

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1057-2019

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 ozone-depleting substances including HCFC-22,

CFC-11 and HCFC-141b in pre-blended polyether

polyols—Headspace/gas chromatography-mass spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-31 发布

2019-10-31 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 术语和定义.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	7
11 废物处理.....	7
12 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录） 参考色谱图.....	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、山东省生态环境监测中心、广东省环境监测中心和重庆市生态环境监测中心。

本标准生态环境部2019年10月31日批准。

本标准自2019年10月31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：本方法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 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的方法检出限均为 0.2 μg/g，测定下限均为 0.8 μg/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动态平衡。气相中的目标组分经气相色谱分离，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。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

组合聚醚 pre-blended polyether polyols

混合物，由单体聚醚、发泡剂、交联剂、催化剂、匀泡剂等多种组分混合而成。生产硬质聚氨酯泡沫的双组分原料之一，俗称白料。

3.2

消耗臭氧层物质 ozone-depleting substances

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。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为不含目标组分的二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

4.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

4.2 一氟三氯甲烷（CFC-11）标准溶液： ρ （CFCl₃）=200 mg/L，溶剂为甲醇，市售有证

标准溶液。

4.3 一氟二氯乙烷 (HCFC-141b) 标准溶液: $\rho(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) = 200 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇, 市售有证标准溶液。

4.4 二氟一氯甲烷 (HCFC-22) 标准溶液: $\rho(\text{CHF}_2\text{Cl}) = 200 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇, 市售有证标准溶液。

4.5 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。

4.6 4-溴氟苯 (BFB): $\rho = 25 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇, 市售有证标准溶液。

4.7 载气: 氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪: 色谱部分具有分流/不分流进样口, 可程序升温; 质谱部分具有 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。

5.2 顶空进样器: 加热温度控制范围在室温至 120 °C 可调, 温度控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

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

5.4 分析天平: 感量 0.0001 g。

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

5.6 顶空进样瓶: 玻璃顶空瓶 (20 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), 或与顶空进样器 (5.2) 配套的玻璃顶空瓶。

5.7 气密性注射器: 5 ml。

5.8 玻璃比色管: 10 ml。

5.9 采样勺: 长手柄金属材质。

5.10 微量注射器: 2 μl ~500 μl 。

5.11 容量瓶: A 级, 10 ml。

5.12 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

每一批号的组合聚醚随机抽取 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 份用于实验室分析, 1 份作为留样保存。

样品采集时, 用采样勺 (5.9) 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 (5.5) 瓶壁缓慢导入瓶中, 直至充满不留空间。取样时应尽量避免或减少样品在空气中暴露。

样品在常温避光密封条件下运输和保存, 保存期限不超过 10 d。

6.2 试样的制备

称取约 1 g (精确到 0.0001 g) 样品至玻璃比色管 (5.8) 中, 用甲醇 (4.1) 定容至 10 ml 标线, 摇匀。使用气密性注射器 (5.7) 吸取 5.0 ml 至顶空进样瓶 (5.6) 中, 加入内标标准溶液 (4.5) 100 μ l 后, 待测。

6.3 空白试样的制备

用甲醇 (4.1) 代替样品, 按照与试样制备 (6.2) 相同的步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 顶空进样参考条件

取样针方式: 加热平衡温度: 60°C; 加热平衡时间: 10 min; 取样针温度: 70°C; 进样体积: 500 μ l。

定量环方式: 加热平衡温度: 60°C; 加热平衡时间: 10 min; 传输线温度: 100°C; 定量环温度: 110°C; 进样体积: 500 μ l。

7.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度: 240°C; 载气: 氦气 (4.7); 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。

7.1.3 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 amu ~180 amu。灯丝关闭时间: 19.0 min。

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。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

用微量注射器 (5.10) 移取 1.0 μ l 的 4-溴氟苯溶液 (4.6), 通过气相色谱进样口直接进样, 或将 20 μ l 的 4-溴氟苯溶液 (4.6) 加入到 5.0 ml 水中, 通过顶空进样器 (5.2) 进样, 经质谱仪分析, 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%	-	-

7.2.2 校准曲线的绘制

用微量注射器(5.10)分别移取一定量的目标组分标准溶液(4.2~4.4)于一组容量瓶(5.11)中,用甲醇(4.1)定容至标线,摇匀。使用气密性注射器(5.7)分别吸取 5.0 ml 至顶空进样瓶(5.6)中,然后加入内标标准溶液(4.5) 100 μ l,配制成目标组分含量分别为 5.00 μ g、10.0 μ g、20.0 μ g、50.0 μ g、100 μ g,内标物含量为 200 μ g 的混合标准系列(参考浓度)。按照仪器参考条件(7.1),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。

7.2.3 平均相对响应因子的计算方法

标准系列中第 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 ——标准系列中第 i 点某目标组分的相对响应因子;

A_i ——标准系列中第 i 点某目标组分定量离子的响应值;

A_{IS_i} ——标准系列中第 i 点内标物定量离子的响应值;

ρ_{IS} ——标准系列中内标物的含量, μ g;

