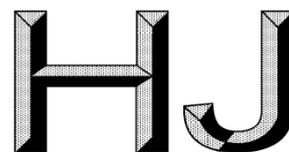


附件 8



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□-202□

---

环境空气和废气 三氟甲烷、四氟甲  
烷、六氟乙烷和六氟化硫的测定  
气相色谱-质谱法

**Ambient air and waste gas—Determination of trifluoromethane,  
tetrafluoromethane, hexafluoroethane and sulfur hexafluoride—Gas  
chromatography-mass spectrometry**

(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 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	2
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	5
8 结果计算与表示.....	7
9 准确度.....	8
10 质量保证和质量控制.....	8
11 废物处置.....	9
12 注意事项.....	10
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录） 采样流速对照表.....	12
附录 C（资料性附录） 气体浓缩仪参考条件.....	13
附录 D（资料性附录） 方法的准确度.....	14

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气和废气中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和无组织排放监控点空气中三氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的气相色谱-质谱方法。

本标准规定了测定固定污染源废气中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的气相色谱-质谱方法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B～附录D为资料性附录。

本标准为首次发布。

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。

本标准主要起草单位：江苏省南京环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、四川中测标物科技有限公司、中国测试技术研究院化学研究所、江苏省无锡环境监测中心、江苏省苏州环境监测中心和江苏康达检测技术股份有限公司。

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。

# 环境空气和废气 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的标准物质为易挥发的有毒有害化学品，应在通风条件下使用，操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源废气中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气、无组织排放监控点空气中三氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的测定；适用于固定污染源废气中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的测定。

环境空气和无组织排放监控点空气进样量为 400 ml（标准状态）时，目标化合物的方法检出限为  $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为  $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；固定污染源废气进样量为 1.0 ml（标准状态）时，目标化合物的方法检出限均为  $0.2 \text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限均为  $0.8 \text{mg}/\text{m}^3$ 。详见附录 A。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

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

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（试行）

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

## 3 方法原理

用气袋或内壁经惰性化处理的真空采样罐采集环境空气和无组织排放监控点空气样品，经浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，质谱检测器检测。通过与标准物质保留时间和质谱图比较定性，外标法定量。

用气袋采集固定污染源废气样品，直接取样品进入气相色谱分离，质谱检测器检测。通过与标准物质保留时间和质谱图比较定性，外标法定量。

## 4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

- 4.1 标准气 I：混合标准气，含三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫 4 种目标化合物，各组分摩尔分数为 1.00  $\mu\text{mol/mol}$ ，平衡气为氮气，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，保存 1 a。也可根据实际工作需要，使用其他浓度的有证标准气体，参考有证标准气体的相关说明保存。
- 4.2 标准气 II：混合标准气，含三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫 4 种目标化合物，各组分摩尔分数为 50.0  $\mu\text{mol/mol}$ ，平衡气为氮气，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，保存 1 a。也可根据实际工作需要，使用其他浓度的有证标准气体，参考有证标准气体的相关说明保存。
- 4.3 标准使用气 I：将采样罐（5.2）连接至气体稀释装置（5.10），用氮气（4.4）将标准气 I（4.1）稀释至 1.0  $\text{nmol/mol}$ ，可保存 30 d。
- 4.4 氮气：纯度  $\geq 99.999\%$ 。
- 4.5 氦气：纯度  $\geq 99.999\%$ 。
- 4.6 液氮。
- 4.7 钠石灰：医用，带失效指示性颜色，使用前研磨过筛（10 目~20 目，即 1.7 mm~0.83 mm），于干燥器中保存。
- 4.8 除  $\text{CO}_2$  小柱：在 SPE 空柱管或长约 25 cm 外径 1/4 英寸（6.35 mm）透明聚四氟乙烯管中填充钠石灰（4.7）约 2 g。SPE 空柱管两端用尺寸匹配的筛板封堵，聚四氟乙烯管两端用适量脱脂棉封堵。也可购买市售商品化小柱。
- 4.9 脱活毛细管空柱：内径 0.25 mm，长 1 m~2 m。
- 4.10 两通：玻璃或石英材质。

