

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

组合聚醚中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等 消耗臭氧层物质的测定 顶空/气相色谱-质谱法

Determination of HCFC-22, CFC-11 and HCFC-141b ozone-depleting

substances in combined polyether polyols—Headspace/gas

chromatography-mass spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生 态 环 境 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 试剂和材料.....	1
4 仪器和设备.....	1
5 样品.....	2
6 分析步骤.....	2
7 结果计算与表示.....	5
8 精密度和准确度.....	6
9 质量保证和质量控制.....	6
10 废物处理.....	7
11 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录） 目标组分标准溶液色谱图	8
附录 B（资料性附录） 目标组分定量和定性离子	9
附录 C（资料性附录） 方法精密度和准确度	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范组合聚醚中HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定组合聚醚中HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的顶空/气相色谱-质谱法。

本标准的附录A、附录B和附录C均为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站。

本标准验证单位：国家环境分析测试中心、浙江省环境监测中心、山东省环境监测中心、广东省环境监测中心、重庆市生态环境监测中心和中国环境监测总站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

组合聚醚中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等 消耗臭氧层物质的测定 顶空/气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的标准品为易挥发的有毒化学品，溶液配制过程应在通风橱内进行；操作时应按照要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定组合聚醚中二氟一氯甲烷（HCFC-22）、一氟三氯甲烷（CFC-11）和一氟二氯乙烷（HCFC-141b）等消耗臭氧层物质的顶空/气相色谱-质谱法。

本标准适用于组合聚醚中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定。

当取样量为 1g 时，本标准测定的 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的方法检出限均为 0.2 $\mu\text{g/g}$ ，测定下限均为 0.8 $\mu\text{g/g}$ 。

2 方法原理

在一定温度条件下，顶空瓶内样品中的目标组分向液上空间挥发，产生一定的蒸汽压并达到气液两相平衡。取气相样品进入气相色谱分离后，经质谱检测器检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性，内标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

3.1 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

3.2 一氟三氯甲烷（CFC-11）标准溶液： $\rho(\text{CCl}_3\text{F})=200\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。或其他浓度的标准溶液临用现配稀释至合适浓度。

3.3 一氟二氯乙烷（HCFC-141b）标准溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F})=200\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。或其他浓度的标准溶液临用现配稀释至合适浓度。

3.4 二氟一氯甲烷（HCFC-22）标准溶液： $\rho(\text{CHClF}_2)=200\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。或其他浓度的标准溶液临用现配稀释至合适浓度。

3.5 内标标准溶液： $\rho(\text{CH}_2\text{BrCl})=2000\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。或其他浓度的标准溶液临用现配稀释至合适浓度。

3.6 4-溴氟苯（BFB）： $\rho=25\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。

3.7 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温；质谱部分具 70eV 电子轰击（EI）电离源，配 NIST 质谱图库，具有全扫描（SCAN）和选择离子（SIM）扫描、

手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

4.2 自动顶空进样器：加热温度控制范围在室温至 100 ℃ 可调，温度控制精度为±1℃。

4.3 色谱柱：多孔层开管毛细管柱，60 m×0.32 mm。固定相为键合硅胶，或其他等效毛细管柱。

4.4 分析天平：精度 0.0001g。

4.5 采样瓶：40 ml 棕色螺口玻璃瓶，具聚四氟乙烯（PTFE）内衬的硅橡胶垫，或其他同类采样瓶。

4.6 顶空进样瓶：玻璃顶空瓶（22 ml）、密封垫（聚四氟乙烯/硅橡胶材质）、密封盖（螺旋盖或一次性压盖），或与自动顶空进样器（4.2）配套的玻璃顶空瓶。

4.7 气密性注射器：2.5 ml、5ml。

4.8 玻璃比色管：10ml。

4.9 采样勺：长手柄金属材质。

4.10 一般实验室常用仪器和设备。

5 样品

5.1 样品采集和保存

同一类别或同一批次的组合聚醚中，至少随机采集 3 个样品，每个样品采样量一般不少于 10g。同时采集平行样用于留样。

样品采集时，用采样勺（4.9）从原始存储容器中采集组合聚醚。然后，将采样勺中的样品沿采样瓶（4.5）瓶壁缓慢导入瓶中直至充满。样品运抵实验室后应尽快分析。若不能立即分析，应在 4℃ 以下冷藏密封保存，保存期限不超过 10 d。