ρ_i ——标准系列中第 i 点某目标组分的含量, μ g。

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 ——标准系列中第 i 点某目标组分的相对响应因子;

n ——标准系列点数。

7.2.4 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。

7.3 试样测定

试样(6.2)按照仪器参考条件(7.1)进行测定。如果试样中目标组分含量高于标准系列的最高点含量,应将试样适当稀释后测定,同时记录稀释倍数 D 。

7.4 空白试验

以甲醇(4.1)代替样品,按照与试样测定(7.3)相同的条件和步骤进行空白试样的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据样品中目标组分与标准系列中目标组分的保留时间和质谱图,对目标组分进行定性。

8.1.1 保留时间定性

样品分析前,建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。 t 为初始校准时各浓度级别目标组分的保留时间均值, S 为初始校准时各浓度级别目标组分保留时间的标准偏差。样品分析时,目标组分应在保留时间窗内出峰。

8.1.2 质谱离子信息定性

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 $\pm 30\%$ 以内。如果实际样品存在明显背景干扰,比较时应扣除背景影响。

8.2 定量分析

目标组分经定性鉴别后,采用平均相对响应因子或校准曲线法进行定量计算。目标组分的定量离子和定性离子参见附录B中的表B。

8.2.1 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。

$$C_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times D \times V_1}{A_{IS} \times RRF \times m \times V_2} \quad (3)$$

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 ；

V_1 ——比色管中的定容体积， ml ；

V_2 ——顶空瓶中的液相体积， ml 。

8.2.2 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。

$$C_x = \frac{\rho_x \times D \times V_1}{m \times V_2} \quad (4)$$

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 。

V_1 ——比色管中的定容体积， ml ；

V_2 ——顶空瓶中的液相体积， ml 。

8.3 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。

根据需要，测定结果也可按照质量百分含量的形式报出。

9 精密度和准确度

9.1 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%~19%；实验室间相对标准偏差为 8.6%~20%；重复性限为 $2.5 \mu\text{g/g} \sim 2.17 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ ；再现性限为 $5.3 \mu\text{g/g} \sim 5.86 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ 。

方法精密度具体测试结果参见附录 C 中的表 C.1。

9.2 准确度

6 个实验室分别对目标组分含量不同的 3 个实际样品的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。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每 10 个样品或每批次样品 (≤ 10 个/批) 应至少分析一个空白试样。空白试样中目标组分含量不应超过方法检出限。

10.2 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, 标准系列各点目标组分的相对响应因子 (RRF) 的相对标准偏差 (RSD) 应 $\leq 20\%$; 采用校准曲线法校准时, 曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。否则, 应查找原因, 重新绘制校准曲线。

连续分析时, 每 24 h 分析一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在 $\pm 20\%$ 。否则, 须重新绘制校准曲线。

10.3 平行样和基体加标样

每 10 个样品或每批次样品 (≤ 10 个/批) 应分析一个平行样和基体加标。平行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。

10.4 内标

样品中内标的保留时间与校准曲线中内标保留时间的偏差不应超过 20s, 定量离子峰面积变化应在 50%~200% 之间。

11 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。

12 注意事项

采集不同包装单位样品时, 注意清洗或更换采样勺。

附录 A
(资料性附录)
参考色谱图

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。

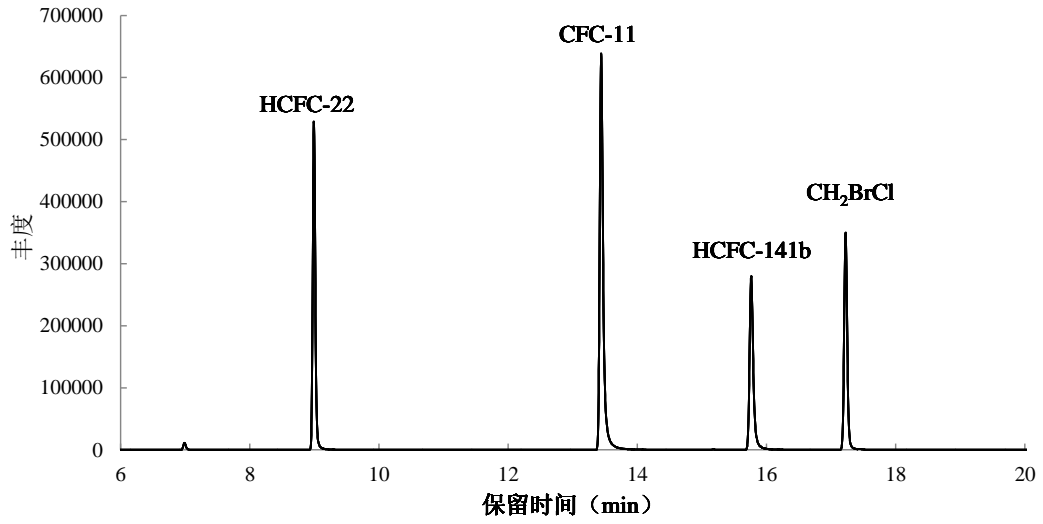


图 A 50 μg 目标组分标准溶液的总离子流色谱图

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	2.2~12	13	34.9	77.6
	17.3	1.2~15	20	3.5	10.3
	370	1.2~15	14	62.9	157
CFC-11	196	1.5~5.0	8.6	19.0	50.3
	17.3	1.6~8.9	10	2.5	5.3
	1.15×10^3	1.5~10	19	191	629
HCFC-141b	578	0.7~19	17	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 $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
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

注：N.D.表示未检出。