## 5 仪器和设备

- 5.1 真空气体采样箱：由进气管、真空箱、阀门和抽气泵等部分组成，样品经过的管路材质应不与被测组分发生反应，应符合 HJ 732 相关要求。
- 5.2 采样罐：不锈钢罐，惰性化内壁。容积  $\geq 1$  L，耐压值  $> 241$  kPa。不得吸附目标化合物或析出干扰物质。
- 5.3 气袋：薄膜气袋或铝塑复合膜气袋，容积  $\geq 1$  L，或根据需要选择合适的容积。气袋使用前应检查是否存在目标化合物的干扰。
- 5.4 流量控制器：与采样罐（5.2）配套使用。
- 5.5 气体流量计：准确度等级为 0.5 级，测量范围为 0.5  $\text{ml/min}$ ~10.0  $\text{ml/min}$  或 10  $\text{ml/min}$ ~200  $\text{ml/min}$ 。
- 5.6 气相色谱-质谱仪：气相色谱具有电子流量控制器，具分流/不分流进样口，柱温箱具程序升温功能；质谱具 70 eV 电子轰击电离源（EI），具有手动/自动调谐、谱库检索等功能。
- 5.7 色谱柱：硅胶键合多孔层壁涂毛细管柱，60 m（柱长） $\times$ 0.32 mm（内径） $\times$ 4  $\mu\text{m}$ （膜

厚)，或其它等效毛细管色谱柱。

5.8 气体浓缩仪：低温制冷，至少具有二级冷阱，具除水和自动定量取样及自动添加标准使用气功能，所有管路和管件的内壁均经过惰性化处理。

5.9 采样罐清洗装置：具有加温、加湿、加压清洗功能，能将采样罐（5.2）压力抽至真空（ $<10\text{ Pa}$ ）。

5.10 气体稀释装置：具有动态稀释或静态稀释功能，稀释倍数不低于 100 倍；管路均经惰性化处理，不得吸附目标化合物或析出干扰物质。

5.11 压力真空表：精确度等级不低于 2.5 级，测量范围在 $-0.1\text{ MPa}\sim 0.3\text{ MPa}$ 。

5.12 玻璃注射器：10 ml，20 ml，50 ml，100 ml，或根据需要选择其他规格。

5.13 气密性注射器：1.0 ml。

5.14 一般实验室常用仪器设备。

## 6 样品

### 6.1 环境空气和无组织监控点空气采样前准备

#### 6.1.1 采样罐清洗和准备

使用罐清洗装置（5.9）清洗采样罐（5.2），清洗过程可按罐清洗装置说明书操作。清洗过程中可对采样罐做加湿处理。必要时可在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下加温清洗采样罐，至少清洗 3 个循环。采样罐（5.2）清洗后的抽查结果应满足 10.1 相关要求。

清洗采样罐（5.2）后，将压力抽至真空（ $<10\text{ Pa}$ ），用密封帽密封，待用。

#### 6.1.2 除 $\text{CO}_2$ 小柱连接和流量控制器检查

瞬时采样在采样罐（5.2）进气口连接除 $\text{CO}_2$ 小柱（4.8）；恒定流量采样在流量控制器（5.4）进气口连接除 $\text{CO}_2$ 小柱（4.8）。应保证连接的密闭性，使样品全部从小柱中通过进入采样罐中。

恒定流量采样前，应用气体流量计（5.5）检查流量。将除 $\text{CO}_2$ 小柱（4.8）连接在气体流量计（5.5）前端，参照附录 B 调节流量控制器（5.4）至所需流量。

