有利于对非常规污染物排放的规范化管理，结合八部门“61 号文件”的相关规定，可以促进汽车生产企业采取有效的技术措施进一步严格控制醇类燃料汽车特有的甲醛和甲醇排放，消除公众对甲醇车排放非常规污染物甲醛和甲醇的担忧，有利于甲醇燃料汽车的推广和可持续发展，对推动我国车用燃料的多样性，保障能源安全具有重要的社会效益。

8.2 标准实施的环境效益

虽然目前我国环境空气质量标准中没有甲醛限值，但是甲醛作为一种常见的致癌物质已经列入室内和车内空气质量控制指标，未燃甲醇排放到大气中后，最终可氧化为甲醛，根据大气化学理论，醛类物质也是 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的重要前体物，经过汽车制造厂的努力，单车甲醛排放降低到控制前的 $1/50\sim 1/100$ 左右，未燃甲醇排放降低到控制前的 $1/20$ 左右。因此甲醇车排放的甲醛和甲醇进行严格控制对改善环境空气质量具有重要作用。之前由于没有规范统一的排气中甲醇和甲醛测量方法，无法实现对替代燃料汽车排放非常规污染物的有效管理，本标准颁布实施后，填补了醇类燃料机动车非常规污染物排放的空白，进一步加强了对机动车污染物排放的管理，具有重要的环境效益。

9. 标准实施的可行性分析

9.1 排放控制技术可行性分析

甲醇燃料车排放的甲醇和甲醛排放，主要产生于未燃或者燃烧不完全的甲醇，在发动机开发过程中通过优化燃烧过程、改善冷起动过程，能够有效降低发动机排气中原始排放的甲醇和甲醛。三元催化器对未燃甲醇和甲醛排放都有良好的控制效果，通过调整改进催化剂的配方和贵金属用量，能够将排气中的甲醇和甲醛控制在限值内。除发动机、排气系统和燃油系统以外，甲醇燃料车整车其他零部件与汽油车相同，不会额外增加成本。

9.2 测试设备经济可行性分析

本标准制定的甲醇和甲醛测量方法基于国六标准，试验过程与轻型车或重型车常规污染物的排放测试同步进行，不需要进行额外的试验。

排气中甲醇和甲醛的采样需要使用采样泵和吸附管，单个采样泵的价格在 1.5 万元左右，采样管为一次使用消耗品，吸附甲醛用 DNPH 管单根价格低于 200 元（进口产品），吸附甲醇用硅胶管价格每根不超过 100 元。甲醛分析用 HPLC 设备价格在 30 万元左右，甲醇分析 GC-MS 设备在 100 万元左右，HPLC

和 GC-MS 属于通用化学分析设备，也是车内空气质量分析测试用的关键设备，目前国内各机动车新车检测机构和汽车制造厂都已经建设了车内空气质量检测分析实验室，已经拥有 HPLC 和 GC-MS 设备，因此在原来实验设备的基础上，只需要完善建立甲醇测试方法，不需要进行专门的设备投资。

参考文献：

- 1) 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）
- 2) GB 17691—2018 重型汽车污染物排放限值及测量方法（中国第六阶段）
- 3) US EPA 40CFR PART 86, 新生产和在用汽车以及发动机的排放控制（CONTROL OF EMISSIONS FROM NEW AND IN-USE HIGH-WAY VEHICLES AND ENGINES）；
- 4) US EPA 40CFR PART 1065, 发动机测试程序（ENGINE-TESTINGPROCEDURES）；
- 5) GB/T27630-2011 乘用车内空气质量评价指南
- 6) HJ/T400-2007 车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法
- 7) GBZ160.48-2007 工业场所中有毒物质的测定-醇类化合物
- 8) GBZ2.1-2019 工业场所有毒因素职业接触限值 第一部分化学有毒因素
- 9) ISO 16000-3 Determination of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds—Active Sampling Method.
- 10) USEPA TO-11A ; Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLA) [Active Sampling Methodology].
- 11) 《空气和废气监测分析方法》（第四版）中“2,4-DNPH 吸附管吸附高效液相色谱法”，中国环境科学出版社。
- 12) GBZ/T 160.48 工作场所空气有害物质测定 醇类化合物
- 13) GB/T 33308-2016 化妆品中游离甲醇的测定 气相色谱法
- 14) CNAS—GL002 能力验证结果的统计处理和能力评价指南