

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1392—2024

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

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2024-12-25 发布

2025-07-01 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 | 1 |
| 5 仪器和设备 | 2 |
| 6 样品 | 3 |
| 7 分析步骤 | 4 |
| 8 结果计算与表示 | 6 |
| 9 准确度 | 7 |
| 10 质量保证和质量控制 | 8 |
| 11 废物处置 | 9 |
| 12 注意事项 | 9 |
| 附录 A (规范性附录) 方法检出限和测定下限 | 10 |
| 附录 B (资料性附录) 采样流速对照表 | 11 |
| 附录 C (资料性附录) 气体浓缩仪参考条件 | 12 |
| 附录 D (资料性附录) 方法的准确度 | 13 |

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有组织排放废气中三氟甲烷、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 2024 年 12 月 25 日批准。

本标准自 2025 年 7 月 1 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,应在通风橱内使用,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和废气中三氟甲烷、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;适用于固定污染源有组织排放废气中三氟甲烷、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取样体积为 400 mL 时,目标化合物的方法检出限为 $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$,测定下限为 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$;固定污染源有组织排放废气取样体积为 1.0 mL 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标准,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的,新文件适用于本标准。

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 48 烟尘采样器技术条件

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采样罐采集环境空气和无组织排放监控点空气,经浓缩、热解吸后,进入气相色谱分离,质谱检测器检测,根据保留时间和特征离子丰度比定性,外标法定量。

用气袋采集固定污染源有组织排放废气样品,直接取样品进入气相色谱分离,质谱检测器检测,根据保留时间和特征离子丰度比定性,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和分析纯试剂。

4.1 标准气 I:三氟甲烷、六氟乙烷、六氟化硫摩尔分数为 $1 \mu\text{mol}/\text{mol}$,底气(平衡气)为氮气,高压钢

瓶保存,钢瓶压力不低于1 MPa。也可根据实际工作需要,使用其他浓度的标准气体,保存期参见标准气体证书的相关说明。

4.2 标准气Ⅱ:三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷、六氟化硫摩尔分数为50 μmol/mol,底气(平衡气)为氮气,高压钢瓶保存,钢瓶压力不低于1 MPa。也可根据实际工作需要,使用其他浓度的标准气体,保存期参见标准气体证书的相关说明。

4.3 标准使用气Ⅰ:将采样罐(5.3)连接至气体稀释装置Ⅰ(5.11),用氮气(4.5)将标准气Ⅰ(4.1)稀释至1.0 nmol/mol,保存30 d。

4.4 标准使用气Ⅱ:将采样罐(5.3)连接至气体稀释装置Ⅰ(5.11),用氮气(4.5)将标准使用气Ⅰ(4.3)稀释至0.1 nmol/mol。临用现配。

4.5 氮气:纯度≥99.999%。

4.6 氦气:纯度≥99.999%。

4.7 液氮。

4.8 钠石灰:医用,颗粒状,0.83 mm~1.7 mm(20目~10目),吸收CO₂后可变色,密闭保存。

4.9 除CO₂柱:在长约25 cm外径6.35 mm(1/4英寸)透明聚四氟乙烯管中填充钠石灰(4.8)约2 g,两端用适量玻璃棉封堵,密封保存。也可购买市售商品化柱。

5 仪器和设备

5.1 烟尘采样器:具备测量烟气水分含量和烟气温度模块,性能符合HJ/T 48规定。

5.2 气袋采样系统: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,符合HJ 732相关要求。

5.3 采样罐:不锈钢罐,惰性化内壁。容积≥1 L,耐压值>241 kPa。

5.4 气袋:铝塑复合膜气袋或符合要求的其他材质薄膜气袋,容积≥1 L。

5.5 流量控制器:与采样罐(5.3)配套使用。

5.6 气体流量计:准确度等级为0.5级,测量范围为0.5 mL/min~10.0 mL/min或10 mL/min~200 mL/min。

5.7 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。

5.8 色谱柱:硅胶键合多孔层毛细管柱,60 m(柱长)×0.32 mm(内径)×4 μm(膜厚),或其它等效毛细管色谱柱。

5.9 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功能,所有管路和管件的内壁均经过惰性化处理。如实验证明其他原理的气体浓缩仪能满足方法检出限和准确度要求,也可使用。