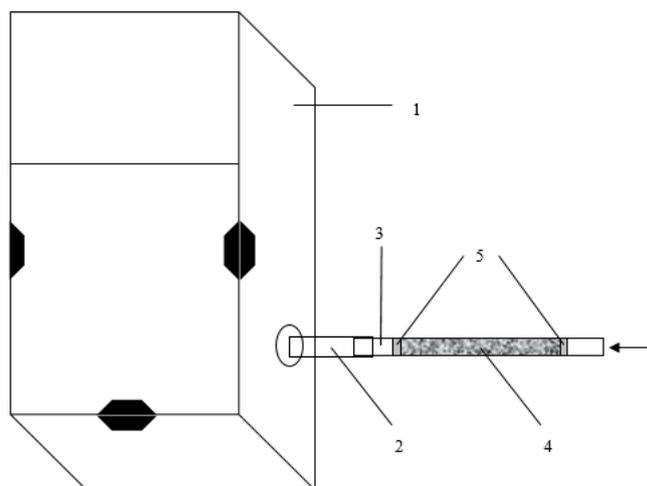
## 6.2 样品采集

### 6.2.1 环境空气和无组织排放监控点空气样品采集

环境空气和无组织排放监控点空气的样品采集应按照 HJ 194、HJ 664 和 HJ/T 55 中相关规定执行。采样前应检查和记录采样罐（5.2）压力。样品采集可采用瞬时采样和恒定流量采样两种方式。

瞬时采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（5.2）带至采样点，安装除 $\text{CO}_2$ 小柱（4.8）后，打开采样罐阀门，开始采样。约 $30\text{ s}\sim 60\text{ s}$ 后，完成采样，关闭阀门，用密封帽密封。记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压和采样罐（5.2）压力等参数。

也可将除 $\text{CO}_2$ 小柱（4.8）连接到真空气体采样箱（5.1）进气管上，再按照 HJ 732 进行采样。采样结束后，密封气袋。除 $\text{CO}_2$ 小柱与真空采样箱连接示意图见图 1。



1——真空气体采样箱；2——进气管；3——除 CO<sub>2</sub> 小柱；4——钠石灰；5——脱脂棉。

图 1 除 CO<sub>2</sub> 小柱与真空采样箱连接示意图

恒定流量采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（5.2）带至采样点，在流量控制器（5.4）前端连接除 CO<sub>2</sub> 小柱（4.8），后端连接采样罐（5.2），打开采样罐阀门，开始采样并计时。完成采样后，关闭阀门，用密封帽密封。记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压和采样罐（5.2）压力等参数。

### 6.2.2 固定污染源废气样品采集

固定污染源废气采样按照 GB/T 16157 和 HJ 732 执行。将除 CO<sub>2</sub> 小柱（4.8）连接到真空气体采样箱（5.1）进气管上，再按照 HJ 732 进行采样。采样结束后，密封气袋。

### 6.2.3 运输空白

将氮气（4.4）注入预先清洗好的采样罐（5.2）或气袋（5.3）中，密封后带至现场，与同批次采集的样品一起运回实验室。

### 6.3 样品保存

采样罐（5.2）和气袋（5.3）中的样品，常温下可保存 30 d。

### 6.4 实验室空白试样的制备

将氮气（4.4）注入预先清洗好的采样罐（5.2）或气袋（5.3）中，制备实验室空白，采样罐压力推荐为 85 kPa。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器参考条件

#### 7.1.1 气体浓缩仪参考条件

气体浓缩仪（5.8）的条件参数包括取样体积、捕集温度、捕集流速、解吸温度、解吸时间、烘烤温度、烘烤时间、切换阀温度和传输线温度等。不同类型浓缩仪条件可参见附录 C。

#### 7.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：250 °C。进样模式：直接进样时，设置分流进样，分流比 10:1；浓缩进样时，进样模式无需设置。载气：氦气（4.5）。柱流量：恒压模式，138 kPa。色谱柱温度：70 °C。溶剂延迟时间：3.0 min。

