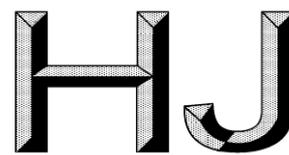


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-202□

工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测 技术指南

Technical guideline for monitoring ozone-depleting substances in
chemical products for industrial use

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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 监测准备.....	2
5 样品采集、保存与运输.....	3
6 试样制备与分析.....	4
7 质量保证和质量控制.....	4
8 结果表示.....	5
9 废物处理.....	5
10 注意事项.....	5
附录 A（资料性附录）我国消耗臭氧层物质清单及其主要用途.....	6
附录 B（资料性附录）工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测作业指导书制定规程.....	9

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》，履行《蒙特利尔破坏臭氧层物质管制议定书》，保护生态环境，保障人体健康，规范工业用化学产品中消耗臭氧层物质的监测，制定本标准。

本标准规定了工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测的准备，样品采集、保存与运输，样品分析，以及质量保证与质量控制等基本要求。

本标准的附录A和附录B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、中国环境科学研究院。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测技术指南

1 适用范围

本标准规定了工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测的准备，样品采集、保存与运输，样品分析，以及质量保证与质量控制等基本要求。

本标准适用于工业用化学产品中消耗臭氧层物质的监测，工业用化学产品中氢氟烃的监测可参照执行。

本标准不适用于工业用化学产品中消耗臭氧层物质纯度的测定。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6679 固体化工产品采样通则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6681 气体化工产品采样通则
- HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则
- HJ 630 环境监测质量管理技术导则
- HJ 1057 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
- HJ 1058 硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法
- HJ ×××× 工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的测定 气相色谱-质谱法
- HJ ×××× 气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法
- HJ ×××× 液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/气相色谱-质谱法
- RB/T 041 检验检测机构管理和技术能力评价 生态环境监测要求

3 术语和定义

3.1

消耗臭氧层物质 ozone depleting substances (ODS)

对臭氧层有破坏作用并列入《中国受控消耗臭氧层物质清单》的化学品，包括全氯氟烃 (CFCs)、哈龙 (Halon)、四氯化碳 (CTC)、甲基氯仿 (TCA)、含氢氯氟烃 (HCFCs)、

含氢溴氟烃（HBFCs）、溴氯甲烷（BCM）和甲基溴（MBr）等，根据我国《蒙特利尔破坏臭氧层物质管制议定书》（Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer，以下简称《蒙特利尔议定书》）履约进程，受控物质清单会不断扩大，目前受控物质见附录A。

3.2

工业用化学产品 chemical products for industrial use

本标准指工业生产中用于发泡剂、清洗剂、制冷剂、灭火剂、气雾剂、膨化剂、熏蒸剂等等的化学产品或原料。

4 监测准备

4.1 工业用化学产品和 ODS 调研

开展监测前，应根据要求充分调研开展监测的工业用化学产品使用ODS的相关情况，包括：

- a) 履行《蒙特利尔议定书》的管控要求，包括禁止生产和使用的要求、禁用时限等；
- b) 相关ODS项目的性质、生产条件和禁用前主要用途；
- c) 相关ODS禁用后替代和要求情况，现阶段替代情况等；
- d) 监测涉及的区域范围、行业类别、可能生产及使用企业的分布；
- e) 涉及行业内可能使用的含ODS工业用化学产品及其性质等。

4.2 监测方法选择、验证与确认

4.2.1 方法调研

开展工业用化学产品ODS监测工作，需要调研相关方法标准或分析方法研究情况，为选择与建立方法、开展监测做好技术准备。

4.2.2 方法选择

开展工业用化学产品ODS监测工作，按以下要求进行方法选择：

- a) 有方法标准的，按照方法标准执行；
- b) 无方法标准的，根据附录B建立作业指导书，按作业指导书执行；
- c) 本标准颁布后，有新方法标准颁布的，按新颁布的方法标准执行。