5.2 试样的制备

称取约 1 g 样品至比色管（4.8）中，用甲醇（3.1）稀释定容至标线。使用气密性注射器（4.7）吸取 5 ml 至顶空瓶（4.6）中，加入内标标准溶液（3.5）100 μl 后，待测。

注 1：若被测样品中目标组分的含量超出标准系列浓度范围，应将样品用甲醇稀释合适的比例后再测定。

5.3 空白试样的制备

用甲醇（3.1）代替样品，按照与试样制备（5.2）相同的步骤制备空白试样。

6 分析步骤

6.1 仪器参考条件

不同型号顶空进样器和气相色谱-质谱仪的最佳工作条件不同，可按照仪器使用说明进行操作。参考条件下测定目标组分标准溶液得到的总离子流色谱图参见附录 A 中的图 A。

6.1.1 顶空自动进样参考条件

加热平衡温度：60°C；加热平衡时间：10 min；进样体积：500 μl 。

6.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：240°C；载气：氦气（3.7）；进样模式：分流进样（分流比 10 : 1）；柱流量（恒流模式）：1.2 ml/min。程序升温：40°C 保持 2.0 min，以 10°C/min 升至 150°C，再以 5°C/min 升至 200°C，保持 10.0 min。

6.1.3 质谱参考条件

离子源：电子轰击（EI）源；离子源温度：230°C；离子化能量：70 eV；传输线温度：250°C；四极杆温度：150°C。扫描方式：全扫描（Scan）。扫描范围：45~180 amu。灯丝关闭时间：19.0 min。

6.2 校准

6.2.1 仪器性能检查

分析样品前应对气相色谱-质谱仪进行性能检查。取 1.0 μl 的 4-溴氟苯溶液（3.6），注入气相色谱进样口，经气相色谱-质谱仪分析，得到的 4-溴氟苯的关键离子丰度应满足表 1 中的要求，否则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源。

表1 4-溴氟苯关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 15%~40%	174	大于质量 95 的 50%
75	质量 95 的 30%~60%	175	质量 174 的 5%~9%
95	基峰，100% 相对丰度	176	质量 174 的 95%~101%
96	质量 95 的 5%~9%	177	质量 176 的 5%~9%
173	小于质量 174 的 2%		

6.2.2 校准曲线的绘制

分别移取一定量的目标组分标准溶液于一组 5 ml 容量瓶中，用甲醇（3.1）稀释定容至标线。配制成目标组分含量分别为 5 μg 、10 μg 、20 μg 、50 μg 、100 μg 的混合标准系列（参考浓度，见表 2）。然后，转移至顶空瓶（4.6）中，分别加入内标标准溶液（3.5）100 μl ，使内标物含量均为 200 μg 。按照仪器参考条件（6.1），由低含量到高含量依次测定，记录标准系列目标组分及内标的保留时间、定量离子的响应值。

表2 标准系列的配制

目标组分		标准系列 (μg)				
		5	10	20	50	100
标准溶液移取 体积 (μl)	CFC-11 (3.2)	25	50	100	250	500
	HCFC-141b (3.3)	25	50	100	250	500
	HCFC-22 (3.4)	25	50	100	250	500

6.2.2.1 平均相对响应因子的计算方法

校准系列中第 i 点某目标组分的相对响应因子 (RRF _{i}), 按照式 (1) 进行计算:

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{IS_i}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中: RRF _{i} ——校准系列中第 i 点某目标组分的相对响应因子;

A_i ——校准系列中第 i 点某目标组分定量离子的响应值;

A_{IS_i} ——校准系列中第 i 点内标物定量离子的响应值;

ρ_{IS} ——校准系列中内标的含量, μg;

ρ_i ——校准系列中第 i 点某目标组分的含量, μg。

某目标组分的平均相对响应因子 \overline{RRF} , 按照式 (2) 进行计算:

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中: \overline{RRF} ——某目标组分的平均相对响应因子;

RRF _{i} ——校准系列中第 i 点某目标组分的相对响应因子;

n ——校准系列点数。

6.2.2.2 校准曲线法

以目标组分含量与内标物含量的比值为横坐标, 以目标组分定量离子响应值与内标物定量离子响应值的比值为纵坐标, 绘制校准曲线。

6.3 试样测定

用气密性注射器 (4.7) 吸取试样 (5.2) 5.0 ml 于顶空瓶 (4.6) 中, 按照仪器参考条件 (6.1) 进行测定。如果样品中目标组分含量高于标准系列的最高点含量, 应将样品稀释后测定, 同时记录稀释倍数 D 。