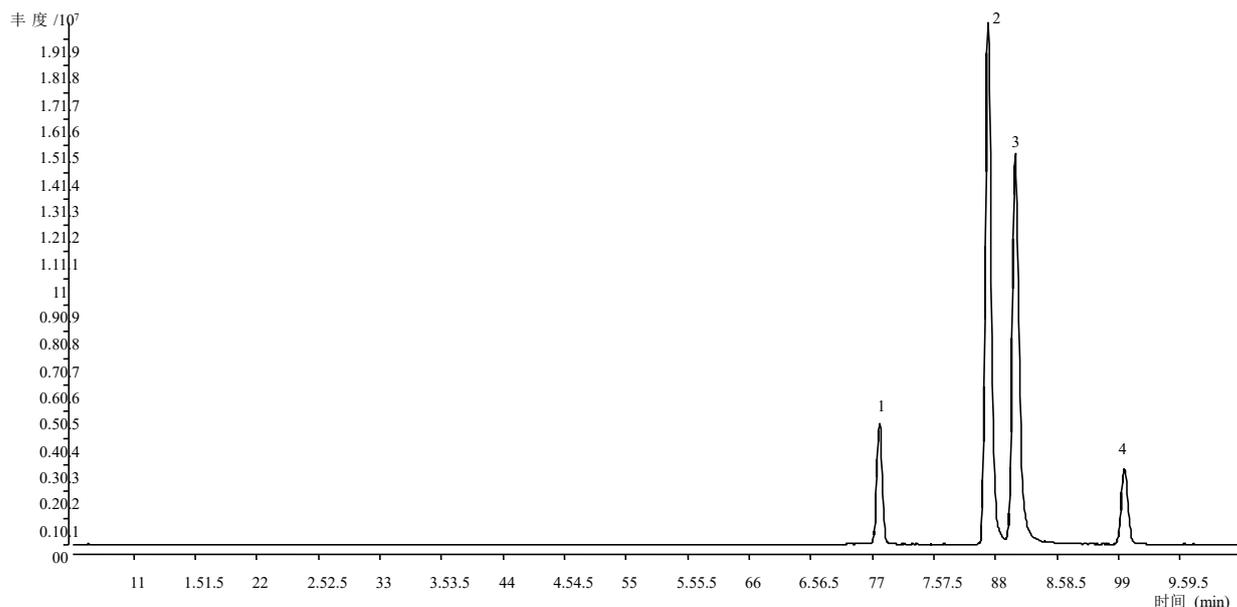
#### 7.1.3 质谱参考条件

离子源：电子轰击离子源（EI）；离子源温度：230 °C；离子化能量：70 eV；传输线温度：280 °C；四极杆温度：150 °C。数据采集模式：全扫描或选择离子扫描，扫描范围：47 u~200 u；目标化合物的定量离子和辅助定性离子见表 1。

表 1 目标化合物的定量离子和辅助定性离子

化合物名称	定量离子 ( $m/z$ )	辅助定性离子 ( $m/z$ )
三氟甲烷	51	69、50
四氟甲烷	69	50
六氟乙烷	119	69、50
六氟化硫	127	89、108

在仪器参考条件下，以全扫描模式（Scan）采集，若仪器灵敏度不够，可用选择离子模式（SIM）采集。10.0  $\mu\text{mol/mol}$  混合标准气体直接进样，以全扫描模式采集时，目标化合物参考总离子色谱图见图 2。



1——四氟甲烷；2——六氟乙烷；3——六氟化硫；4——三氟甲烷。

图 2 10.0  $\mu\text{mol/mol}$  目标化合物参考总离子色谱图

#### 7.1.4 质谱调谐

根据仪器厂商说明对质谱进行调谐，调谐结果满足仪器说明书要求。

### 7.2 标准曲线的建立

#### 7.2.1 环境空气和无组织排放监控点空气样品测定标准曲线的建立

分别抽取适量标准使用气 I (4.3) 进样，使得标准系列浓度分别为 0.05  $\text{nmol/mol}$ 、0.10  $\text{nmol/mol}$ 、0.20  $\text{nmol/mol}$ 、0.50  $\text{nmol/mol}$ 、1.00  $\text{nmol/mol}$  (按 400 ml 进样体积折算。也可根据实际样品情况调整曲线范围)。按照仪器参考条件 (7.1)，依次从低浓度到高浓度进行测定。以定量离子峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，建立标准曲线。

#### 7.2.2 固定污染源废气样品测定标准曲线的建立

将采样罐 (5.2) 连接至气体稀释装置 (5.10)，用氮气 (4.4) 将标准气 II (4.2) 稀释成标准系列，浓度分别为 0.25  $\mu\text{mol/mol}$ 、1.00  $\mu\text{mol/mol}$ 、5.00  $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0  $\mu\text{mol/mol}$  和 25.0  $\mu\text{mol/mol}$ ，保存 30 d。可根据实际样品浓度调整曲线范围。

注1：也可手动配制标准系列于玻璃注射器内。即配即用，最长保存时间不超过 8 h。

用气密性注射器 (5.13) 依次抽取 1.0 ml 标准系列，直接进样，按照仪器参考条件 (7.1) 进样测定。以定量离子峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，建立标准曲线。