5.10 采样罐清洗装置:具有加温、加湿、加压功能,能将采样罐(5.3)压力抽至真空(<10 Pa)。

5.11 气体稀释装置Ⅰ:用于将标准气稀释至采样罐(5.3)中。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。

5.12 气体稀释装置Ⅱ:用于将标准气稀释至气袋(5.4)中。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。

5.13 真空压力表:用于测量采样罐(5.3)压力,量程-0.1 MPa~0.3 MPa。

5.14 转换接头:配套采样罐(5.3)出口,由不锈钢螺帽和密封隔垫组装或购买商品化产品。

5.15 气密性注射器:1.0 mL。

5.16 脱活毛细管空柱:内径0.25 mm,长1 m~2 m。

5.17 毛细管柱两通连接管:玻璃或石英材质。

5.18 一般实验室常用仪器设备。

6 样品

6.1 环境空气和无组织排放监控点空气采样前准备

6.1.1 采样罐清洗和准备

使用采样罐清洗装置(5.10)清洗采样罐(5.3),于 50℃~80℃清洗至少 3 个循环,抽至真空(<10 Pa)后密封。采样罐清洁度抽查结果应满足 10.1 要求。

6.1.2 流量检查与调节

恒定流量采样前,按照图 1 连接气体流量计(5.6)、除 CO₂柱(4.9)、流量控制器(5.5)和抽成真空的采样罐(5.3),参照附录 B 调节流量控制器(5.5)至所需流量。

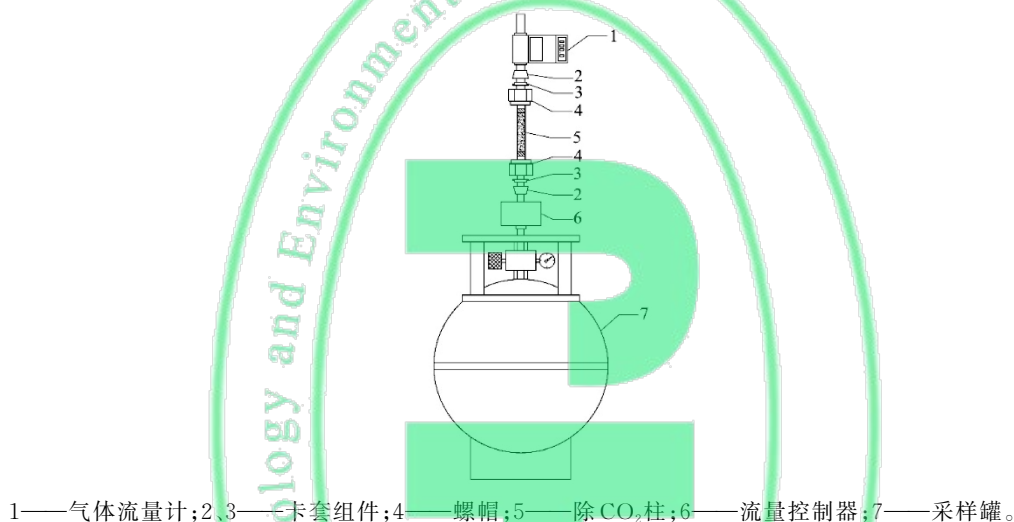


图 1 流量检查连接示意图

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按照 HJ/T 55、HJ 194 和 HJ 664 中相关规定执行,样品采集可采用瞬时采样或恒定流量采样 2 种方式。