4.2.3 分析方法的验证和确认

按照选择的方法和相关监测要求，所使用的分析方法需经过以下验证或确认，并按 HJ 630 要求纳入监测质量管理体系，可用于样品测定：

- a) 有方法标准的，在初次使用前，应开展方法验证；
- b) 无方法标准的，按照附录B相关要求编制作业指导书，并按照RB/T 041的要求进行方法确认。

4.3 监测方案编制

监测方案按照监测任务要求，结合调研结果编制，包括但不限于以下内容：

- a) 监测目的，包括监测任务来源、目标；
- b) 组织形式，包括负责人、参加人员与备用人员安排；
- c) 监测工作相关信息，包括涉及的区域、行业、相关企业分布、相关ODS工业用化学产品的性质及其使用情况等；
- d) 监测范围、监测项目、样品采集、样品保存和运输要求；
- e) 分析测试准备和方法选择，包括方法标准的验证、无方法标准的作业指导书编制与方法确认等；
- f) 仪器、设备、试剂和材料；
- g) 样品接收，包括样品编码、交接和检查等；
- h) 质量控制措施；
- i) 结果表示、数据审核、监测报告编写及上报要求等。

5 样品采集、保存与运输

5.1 样品采集、保存与运输的一般要求

样品采集、保存与运输按照以下方法实施：

- a) 有方法标准的，样品采集、保存与运输按照方法标准相关规定执行；
- b) 本标准发布后，当有新颁布的方法标准涉及相关样品监测的采集、保存与运输时，按照新颁布的方法标准的相关要求执行；
- c) 无方法标准的，参照5.2~5.4要求建立作业指导书。

5.2 固体样品

采集前首先了解样品的实际情况，固体样品采集参照 GB/T 6678 和 GB/T 6679 的相关规定执行。

每一批号的产品，随机抽取3个包装单位进行样品采集；当包装单位少于10个时，可酌情抽取1~2个包装单位进行样品采集。每个包装单位采集2份样品，1份样品用于分析，1份样品作为留样保存。

采用现场分析方法的，在现场分析后，应采集1份样品带回实验室作为留样保存。

样品在现场不能分析时，应在常温、避光、密封条件下运输和保存，送实验室后宜尽快检测完毕。

5.3 液体样品

采集前首先了解样品的实际情况，液体样品采集参照 GB/T 6678 和 GB/T 6680 的相关规定执行。

样品储存在小包装瓶时，按生产批次抽取，同一批号抽取1瓶。采集的瓶装样品在常温、密封条件下运输和保存，在装卸运输过程中，严禁撞击拖拉、摔落和直接暴晒；应在阴凉干燥的地方存放，不得靠近热源，严禁日晒雨淋，送实验室后宜尽快检测完毕，剩余样品作为

留样保存。

样品储存在大型钢瓶或集装压力储罐时，同一批号大型钢瓶或集装压力储罐抽取1瓶(罐)采样。采样时，将取样导管与大型钢瓶或集装压力罐的阀门连接，使样品经导管缓慢沿壁导入玻璃采样瓶中，取样结束后，采样瓶上部留有一定空间并拧紧。每个大型钢瓶或集装压力储罐采集2份样品，1份样品用于分析，1份样品作为留样保存。样品在4℃下密封避光运输和保存，送实验室后宜尽快检测完毕。

注：取样导管为不锈钢或其他耐腐蚀弹性金属管或聚四氟乙烯塑料材质时，取样前应将取样导管置于110℃烘箱中烘烤1h，取样结束后应及时拆卸取样管并妥善保管。保持导管清洁干燥，防止杂物或污物进入。

5.4 气体样品

采集前首先了解样品的实际情况，气体样品采集参照 GB/T 6678 和 GB/T 6681 的相关规定执行。

样品储存在小包装瓶时，按生产批次抽取，同一批号抽取1瓶；在常温、密封条件下运输和保存，在装卸运输过程中，严禁撞击拖拉、摔落和直接暴晒，应在阴凉干燥的地方存放，不得靠近热源，严禁日晒雨淋，送实验室后宜尽快检测完毕，剩余样品作为留样保存。