### 7.3 样品测定

环境空气和无组织排放监控点空气样品 (6.2.1) 连接至气体浓缩仪 (5.8)，取样体积

为 400 ml（可根据实际样品浓度作适当调整）。按照与环境空气和无组织排放监控点空气样品测定标准曲线的建立（7.2.1）相同的仪器条件测定。

注2：取样体积可在20 ml~800 ml范围调整。若取样体积为20 ml，目标化合物浓度仍然超过标准曲线范围，应稀释后分析。

固定污染源废气样品直接用气密性注射器（5.13）抽取 1.0 ml 按照与固定污染源废气样品测定标准曲线的建立（7.2.2）相同的仪器条件测定。若目标化合物超过标准曲线范围，应稀释后分析。

#### 7.4 空白样品测定

按照与样品相同的操作步骤测定实验室空白试样（6.4）。

### 8 结果计算与表示

#### 8.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间和质谱图或特征离子（包括定量离子和辅助定性离子，见表1），对目标化合物进行定性。

样品中目标化合物的保留时间应控制在 $t \pm 3S$ 之内，其中 $t$ 为初始校准时各浓度级别目标化合物的保留时间均值， $S$ 为初始校准时各浓度级别目标化合物保留时间的标准偏差。

目标化合物的定量离子和辅助定性离子（见表1）应均在样品质谱图中存在，当样品中目标化合物浓度高于测定下限时，样品中辅助定性离子与定量离子的丰度比与标准系列中该丰度比的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

#### 8.2 结果计算

样品中目标化合物质量浓度按照公式（1）计算。

$$\rho_i = \frac{x_i \times M_i \times D}{V_m} \quad (1)$$

式中： $\rho_i$ ——样品中目标化合物  $i$  的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （环境空气和无组织排放监控点空气）或  $\text{mg}/\text{m}^3$ （固定污染源废气）；

$x_i$ ——由标准曲线计算的目标化合物  $i$  摩尔分数， $\text{nmol}/\text{mol}$ （环境空气和无组织排放监控点空气）或  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ （固定污染源废气）；

$M_i$ ——目标化合物  $i$  的摩尔质量， $\text{g}/\text{mol}$ ；

$D$ ——样品稀释倍数；

$V_m$ ——摩尔体积， $\text{L}/\text{mol}$ ，应按照相应质量标准或排放标准的要求，采用规定状态下气体的摩尔体积，参比状态下为  $24.5 \text{ L}/\text{mol}$ ，标准状态下为  $22.4 \text{ L}/\text{mol}$ 。

#### 8.3 结果表示

环境空气和无组织排放监控点空气测定结果与检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

固定污染源废气测定结果与检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

## 9 准确度

### 9.1 精密度

6家实验室分别对加标浓度为0.20 nmol/mol和0.50 nmol/mol的六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷环境空气实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.6%~8.4%、2.3%~8.9%；实验室间相对标准偏差分别为7.0%~12.2%、10.5%~14.6%；重复性限范围分别为0.10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.19  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限范围分别为0.19  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.36  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.59  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~1.13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见附录B中表B.1。

6家实验室分别对加标浓度为0.50 nmol/mol和1.00 nmol/mol的六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷无组织排放监控点空气实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.0%~9.6%、1.1%~13.0%；实验室间相对标准偏差分别为8.1%~15.3%、9.1%~12.6%；重复性限范围分别为0.21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.53  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~1.00  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限范围分别为0.75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~1.06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~2.06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见附录B中表B.2。

6家实验室分别对加标浓度为1.00  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、5.00  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 和10.0  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的四氟甲烷、六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷固定污染源废气实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.9%~9.1%、1.6%~9.9%、1.4%~6.9%；实验室间相对标准偏差分别为14.0%~15.8%、4.9%~28.1%、5.0%~7.0%；重复性限范围分别为0.5  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~0.9  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、2.0  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~6.4  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、3.8  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~7.7  $\text{mg}/\text{m}^3$ ；再现性限范围分别为1.3  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~3.6  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、2.7  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~28.2  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、6.6  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~13.8  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。详见附录B中表B.3。