每批次样品应至少有 1 个运输空白,按照与实验室空白(6.4)相同的步骤制备运输空白,带到采样现场不开封,随样品运回实验室。

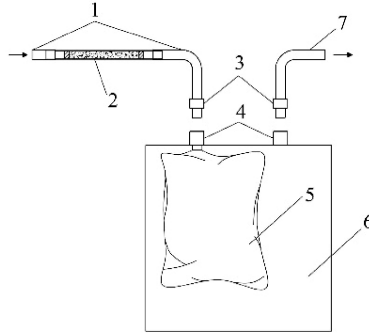
6.2.1.1 瞬时采样

可用采样罐(5.3)或气袋(5.4)瞬时采样。

采样罐瞬时采样:采样前用真空压力表(5.13)检查并记录采样罐(5.3)压力。将除 CO₂柱(4.9)连接至清洗后并抽成真空的采样罐(5.3)上,打开阀门,开始采样。约 30 s~60 s 后,完成采样,关闭阀门,卸下除 CO₂柱(4.9),用密封帽密封采样罐。记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压和采样罐压力等参数。

气袋瞬时采样:将除 CO₂柱(4.9)连接到气袋采样系统(5.2)进气管上,按照 HJ 194 检查气密性。启动抽气泵,待气袋充满后关闭抽气泵,取出气袋密封。记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压等参

数。除 CO₂ 柱(4.9)与气袋采样系统(5.2)连接示意图见图 2。



1、7——硅胶管；2——除 CO₂ 柱；3、4——真空箱接头组件；5——气袋；6——真空箱。

图 2 除 CO₂ 柱与气袋采样系统连接示意图

6.2.1.2 恒定流量采样

用采样罐(5.3)恒定流量采样。

采样前用真空压力表(5.13)检查并记录采样罐(5.3)压力。将清洗后并抽成真空的采样罐(5.3)带至采样点,按照图 1 连接除 CO₂ 柱(4.9)、流量控制器(5.5)和采样罐(5.3)。打开阀门,开始采样并计时。完成采样后,关闭阀门,卸下除 CO₂ 柱(4.9)和流量控制器(5.5),用密封帽密封采样罐。记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压和采样罐压力等参数。

6.2.2 固定污染源有组织排放废气样品采集

固定污染源有组织排放废气采样按照 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ 732 的相关规定执行。

将除 CO₂ 柱(4.9)连接到气袋采样系统(5.2)进气管上,连接示意图见图 2,按照 HJ 732 采样检查气密性。采样结束后,卸下除 CO₂ 柱(4.9),密封气袋。

用烟尘采样器(5.1)测定排气管道内水分含量,操作步骤执行 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定。

每批次样品应至少有 1 个运输空白,按照与实验室空白(6.4)相同的步骤制备运输空白,带到采样现场不开封,随样品运回实验室。

6.3 样品保存

样品采集后常温保存,30 d 内完成分析。

6.4 实验室空白

采样罐实验室空白:将清洗后并抽成真空的采样罐(5.3)连接至气体稀释装置 I (5.11),打开氮气(4.5)阀门,待采样罐(5.3)压力达到预设值(建议为 85 kPa)后,关闭采样罐及氮气(4.5)阀门。

气袋实验室空白:将氮气(4.5)充满气袋(5.4),密封。

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(5.9)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。不同类型浓缩仪参考条件见附录 C。

7.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度:250℃。直接进样时分流比 10:1;浓缩进样时,进样方式按照浓缩仪说明书设置。载气:氦气(4.6),恒压模式,柱头压 138 kPa。色谱柱温度:70℃。

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℃;离子化能量:70 eV;传输线温度:280℃;四极杆温度:150℃。数据采集模式:全扫描或选择离子扫描,全扫描范围:47 u~150 u;溶剂延迟时间:5.0 min。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 |

10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 混合标准气体直接进样,目标化合物参考总离子色谱图见图 3。