样品储存在大型钢瓶或集装压力储罐时，同一批号大型钢瓶或集装压力储罐抽取1瓶(罐)取样。采样时，将取样导管与大型钢瓶或集装压力储罐的阀门连接，使样品经导管缓慢导入气袋，取样结束后拧紧气袋。采集2份平行样品，1份样品用于分析，1份样品作为留样保存。样品在常温下避光运输和保存，并存放在阴凉干燥的地方，送实验室后宜尽快检测完毕。

注 1：取样导管为不锈钢或其他耐腐蚀弹性金属管或聚四氟乙烯塑料材质时，取样前应将取样导管置于110℃烘箱中烘烤1h，取样结束后应及时拆卸取样管并妥善保管。保持导管清洁干燥，防止杂物或污物进入。

注 2：气袋一般为氟聚合物薄膜或铝塑复合膜材质，带微量注射器取样阀，取样阀同时具备开启和关闭气袋功能，可连接导管。

注 3：使用气袋采样前，应检查并确定气袋密封性良好；用氮气清洗3次，抽真空后备用；采样时，先用样品气清洗气袋3次，再采集样品。

6 试样制备与分析

按照所依据的方法标准或建立的作业指导书要求，制备试样，调整好仪器设备条件，绘制校准曲线，在样品有效保存期限内，完成样品分析。

7 质量保证和质量控制

7.1 监测仪器和设备应按有关规定定期检定/校准和维护。

7.2 监测人员应经过培训并考试合格；其他技术人员按照 HJ 630 要求，只能在经过培训且

考试合格人员指导下开展工作，监测质量由指导者负责。

7.3 适用于已发布方法标准的项目，质量控制指标按方法标准执行。

7.4 无方法标准的，按照所建立作业指导书规定的质量控制指标执行。

7.5 作业指导书应按相关程序经方法确认，并按 HJ 630 要求纳入质量管理体系。

8 结果表示

8.1 定性方法结果表示

用“检出”或“未检出”表示。

8.2 定量方法结果表示

按照所依据的方法标准或作业指导书中的结果计算公式，计算工业用化学产品中目标化合物的含量（质量分数或体积分数），结果按照“成分含××、××、……”表示；未检出时用“未检出”表示，并附方法检出限。

9 废物处理

废物处理按照方法标准或作业指导书的要求执行。

10 注意事项

10.1 采样时，须在被抽测单位配合下，同时在熟悉产品特性、有安全操作相关知识的专业人员帮助下进行，按照 GB/T 3723 要求确定安全采样措施。

10.2 样品采集和分析中，避免采样工具、玻璃器皿和分析仪器的残留或污染。

10.3 在质量控制符合要求的情况下，出现单一组分质量分数（体积分数）或多组分质量分数（体积分数）之和大于 100%的情况，其不代表监测分析错误，为监测分析方法允许误差范围内的合格结果。

附录 A
(资料性附录)