### 9.2 正确度

6家实验室分别对加标浓度为0.20 nmol/mol和0.50 nmol/mol的环境空气实际样品进行6次重复测定：加标回收率范围分别为60.6%~91.7%和67.7%~102%；加标回收率最终值分别为67.2% $\pm$ 11.8%~79.7% $\pm$ 18.4%和83.5% $\pm$ 26.8%~89.6% $\pm$ 20.4%。具体参见附录B中表B.4。

6家实验室分别对加标浓度为0.50 nmol/mol和1.00 nmol/mol的无组织排放监控点空气实际样品进行6次重复测定：加标回收率范围分别为62.1%~114%和65.2%~104%；加标回收率最终值分别为85.0% $\pm$ 13.8%~100% $\pm$ 20.8%和81.4% $\pm$ 25.2%~92.7% $\pm$ 16.8%。详见附录B中表B.5。

6家实验室分别对加标浓度为1.00  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、5.00  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 和10.0  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的固定污染源废气实际样品进行6次重复测定：加标回收率范围分别为72.2%~118%、71.8%~115%和86.7%~109%；加标回收率最终值分别为94.8% $\pm$ 20.4%~99.9% $\pm$ 34.8%、86.0% $\pm$ 19.0%~93.4% $\pm$ 25.0%和95.2% $\pm$ 7.6%~98.0% $\pm$ 12.8%。详见附录B中表B.6。

## 10 质量保证和质量控制

### 10.1 采样罐清洁度检查

每清洗10个或每批次(少于10个)采样罐(5.2)，应至少抽取1个充入高纯氮气(4.4)，

静置过夜后测定。测得的目标化合物浓度应低于方法检出限，否则应查找原因并重新清洗至合格为止。

#### 10.2 采样罐气密性检查

每10个或每批次（少于10个）采样罐，应至少抽取1个抽真空并静置2 d后，罐内压力变化应 $\leq 0.7$  kPa/d。

每个采样罐每年至少进行1次气密性检查。

#### 10.3 采样罐惰性检查

每10个或每批次（少于10个）采样罐，至少抽取1个用氮气（4.4）和标准气体（4.1）配制浓度为2.0 nmol/mol的标准使用气，静置至少24 h后测定，测定结果的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内。

每个采样罐每3 a至少进行1次惰性检查。

#### 10.4 气袋清洁度检查

样品采集优先使用新气袋（5.3）。如需重复使用，必须在采样前将使用过的气袋注入高纯氮气（4.4）后密封，室温下放置一段时间，放置时间应不少于实际监测时的样品保存时间。然后按照样品测定（7.3）步骤进行分析，若浓度低于方法检出限，可以继续使用该气袋，抽空气袋内气体后保存；否则，必须弃用。

#### 10.5 空白

每批样品分析前应测试实验室空白。实验室空白中目标化合物浓度应低于方法检出限。每批样品至少分析1个运输空白。运输空白中目标化合物应低于方法检出限。

#### 10.6 环境空气和无组织排放监控点空气平行样品的测定

每20个样品或每批次（少于20个样品）分析1个平行样品，测定结果大于方法测定下限的目标化合物，2次平行测定的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

#### 10.7 标准曲线

标准曲线至少包含5个非零浓度点，线性相关系数应 $\geq 0.990$ ，否则应查找原因并重新建立标准曲线。

#### 10.8 连续校准

每24 h分析1次标准曲线中间浓度点，测定结果与标准值间的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

### 11 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

## 12 注意事项

12.1 样品采集连接除 CO<sub>2</sub> 小柱时应注意密闭性。钠石灰有 2/3 变色时，建议更换除 CO<sub>2</sub> 小柱。

12.2 为防止色谱柱固定相颗粒进入质谱仪，可在柱尾用两通（4.10）连接 1 m~2 m 石英毛细管空柱，应保证连接的气密性，可通过质谱调谐或日常质谱真空度监控检查。