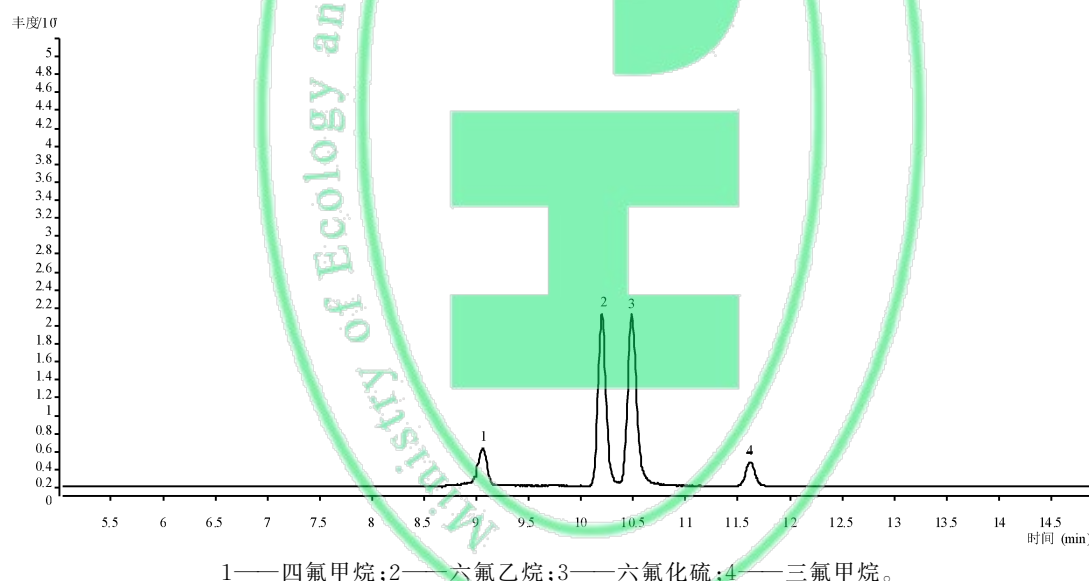


图 3 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 目标化合物参考总离子色谱图

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标准曲线的建立

分别抽取 40 mL、100 mL、200 mL 标准使用气 II (4.4)和 80 mL、200 mL、400 mL 标准使用气 I

(4.3)进样,使得标准系列浓度分别为 0.01 nmol/mol、0.025 nmol/mol、0.05 nmol/mol、0.20 nmol/mol、0.50 nmol/mol、1.00 nmol/mol(以 400 mL 进样体积计,此为参考浓度,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 固定污染源有组织排放废气标准曲线的建立

将标准气 II (4.2)用气体稀释装置 I (5.11)稀释成标准系列,保存在采样罐(5.3)中,或用气体稀释装置 II (5.12)稀释成标准系列,保存在气袋(5.4)中,浓度分别为 0.25 μmol/mol、1.00 μmol/mol、5.00 μmol/mol、10.0 μmol/mol 和 25.0 μmol/mol,保存期 30 d。此为参考浓度,可根据实际样品情况调整曲线范围。

用气密性注射器(5.15)从气袋或经转换接头(5.14)连接的采样罐中抽取 1.0 mL 标准系列,直接进样或定量环进样,按照仪器参考条件(7.1),依次从低浓度到高浓度测定。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(5.9)上,取样体积为 400 mL,可根据实际样品浓度作适当调整。按照仪器参考条件(7.1)测定。

固定污染源有组织排放废气样品直接用气密性注射器(5.15)抽取 1.0 mL,或采用定量环进样,按照仪器参考条件(7.1)测定。若目标化合物浓度超过标准曲线范围,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(6.4)和运输空白。

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 为标准曲线建立时各浓度级别目标化合物的保留时间均值, S 为标准曲线建立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

环境空气和无组织排放监控点空气中目标化合物质量浓度按照公式(1)计算。

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

式中:

- ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- x_i ——由标准曲线计算的目标化合物 i 摩尔分数, nmol/mol ;
- M_i ——目标化合物 i 的摩尔质量, g/mol ;

D —— 稀释倍数；

V_m —— 摩尔体积, L/mol, 相关质量标准或排放标准规定状态下的摩尔体积, 参比状态为 24.5 L/mol, 标准状态为 22.4 L/mol。

固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物质量浓度按照公式(2)计算。

$$\rho_i = \frac{x_i \times M_i \times D}{(1 - \varphi) \times 22.4} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_i —— 样品中目标化合物 i 的质量浓度, mg/m³；

x_i —— 由标准曲线计算的目标化合物 i 摩尔分数, $\mu\text{mol/mol}$ ；

M_i —— 目标化合物 i 的摩尔质量, g/mol；

D —— 稀释倍数；

φ —— 排气中水分含量体积分数, %；

22.4 —— 标准状态下的摩尔体积, L/mol。

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 家实验室对 0.01 nmol/mol~0.025 nmol/mol 的六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷标准气体进行 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差为 3.9%~18.1%。