我国消耗臭氧层物质清单及其主要用途

表 A.1 我国消耗臭氧层物质清单及其主要用途

类别	物 质			主要用途	控制要求
	代 码	化学式	化学名称		
第一类全氯氟烃 (又称氟化碳)	CFC-11	CFCl ₃	三氯一氟甲烷	制冷剂、发泡剂、清洗剂等	自 2010 年 1 月 1 日起，除特殊用途外，全面禁止生产和使用。
	CFC-12	CF ₂ Cl ₂	二氯二氟甲烷		
	CFC-113	C ₂ F ₃ Cl ₃	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷		
	CFC-114	C ₂ F ₄ Cl ₂	1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷		
	CFC-115	C ₂ F ₅ Cl	一氯五氟乙烷		
	CFC-13	CF ₃ Cl	一氯三氟甲烷		
	CFC-111	C ₂ FCl ₅	五氟一氟乙烷		
	CFC-112	C ₂ F ₂ Cl ₄	四氯二氟乙烷		
	CFC-211	C ₃ FCl ₇	七氯一氟丙烷		
	CFC-212	C ₃ F ₂ Cl ₆	六氯二氟丙烷		
	CFC-213	C ₃ F ₃ Cl ₅	五氯三氟丙烷		
	CFC-214	C ₃ F ₄ Cl ₄	四氯四氟丙烷		
	CFC-215	C ₃ F ₅ Cl ₃	三氯五氟丙烷		
	CFC-216	C ₃ F ₆ Cl ₂	二氯六氟丙烷		
CFC-217	C ₃ F ₇ Cl	一氯七氟丙烷			
第二类哈龙	哈龙-1211	CF ₂ BrCl	一溴一氯二氟甲烷	灭火剂	自 2010 年 1 月 1 日起，除特殊用途外，全面禁止生产和使用。
	哈龙-1301	CF ₃ Br	一溴三氟甲烷		
	哈龙-2402	C ₂ F ₄ Br ₂	二溴四氟乙烷		
第三类四氯化碳		CCl ₄	四氯化碳	加工助剂、清洗剂和试剂等	自 2010 年 1 月 1 日起，除特殊用途外，全面禁止生产和使用。
第四类甲基氯仿		C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1,1-三氯乙烷(非 1,1,2-三氯乙烷)又称甲基氯仿	清洗剂、溶剂	自 2010 年 1 月 1 日起，除特殊用途外，全面禁止生产和使用。
第五类含氢氯氟烃	HCFC-21	CH ₂ FCl	二氯一氟甲烷	制冷剂、发泡剂、灭火剂、清洗剂、气雾剂等	2013 年生产和使用分别冻结在 2009 和 2010 年两年平均水平，2015 年在冻结水平上削减 10%，2020 年削减 35%，2025 年削减 67.5%，2030 年实现除维修和特殊用途以外的完全淘汰。
	HCFC-22	CHF ₂ Cl	一氯二氟甲烷		
	HCFC-31	CH ₂ FCl	一氯一氟甲烷		
	HCFC-121	C ₂ HFCl ₄	四氯一氟乙烷		
	HCFC-122	C ₂ HF ₂ Cl ₃	三氯二氟乙烷		
	HCFC-123	C ₂ HF ₃ Cl ₂	二氯三氟乙烷		

续表

类别	物 质			主要用途	控制要求
	代 码	化学式	化学名称		
第五类含氢氯氟烃	HCFC-123	CHCl ₂ CF ₃	1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷	制冷剂、发泡剂、灭火剂、清洗剂、气雾剂等	2013年生产和使用分别冻结在2009和2010年两年平均水平，2015年在冻结水平上削减10%，2020年削减35%，2025年实现除维修和特殊用途以外的完全淘汰。
	HCFC-124	C ₂ HF ₄ Cl	一氯四氟乙烷		
	HCFC-124	CHFClCF ₃	1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷		
	HCFC-131	C ₂ H ₂ FCl ₃	三氯一氟乙烷		
	HCFC-132	C ₂ H ₂ F ₂ Cl ₂	二氯二氟乙烷		
	HCFC-133	C ₂ H ₂ F ₃ Cl	一氯三氟乙烷		
	HCFC-141	C ₂ H ₃ FCl ₂	二氯一氟乙烷		
	HCFC-141b	CH ₃ CFCl ₂	1,1-二氯-1-氟乙烷		
	HCFC-142	C ₂ H ₃ F ₂ Cl	一氯二氟乙烷		
	HCFC-142b	CH ₃ CF ₂ Cl	1-氯-1,1-二氟乙烷		
	HCFC-151	C ₂ H ₄ FCl	一氯一氟乙烷		
	HCFC-221	C ₃ HFCl ₆	六氯一氟丙烷		
	HCFC-222	C ₃ HF ₂ Cl ₅	五氯二氟丙烷		
	HCFC-223	C ₃ HF ₃ Cl ₄	四氯三氟丙烷		
	HCFC-224	C ₃ HF ₄ Cl ₃	三氯四氟丙烷		
	HCFC-225	C ₃ HF ₅ Cl ₂	二氯五氟丙烷		
	HCFC-225ca	CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷		
	HCFC-225cb	CF ₂ ClCF ₂ CHClF	1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷		
	HCFC-226	C ₃ HF ₆ Cl	一氯六氟丙烷		
	HCFC-231	C ₃ H ₂ FCl ₅	五氯一氟丙烷		
	HCFC-232	C ₃ H ₂ F ₂ Cl ₄	四氯二氟丙烷		
	HCFC-233	C ₃ H ₂ F ₃ Cl ₃	三氯三氟丙烷		
	HCFC-234	C ₃ H ₂ F ₄ Cl ₂	二氯四氟丙烷		
	HCFC-235	C ₃ H ₂ F ₅ Cl	一氯五氟丙烷		
	HCFC-241	C ₃ H ₃ FCl ₄	四氯一氟丙烷		
	HCFC-242	C ₃ H ₃ F ₂ Cl ₃	三氯二氟丙烷		
	HCFC-243	C ₃ H ₃ F ₃ Cl ₂	二氯三氟丙烷		
	HCFC-244	C ₃ H ₃ F ₄ Cl	一氯四氟丙烷		
	HCFC-251	C ₃ H ₄ FCl ₃	三氯一氟丙烷		
	HCFC-252	C ₃ H ₄ F ₂ Cl ₂	二氯二氟丙烷		
HCFC-253	C ₃ H ₄ F ₃ Cl	一氯三氟丙烷			
HCFC-261	C ₃ H ₅ FCl ₂	二氯一氟丙烷			
HCFC-262	C ₃ H ₅ F ₂ Cl	一氯二氟丙烷			
HCFC-271	C ₃ H ₆ FCl	一氯一氟丙烷			