12.3 分析高浓度样品后，应增加空白分析，如发现系统有残留，应采取有效措施直至空白合格。

12.4 若色谱图出现异常漂移现象，建议升高柱温烘烤至基线平稳后再进样。

附 录 A  
 (规范性附录)  
 方法检出限和测定下限

当环境空气和无组织监控点空气取样体积为 400 ml、固定污染源废气取样体积为 1.0 ml 时，标准状态下目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	目标化合物	CAS No.	环境空气和无组织排放监控点空气		固定污染源废气	
			检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	检出限 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )
1	三氟甲烷	75-46-7	0.03	0.12	0.2	0.8
2	四氟甲烷	75-73-0	—	—	0.2	0.8
3	六氟乙烷	76-16-4	0.05	0.20	0.2	0.8
4	六氟化硫	2551-62-4	0.04	0.16	0.2	0.8

附 录 B  
(资料性附录)  
采样流速对照表

不同容积的采样罐在不同采样时间下的恒定采样流量按照公式B.1计算或参见表B.1。

$$q_v = \frac{p_c}{p_a} \times \frac{1000 \times V}{T \times 60} \quad (\text{B.1})$$

- 式中： $q_v$ ——采样流量，ml/min；  
 $p_c$ ——采样后采样罐绝对压力，kPa；  
 $p_a$ ——采样时大气压，kPa；  
 1000——L 转换为 ml 的单位换算倍数；  
 $V$ ——采样罐容积，L；  
 $T$ ——采样时间，h；  
 60——h 转换为 min 的单位换算倍数。

不同规格的采样罐在不同采样时间下的恒定采样流速见表B.1。

表 B.1 采样流速对照表 (ml/min)

采样罐规格	采样时间				
	1 h	8 h	12 h	24 h	7 d
1 L	13.2~14.9	1.6~1.9	1.1~1.2	—	—
2.7 L	35.5~40.2	4.4~5.0	3.0~3.4	1.5~1.7	—
3 L	39.5~44.9	4.9~5.6	3.3~3.7	1.6~1.9	—
6 L	78.9~89.5	9.9~11.2	6.6~7.5	3.3~3.7	—
15 L	—	24.9~28.0	16.4~18.6	8.2~9.3	1.2~1.3

注：“—”表示采样流速不在标准流量计量程范围。

附 录 C  
(资料性附录)  
气体浓缩仪参考条件

不同类型浓缩仪的参考参数见表C.1。

表 C.1 不同类型液氮制冷预浓缩仪参考参数

参数	N 型	MPT 型	CTD 型
温度设置	一级冷阱: -160 °C 冷聚焦: -180 °C 热解吸: 100 °C	一级冷阱: -150 °C 二级冷阱: -100 °C 三级冷阱: -180 °C	一级冷阱: -40 °C 二级冷阱: -120 °C 三级冷阱: -180 °C
时间设置	按说明书推荐条件设定	按说明书推荐条件设定	一级冷阱至二级冷阱转移时间: 0 min, 其余时间设置按说明书推荐条件设定
流量设置	按说明书推荐条件设定	样品捕集流量: 50 ml/min	样品捕集流量: 50 ml/min

注: N 型浓缩仪采用 Nafion 膜除水; MPT 型浓缩仪的一级冷阱填料为玻璃微珠或玻璃微珠加 Tenax, 二级冷阱填料为 Tenax, 三级冷阱为空阱; CTD 型浓缩仪的一级冷阱为空阱, 二级冷阱和三级冷阱与 MPT 型相同。

附 录 D  
(资料性附录)  
方法的准确度

环境空气和无组织排放监控点空气中六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷统一样品测定的精密度结果汇总见表 D.1 和表 D.2，固定污染源废气中四氟甲烷、六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷统一样品测定的精密度结果汇总见表 D.3。

表 D.1 环境空气精密度汇总表

序号	目标化合物	加标浓度 (nmol/mol)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 ( <i>r</i> ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	再现性限 ( <i>R</i> ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	六氟乙烷	0.20	1.6~5.6	12.2	0.11	0.36
		0.50	2.8~5.5	14.6	0.35	1.13
2	六氟化硫	0.20	2.1~8.3	7.0	0.19	0.28
		0.50	2.6~6.7	10.5	0.42	0.98
3	三氟甲烷	0.20	2.0~8.4	10.4	0.10	0.19
		0.50	2.3~8.9	13.2	0.26	0.59