6 家实验室对 0.10 $\mu\text{mol/mol}$ 的四氟甲烷、六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷标准气体进行 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差为 3.7%~11.4%, 实验室间相对标准偏差为 12.2%~55.2%；重复性限范围为 0.08 $\mu\text{g/m}^3$ ~0.12 $\mu\text{g/m}^3$ ；再现性限(R)范围为 0.13 $\mu\text{g/m}^3$ ~0.72 $\mu\text{g/m}^3$ 。

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 $\mu\text{g/m}^3$ ~0.19 $\mu\text{g/m}^3$ 、0.26 $\mu\text{g/m}^3$ ~0.42 $\mu\text{g/m}^3$ ；再现性限范围分别为 0.19 $\mu\text{g/m}^3$ ~0.36 $\mu\text{g/m}^3$ 、0.59 $\mu\text{g/m}^3$ ~1.13 $\mu\text{g/m}^3$ 。详见附录 D 中表 D.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 $\mu\text{g/m}^3$ ~0.53 $\mu\text{g/m}^3$ 、0.61 $\mu\text{g/m}^3$ ~1.00 $\mu\text{g/m}^3$ ；再现性限范围分别为 0.75 $\mu\text{g/m}^3$ ~1.06 $\mu\text{g/m}^3$ 、1.13 $\mu\text{g/m}^3$ ~2.06 $\mu\text{g/m}^3$ 。详见附录 D 中表 D.2。

6 家实验室分别对加标浓度为 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的四氟甲烷、六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷固定污染源有组织排放废气实际样品进行 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 mg/m³~0.9 mg/m³、2.0 mg/m³~6.4 mg/m³、3.8 mg/m³~7.7 mg/m³；再现性限范围分别为 1.3 mg/m³~3.6 mg/m³、2.7 mg/m³~28.2 mg/m³、6.6 mg/m³~13.8 mg/m³。详见附录 D 中表 D.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%±11.8%~79.7%±18.4%和83.5%±26.8%~89.6%±20.4%。具体参见附录D中表D.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%±13.8%~100%±20.8%和81.4%±25.2%~92.7%±16.8%。详见附录D中表D.5。

6家实验室分别对加标浓度为1.00 μmol/mol、5.00 μmol/mol和10.0 μmol/mol的固定污染源有组织排放废气实际样品进行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%±20.4%~99.9%±34.8%、86.0%±19.0%~93.4%±25.0%和95.2%±7.6%~98.0%±12.8%。详见附录D中表D.6。

10 质量保证和质量控制

10.1 采样罐清洁度检查

每清洗20个或每批次(少于20个)采样罐(5.3),应至少抽取1个充入氮气(4.5),静置24h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20个或每批次(少于20个)采样罐(5.3),应至少抽取1个检查气密性。抽真空(<10 Pa)并静置2d后,罐内压力变化应 ≤ 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20个或每批次(少于20个)采样罐(5.3),应至少抽取1个检查罐体惰性。

使用气体稀释装置I(5.11),用氮气(4.5)将标准气I(4.1)稀释至2.0 nmol/mol,放置至少24h,测定结果的相对误差应在±30%以内。

每个采样罐(5.3)每3a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(5.4)。如重复使用,须充分清洗,在采样前注入氮气(4.5)后密封,室温下放置至少24h,按照样品测定(7.3)步骤分析,结果应低于方法检出限。

10.5 空白

每批样品分析前应至少分析1个实验室空白和1个运输空白,结果应低于方法检出限。

10.6 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个实验室平行样品,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±30%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 ≥ 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 当除 CO₂柱钠石灰有 2/3 变色时,建议更换。