续表

类别	物 质			主要用途	控制要求
	代 码	化学式	化学名称		
第六类含氢溴氟烃		CHFB ₂	二溴一氟甲烷	部分化合物用于医药、农药、杀菌剂、水处理剂等合成的中间体等。部分化合物国内无生产。	禁止生产和使用。
		CHF ₂ Br	一溴二氟甲烷		
		CH ₂ FBr	一溴一氟甲烷		
		C ₂ HFBr ₄	四溴一氟乙烷		
		C ₂ HF ₂ Br ₃	三溴二氟乙烷		
		C ₂ HF ₃ Br ₂	二溴三氟乙烷		
		C ₂ HF ₄ Br	一溴四氟乙烷		
		C ₂ H ₂ FBr ₃	三溴一氟乙烷		
		C ₂ H ₂ F ₂ Br ₂	二溴二氟乙烷		
		C ₂ H ₂ F ₃ Br	一溴三氟乙烷		
		C ₂ H ₃ FBr ₂	二溴一氟乙烷		
		C ₂ H ₃ F ₂ Br	一溴二氟乙烷		
		C ₂ H ₄ FBr	一溴一氟乙烷		
		C ₃ HFBr ₆	六溴一氟丙烷		
		C ₃ HF ₂ Br ₅	五溴二氟丙烷		
		C ₃ HF ₃ Br ₄	四溴三氟丙烷		
		C ₃ HF ₄ Br ₃	三溴四氟丙烷		
		C ₃ HF ₅ Br ₂	二溴五氟丙烷		
		C ₃ HF ₆ Br	一溴六氟丙烷		
		C ₃ H ₂ FBr ₅	五溴一氟丙烷		
		C ₃ H ₂ F ₂ Br ₄	四溴二氟丙烷		
		C ₃ H ₂ F ₃ Br ₃	三溴三氟丙烷		
		C ₃ H ₂ F ₄ Br ₂	二溴四氟丙烷		
		C ₃ H ₂ F ₅ Br	一溴五氟丙烷		
		C ₃ H ₃ FBr ₄	四溴一氟丙烷		
		C ₃ H ₃ F ₂ Br ₃	三溴二氟丙烷		
		C ₃ H ₃ F ₃ Br ₂	二溴三氟丙烷		
		C ₃ H ₃ F ₄ Br	一溴四氟丙烷		
	C ₃ H ₄ FBr ₃	三溴一氟丙烷			
	C ₃ H ₄ F ₂ Br ₂	二溴二氟丙烷			
	C ₃ H ₄ F ₃ Br	一溴三氟丙烷			
	C ₃ H ₅ FBr ₂	二溴一氟丙烷			
	C ₃ H ₅ F ₂ Br	一溴二氟丙烷			
	C ₃ H ₆ FBr	一溴一氟丙烷			
第七类溴氯甲烷		CH ₂ BrCl	溴氯甲烷	小型灭火剂、矿物浮选剂和涂料渗透剂	禁止生产和使用。
第八类甲基溴		CH ₃ Br	一溴甲烷	杀虫剂、土壤熏蒸剂等	2015年前实现除特殊用途外所有甲基溴的生产和使用淘汰。