表 D.2 无组织排放监控点空气精密度汇总表

序号	目标化合物	加标浓度 (nmol/mol)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 ( <i>r</i> ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	再现性限 ( <i>R</i> ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	六氟乙烷	0.50	1.6~9.5	8.1	0.50	0.76
		1.00	1.5~12.3	12.2	1.00	2.06
2	六氟化硫	0.50	2.0~9.6	9.8	0.53	1.06
		1.00	1.1~10.3	9.1	0.87	1.77
3	三氟甲烷	0.50	1.0~9.3	15.3	0.21	0.75
		1.00	1.7~13.0	12.6	0.61	1.13

表 D.3 固定污染源废气精密度汇总表

序号	目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 ( <i>r</i> ) ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	再现性限 ( <i>R</i> ) ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )
1	四氟甲烷	1.00	2.7~6.2	14.0	0.5	1.5
		5.00	2.0~9.9	6.6	2.7	4.2
		10.0	1.5~6.9	5.0	4.7	6.9
2	六氟乙烷	1.00	2.9~8.0	15.8	0.9	2.9

序号	目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 ( $r$ ) ( $\text{mg/m}^3$ )	再现性限 ( $R$ ) ( $\text{mg/m}^3$ )
		5.00	1.6~7.2	13.3	3.4	11.2
		10.0	1.5~6.0	7.0	7.6	13.6
3	六氟化硫	1.00	3.1~8.5	14.3	0.9	3.6
		5.00	2.2~9.9	28.1	6.4	28.2
		10.0	1.4~6.6	6.0	7.7	13.8
4	三氟甲烷	1.00	1.9~9.1	14.3	0.5	1.3
		5.00	1.9~7.8	4.9	2.0	2.7
		10.0	2.0~6.4	6.5	3.8	6.6

环境空气和无组织排放监控点空气中六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷统一样品测定的正确度结果汇总见表 D.4 和表 D.5，固定污染源废气中四氟甲烷、六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷统一样品测定的正确度结果汇总见表 D.6。

表 D.4 环境空气正确度汇总表

序号	目标化合物	加标浓度 ( $\text{nmol/mol}$ )	加标回收率 $\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	六氟乙烷	0.20	79.7	9.2	$79.7 \pm 18.4$
		0.50	84.6	12.4	$84.6 \pm 24.8$
2	六氟化硫	0.20	79.0	5.8	$79.0 \pm 11.6$
		0.50	89.6	10.2	$89.6 \pm 20.4$
3	三氟甲烷	0.20	67.2	5.9	$67.2 \pm 11.8$
		0.50	83.5	13.4	$83.5 \pm 26.8$

表 D.5 无组织排放监控点空气正确度汇总表

序号	目标化合物	加标浓度 ( $\text{nmol/mol}$ )	加标回收率 $\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	六氟乙烷	0.50	85.0	6.9	$85.0 \pm 13.8$
		1.00	87.5	10.7	$87.5 \pm 21.4$
2	六氟化硫	0.50	100	10.4	$100 \pm 20.8$
		1.00	92.7	8.4	$92.7 \pm 16.8$
3	三氟甲烷	0.50	89.2	15.5	$89.2 \pm 31.0$
		1.00	81.4	12.6	$81.4 \pm 25.2$

表 D.6 固定污染源废气正确度汇总表

序号	目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	加标回收率 $\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	四氟甲烷	1.00	96.1	13.5	$96.1 \pm 27.0$
		5.00	93.2	6.1	$93.2 \pm 12.2$
		10.0	97.8	4.9	$97.8 \pm 9.8$
2	六氟乙烷	1.00	99.9	17.4	$99.9 \pm 34.8$
		5.00	93.4	12.5	$93.4 \pm 25.0$
		10.0	96.2	6.8	$96.2 \pm 13.6$
3	六氟化硫	1.00	94.8	10.2	$94.8 \pm 20.4$
		5.00	86.8	9.4	$86.8 \pm 18.8$
		10.0	95.2	3.8	$95.2 \pm 7.6$
4	三氟甲烷	1.00	97.2	13.8	$97.2 \pm 27.6$
		5.00	90.6	4.5	$90.6 \pm 9.0$
		10.0	98.0	6.4	$98.0 \pm 12.8$