12.2 在色谱柱尾用毛细管柱两通连接管(5.17)连接脱活毛细管空柱(5.16),注意连接的气密性,确保真空度满足质谱性能要求。

12.3 若实际样品分析时目标化合物保留时间发生明显漂移,不满足 8.1 要求,应检查 CO₂ 去除效果。



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、固定污染源有组织排放废气取样体积为 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 | | 固定污染源有组织排放废气 | |
|----|-------|-----------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| | | | 检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 检出限 (mg/m^3) | 测定下限 (mg/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 | 0.03 | 0.12 | 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。

$$q_v = \frac{p_c}{p_a} \times \frac{1\,000 \times V}{T \times 60} \dots\dots\dots (B.1)$$

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;
- 1 000 —— 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 Nifion 膜除水; MPT 型 (Microscale Purge & Trap) 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 (Cold Trap Dehydration) 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, 固定污染源有组织排放废气中四氟甲烷、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 固定污染源有组织排放废气精密度汇总表

| 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>) (mg/m^3) | 再现性限(<i>R</i>) (mg/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 |
| | | 5.00 | 1.6~7.2 | 13.3 | 3.4 | 11.2 |

表 D.3 固定污染源有组织排放废气精密度汇总表 (续)

| 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(r) (mg/m^3) | 再现性限(R) (mg/m^3) |
|----|-------|--|--------------------|--------------------|---|---|
| 2 | 六氟乙烷 | 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, 固定污染源有组织排放废气中四氟甲烷、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 (nmol/mol) | 加标回收率 \bar{P} (%) | S_P (%) | 加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_P$ (%) |
|----|-------|--------------------------------------|------------------------|-----------|------------------------------------|
| 1 | 六氟乙烷 | 0.20 | 79.7 | 9.2 | 79.7 ± 18.4 |
| | | 0.50 | 84.6 | 12.4 | 84.6 ± 24.8 |
| 2 | 六氟化硫 | 0.20 | 79.0 | 5.8 | 79.0 ± 11.6 |
| | | 0.50 | 89.6 | 10.2 | 89.6 ± 20.4 |
| 3 | 三氟甲烷 | 0.20 | 67.2 | 5.9 | 67.2 ± 11.8 |
| | | 0.50 | 83.5 | 13.4 | 83.5 ± 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(nmol/mol) | 加标回收率 \bar{P} (%) | S_P (%) | 加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_P$ (%) |
|----|-------|----------------------------------|------------------------|-----------|------------------------------------|
| 1 | 六氟乙烷 | 0.50 | 85.0 | 6.9 | 85.0 ± 13.8 |
| | | 1.00 | 87.5 | 10.7 | 87.5 ± 21.4 |
| 2 | 六氟化硫 | 0.50 | 100 | 10.4 | 100 ± 20.8 |
| | | 1.00 | 92.7 | 8.4 | 92.7 ± 16.8 |
| 3 | 三氟甲烷 | 0.50 | 89.2 | 15.5 | 89.2 ± 31.0 |
| | | 1.00 | 81.4 | 12.6 | 81.4 ± 25.2 |

表 D.6 固定污染源有组织排放废气正确度汇总表

| 序号 | 目标化合物 | 加标浓度 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$) | 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 ± 27.0 |
| | | 5.00 | 93.2 | 6.1 | 93.2 ± 12.2 |
| | | 10.0 | 97.8 | 4.9 | 97.8 ± 9.8 |
| 2 | 六氟乙烷 | 1.00 | 99.9 | 17.4 | 99.9 ± 34.8 |
| | | 5.00 | 93.4 | 12.5 | 93.4 ± 25.0 |
| | | 10.0 | 96.2 | 6.8 | 96.2 ± 13.6 |
| 3 | 六氟化硫 | 1.00 | 94.8 | 10.2 | 94.8 ± 20.4 |
| | | 5.00 | 86.8 | 9.4 | 86.8 ± 18.8 |
| | | 10.0 | 95.2 | 3.8 | 95.2 ± 7.6 |
| 4 | 三氟甲烷 | 1.00 | 97.2 | 13.8 | 97.2 ± 27.6 |
| | | 5.00 | 90.6 | 4.5 | 90.6 ± 9.0 |
| | | 10.0 | 98.0 | 6.4 | 98.0 ± 12.8 |