附录 B
(资料性附录)

工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测作业指导书制定规程

B.1 适用范围

适用于无方法标准的工业用化学产品中 ODS 监测作业指导书(以下简称“作业指导书”)的制定。

鉴于《蒙特利尔议定书》已将 18 种氢氟烃纳入管控,其理化性质与 ODS 比较相似,无方法标准的工业用化学产品中氢氟烃监测作业指导书的制定,可参照执行。

B.2 制定依据

- GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6679 固体化工产品采样通则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6681 气体化工产品采样通则
- HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则
- HJ 565 环境保护标准编制出版技术指南
- HJ 630 环境监测质量管理技术导则
- HJ 1057 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
- HJ 1058 硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法
- HJ ×××× 工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的测定 气相色谱-质谱法
- HJ ×××× 气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法
- HJ ×××× 液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/气相色谱-质谱法
- RB/T 041 检验检测机构管理和技术能力评价 生态环境监测要求

B.3 作业指导书主要内容

作业指导书一般应包含适用范围、规范性引用文件、方法原理、术语和定义、干扰及消除、试剂和材料、仪器和设备、样品采集保存与运输、试样的制备、样品分析、结果的计算与表示、质量保证与质量控制、废物处理、注意事项等内容,必要时,可增加附录。

B. 4 作业指导书编制

B. 4.1 编制原则

按照完整的监测过程，提出具体的监测步骤和要求。

B. 4.2 适用范围

明确监测对象、目标物名称及方法的检出限和测定下限。用浓度为预期方法检出限 2~5 倍的样品或空白试样加标样品，按照分析方法的全过程进行 7 次平行测定，按照 HJ 168 规定计算得出方法检出限。

B. 4.3 规范性引用文件

列出作业指导书中所引用的标准文件。

B. 4.4 方法原理

根据建立的方法明确方法原理。如，采用气相色谱-质谱方法，可参考选择以下的方法原理：

- a) 气相色谱-质谱方法原理：在一定的温度条件下，样品中的目标化合物经气相色谱分离，质谱检测器检测。通过与标准物质保留时间和质谱图相比较进行定性，内标法定量。
- b) 顶空/气相色谱-质谱方法原理：在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中的目标化合物向液上空间挥发，产生一定的蒸气压并达到气液两相动态平衡。试样中的目标化合物经气相色谱分离，质谱检测器检测。通过与标准物质保留时间和质谱图相比较进行定性，内标法定量。

B. 4.5 干扰及消除

进行常量监测时，一般干扰较少，可不列干扰及消除内容。

存在干扰且需要消除干扰时，应明确干扰组分及限量，说明消除干扰的方法。

B. 4.6 试剂和材料

B. 4.6.1 一般包括方法中使用的水、试剂、标准物质、气体、耗材等，水、试剂、标准物质和气体等应给出纯度要求，标准使用液非临用现配的，应明确保存方式和使用期限。

B. 4.6.2 如采用气相色谱-质谱法，内标法定量，应给出内标物。内标物的选取可参考已发布的 ODS 相关方法标准。

B. 4.7 仪器和设备

B. 4.7.1 主要仪器设备

明确建立方法采用的主要仪器设备和基本要求，包括主要仪器设备和重要配件或附件等。

如使用气相色谱-质谱仪方法，主要仪器设备和基本要求包括气相色谱-质谱仪（具有电子轰击（EI）离子源）和所需的进样设备；重要配件包括所使用的色谱柱类型等，可参考选择的色谱柱：（1）弱极性色谱柱：固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷，60 m×320 μm×1 μm；