6.4 空白试验

以甲醇（3.1）代替样品，按照与试样测定（6.3）相同的条件和步骤进行空白试样的测定。

7 结果计算与表示

7.1 定性分析

根据目标组分的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息与标准物质比较进行定性。

应多次分析校准溶液得到目标组分的保留时间均值，以平均保留时间±3倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标组分的保留时间应在其范围内。

目标组分的标准质谱图中相对丰度高于30%的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差要在±30%以内。

7.2 定性分析

目标组分经定性鉴别后，根据定量离子的响应值，用内标法计算。目标组分的定量离子和定性离子参见附录B中的表B。

7.2.1 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法计算时，样品中目标组分的质量浓度 C_x 按式（3）进行计算。

$$C_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times D \times 10}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times 5} \quad (3)$$

式中： C_x ——样品中某目标组分的质量浓度， $\mu\text{g/g}$ ；

A_x ——某目标组分定量离子的响应值；

A_{IS} ——内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——内标物的含量， μg ；

\overline{RRF} ——某目标组分的平均相对响应因子；

D ——样品的稀释倍数。

m ——样品的取样量， g ；

10——比色管中的定容体积， ml ；

5——顶空瓶中的液相体积， ml 。

7.2.2 校准曲线法

采用校准曲线法计算时，样品中目标组分的质量浓度 C_x 按式（4）进行计算。

$$C_x = \frac{\rho_x \times D \times 10}{m \times 5} \quad (4)$$

式中： C_x ——样品中某目标组分的质量浓度， $\mu\text{g/g}$ ；

ρ_x ——由校准曲线得到的某目标组分的含量， μg ；

D ——样品稀释倍数；

m ——样品的取样量， g 。

10——比色管中的定容体积， ml ；

5——顶空瓶中的液相体积， ml 。

7.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

8 精密度和准确度

8.1 精密度

6 个实验室分别对 3 个实际样品进行了 6 次平行测定。实验室内相对标准偏差为 0.7%~18.9%；实验室间相对标准偏差为 8.6%~20.2%；重复性限为 $2.5\sim 2.17\times 10^4 \mu\text{g/g}$ ；再现性限为 $5.3\sim 5.86\times 10^4 \mu\text{g/g}$ 。

方法精密度具体测试结果参见附录 C 中的表 C.1。

8.2 准确度

6 个实验室分别对 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 含量为 N.D. ~ $2.08\times 10^5 \mu\text{g/g}$ 的 3 个实际样品进行了加标回收测定，加标回收率均值为 87.8%~102%。

方法准确度具体测试结果参见附录 C 中的表 C.2。

9 质量保证和质量控制

9.1 仪器性能检查

每批样品分析之前或每 24 h 内，需进行仪器性能检查。得到的 4-溴氟苯（3.6）关键离子丰度必须全部符合表 1 中的要求。

9.2 空白试验

每 10 个样品或每批次（ ≤ 10 个/批）应至少做一个空白试样分析，必要时可每类样品做一个空白试样分析。空白试样中的目标组分含量不应超过方法检出限。

9.3 初始校准

采用 7.2.1 平均相对响应因子进行校准时，标准系列各点的相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应 $\leq 20\%$ ；采用 7.2.2 校准曲线法进行校准时，曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

9.4 连续校准

每 24 h 分析一次标准系列中间浓度点，进行校准确认。目标组分测定结果与标准值间的相对误差在 $\pm 20\%$ ，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

9.5 样品

每 10 个样品或每批次 (≤ 10 个/批) 应分析一个平行样和基体加标, 必要时可每类样品分析一个平行样和基体加标。平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$, 基体加标的回收率应控制在 60.0%~120% 之间。