（2）多孔层开管毛细管柱：60 m×320 μm，固定相为键合硅胶；（3）中等极性色谱柱：固定相为（6% 氰丙基-苯基）甲基聚硅氧烷，60 m×320 μm×1 μm；（4）极性色谱柱：固定相为 100% 聚乙二醇，60 m×320 μm×1 μm；（5）其他适合的毛细管色谱柱等。

B.4.7.2 其他设备或工具

包括不同状态样品的试样制备所需常用工具及其他辅助设备。如：气体稀释装置、气袋、连接管、减压阀、取样导管、美工刀、取样勺及一般实验室常用设备或工具。

B.4.8 样品采集、保存与运输

根据实际情况，参照本标准正文 5.2~5.4 要求编写。

B.4.9 试样的制备

B.4.9.1 一般要求

根据样品实际情况，按照 B.4.9.2~B.4.9.4 要求，选择和确定制样方式，根据样品可能的浓度范围确定稀释倍数。

B.4.9.2 固体试样

参考 HJ 1058，根据实际样品和方法研究的情况，明确以下内容：

- a) 选择取样工具。如：美工刀或其他工具。
- b) 获取样品的形状，体积或重量。如：正方形，1 cm³ 或 1 g 等。
- c) 注意事项。如：一般宜尽量选择采集样品前未与环境空气接触的部分，并尽快放入样品瓶中。
- d) 需称重的，明确采用的称量方法。如减量法等。
- e) 采用气相色谱-质谱内标法定量的，明确内标加入量和方法。如：取 100 μl 样品经密封垫注入顶空瓶中，再将 10 μl 内标溶液经密封垫加入顶空瓶中。

B.4.9.3 液体试样

参考 HJ 1057、HJ ×××× 和 HJ ××××，根据实际样品和方法研究的情况，明确以下内容：

- a) 称量方法和称样量。如：采用减量法称量样品约 1 g，准确至 0.0001 g 或 0.001 g。
- b) 预添加和添加的溶剂、用量，及加入溶剂方式等。如：取一定量样品至预装一定体积溶剂的容量瓶中，用溶剂定容至标线。根据样品含量，逐级稀释至适当浓度后，取一定量体积移入顶空瓶或液体进样瓶，并加入内标，待测。
- c) 如有其他制样步骤，应明确说明。
- d) 必要时，增加取样过程的注意事项。如：宜尽量避免或减少样品在空气中暴露等。

B. 4. 9. 4 气体试样

参考 HJ ××××, 根据实际样品和方法研究的情况, 明确制样要求。以下以采用气相色谱-质谱法为例进行说明:

- a) 小钢瓶保存的样品: 通过减压阀、连接管, 将小钢瓶内气体缓慢抽入已清洗并抽至真空的气袋。使用气密性注射器从气袋中移取一定体积样品, 经密封垫注入顶空瓶中, 加入内标气, 待测。
- b) 采集到气袋的样品: 使用气密性注射器从气袋中移取一定体积的样品, 经密封垫注入顶空瓶中, 加入内标气, 待测。
- c) 对有稀释过程制样, 应注意影响因素, 必要时, 以制样要求或制样注意事项的形式说明。

B. 4. 9. 5 空白试样的制备

根据不同监测对象, 按照与试样制备相同的步骤制备空白试样。

B. 4. 10 样品分析

B. 4. 10. 1 主要内容

根据所使用的分析方法, 具体描述分析步骤, 包括仪器参数、校准曲线绘制、试样与空白测定等。

B. 4. 10. 2 条件选择与优化

分析方法可参考与目标化合物分子结构类似的化合物测定的方法标准或相关方法研究文献, 使用获得的 ODS 标准溶液或纯品, 进行分析手段和分析方法的条件优化。

如采用气相色谱-质谱法, 条件选择与方法优化的主要步骤如下:

(1) 色谱柱选取

- a) 首先宜选用弱极性的色谱柱进行初步分析, 根据 NIST 谱库对检出峰进行初步检索定性, 判断目标化合物分离是否符合要求;
- b) 在色谱峰对称性不好或色谱峰重叠无法分开时, 换用多孔层开管毛细管柱、中等极性或极性的色谱柱, 至分离效果符合要求;
- c) 由于目标化合物的沸点一般较低且性质相似, 选用膜厚较厚、柱长较长的色谱柱分离效果更好。

(2) 前处理方式选择

根据试样状态及预估的浓度水平选择直接顶空测定、甲醇或其他溶剂稀释后直接测定或顶空测定、水溶或稀释加水后顶空测定、气体稀释后测定等方式。

(3) 其他分析条件优化

根据色谱峰的分离效果确定选用的最佳色谱柱和前处理方式, 并在此基础上, 进行前处理、色谱和质谱的条件优化, 包括: 样品前处理条件、内标选取、进样量、进样口温度、进样分流比、升温程序、扫描方式等。

B. 4. 11 结果计算与表示

按照本标准正文“8 结果表示”的要求，明确结果的定性或定量方式与表示方法。定量方法应有明确的计算公式和相关符号解释说明。

如采用气相色谱-质谱方法，以样品中目标化合物的保留时间（*RT*）、特征离子丰度比与标准系列中目标化合物比较来定性，采用平均相对响应因子或校准曲线法进行定量计算。

B. 4. 12 质量保证和质量控制

B. 4. 12. 1 一般要求

按照现行标准的质控要求给出主要的控制指标，以下以气相色谱-质谱法为例，参考 HJ 1057、HJ 1058、HJ ××××、HJ ××××及 HJ ××××的控制要求，确定了空白试验、校准曲线、平行样等指标的要求。由于部分 ODS 工业用化学产品为纯品，定量分析不适宜做基体加标，但对于 ODS 含量较低的样品，则应增加基体加标要求。

B. 4. 12. 2 空白试验

每 10 个样品或每批次样品（≤10 个/批）应至少分析 1 个空白试样，空白试样中目标化合物含量原则上不应超过方法检出限。

B. 4. 12. 3 校准

标准系列至少需要 5 个浓度水平（不含零浓度点）。采用平均相对响应因子法校准时，标准系列各点目标化合物的相对响应因子（*RRF*）的相对标准偏差（*RSD*）原则上应≤20%；采用校准曲线法校准时，曲线的相关系数原则上应≥0.995。

连续分析时，每 24 h 分析 1 次标准系列中间浓度点，其测定结果与标准值间的相对误差应在±20%以内。否则，须重新绘制校准曲线。

B. 4. 12. 4 平行样

每 10 个样品或每批次样品（≤10 个/批）应分析 1 个平行样。平行样测定结果的相对偏差原则上应≤20%。

B. 4. 12. 5 加标样

对于微量或痕量样品，应进行基体加标实验。一般每 10 个样品或每批次样品（≤10 个/批）应分析 1 个加标样。加标回收率原则上应控制在 60%~130%。

B. 4. 13 精密度和正确度

B. 4. 13. 1 精密度

应当有高、中、低 3 个含量水平的实际样品（或实际加标样品）进行 6 次平行测定的实验室内相对标准偏差结果。

B. 4. 13. 2 正确度

应当有高、中、低 3 个含量水平的实际样品进行基体加标 6 次平行测定的实验室内加标回收率结果。

B. 4. 14 废物处理

实验中产生的废液和废物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

B. 4. 15 注意事项

根据方法建立的实验，应明确下述内容：

- a) 采样安全要求和注意事项的内容；
 - b) 如果使用的试剂、标准品等有毒有害，应有警告的内容；
 - c) 样品采集和分析过程中器具残留或污染问题的注意提示；
 - d) 明确方法不是纯度实验的方法，对定量分析方法，应有“在质量控制符合要求的情况下，对出现单一组分质量分数（体积分数）或多组分质量分数（体积分数）之和大于 100%情况，其不代表监测分析错误，为监测分析方法的允许误差范围内的合格结果，结果按照‘成分含××、××、……’表示”的表述；
 - e) 其他必要的注意内容。
-