10 废物处理

实验中产生的废液应集中收集, 并做好相应标识, 委托有资质的单位进行处理。

11 注意事项

11.1 当样品中存在 2 种或 2 种以上目标组分且含量差异较大时, 可针对不同组分分别选择合适的样品稀释倍数。

11.2 测定高含量样品后, 应分析一个或多个空白试样检查目标组分残留情况。

附录 A
(资料性附录)
目标组分标准溶液色谱图

图 A 给出了参考条件下测定目标组分标准溶液得到的总离子流色谱图。

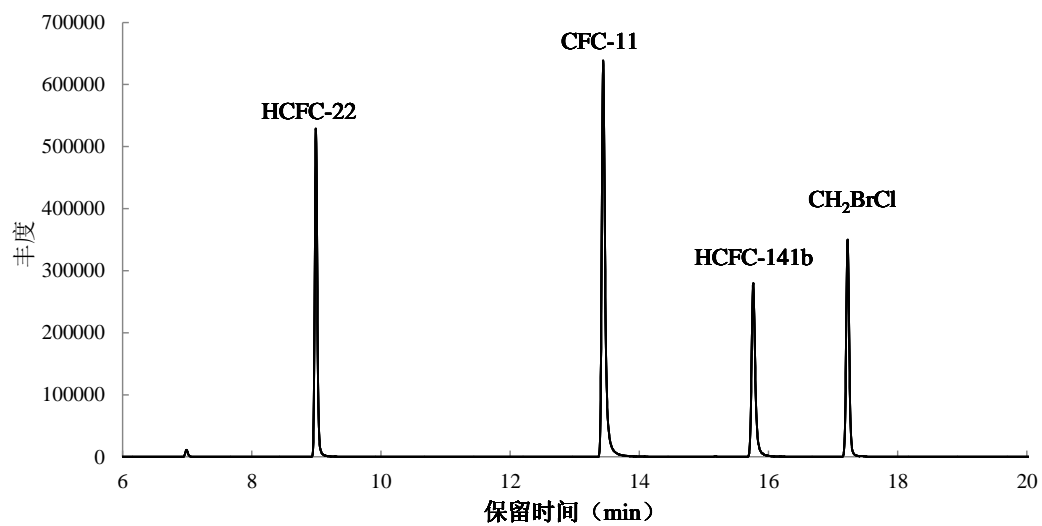


图 A 目标组分标准溶液的总离子流色谱图 ($\rho=50 \mu\text{g}$)

附录 B
(资料性附录)
目标组分定量和定性离子

表 B 给出了目标组分定量和定性的参考离子。

表 B 目标组分定量和定性离子

序号	目标组分	类型	定量离子	定性离子
1	HCFC-22	目标组分	51	67、69、50
2	CFC-11	目标组分	101	103、105、66
3	HCFC-141b	目标组分	81	83、61、101
4	CH ₂ BrCl	内标物	130	128、49、93

附录 C
(资料性附录)
方法精密度和准确度

6 个实验室测定的精密度和准确度数据汇总见表 C.1 和表 C.2。

表 C.1 方法精密度(实际样品)

目标组分	含量测定均值 /($\mu\text{g/g}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r /($\mu\text{g/g}$)	再现性限 R /($\mu\text{g/g}$)
HCFC-22	200	2.2~11.7	12.6	34.9	77.6
	17.3	1.2~14.5	20.2	3.5	10.3
	370	1.2~14.8	14.1	62.9	157
CFC-11	196	1.5~5.0	8.6	19.0	50.3
	17.3	1.6~8.9	10.0	2.5	5.3
	1.15×10^3	1.5~10.0	18.7	191	629
HCFC-141b	578	0.7~18.9	17.3	175	322
	82.3	2.0~4.4	8.9	7.0	21.5
	2.08×10^5	0.9~6.1	9.5	2.17×10^4	5.86×10^4

表 C.2 方法准确度(实际样品)

目标组分	原始含量 /($\mu\text{g/g}$)	加标含量 /($\mu\text{g/g}$)	加标回收率 \bar{P} (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
HCFC-22	N.D.	200	102	102 ± 23.6
	N.D.	17.3	87.8	87.8 ± 30.0
	N.D.	370	95.6	95.6 ± 23.4
CFC-11	N.D.	196	100	100 ± 14.2
	N.D.	17.3	88.5	88.5 ± 11.4
	1.15×10^3	1.55×10^3	91.9	91.9 ± 22.8
HCFC-141b	578	782	98.6	98.6 ± 31.6
	82.3	58.5	91.8	91.8 ± 24.8
	2.08×10^5	1.55×10^5	94.9	94.9 ± 26.2