

Verification of Detection Methods for Ozone Depleting Substances (ODS) in Ambient Air

Feijing Liu

Beijing Boside Technology Co., Ltd., Beijing, 100010, China

Abstract

With the continuous improvement of industrialization and urbanization in China, the content of ozone depleting substances (ODS) in the ambient air has intensified, and it has been at a high level in recent years. Especially in summer, the content of ozone depleting substances (ODS) in the ambient air is significantly higher than other seasons, and there is a trend of pollution ahead of schedule. Therefore, research on prevention and control strategies for ozone depleting substances (ODS) is becoming increasingly urgent. It is necessary to strengthen the testing of ozone layer substances (ODS). Based on this, this paper mainly discusses the validation of detection methods for ozone depleting substances (ODS) in ambient air, which are verified through detection limits, stability, and spiked recovery rate.

Keywords

ambient air; ozone depleting substances; verification of testing methods

环境空气中消耗臭氧层物质 (ODS) 的检测方法验证

刘斐靖

北京博赛德科技有限公司, 中国 · 北京 100010

摘 要

随着中国工业化、城镇化程度的不断提高, 环境空气中的消耗臭氧层物质 (ODS) 含量加剧, 近几年处于居高不下的水平, 尤其是在夏天, 环境空气中消耗臭氧层物质 (ODS) 含量明显高于其他季节, 且逐渐出现污染提前的趋势, 对消耗臭氧层物质 (ODS) 的防治对策研究愈发迫在眉睫, 加强臭氧层物质 (ODS) 检验十分有必要。基于此, 论文主要研讨环境空气中消耗臭氧层物质 (ODS) 的检测方法验证, 通过检出限、稳定性、加标回收率来验证。

关键词

环境空气; 消耗臭氧层物质; 检测方法验证

1 引言

臭氧 (O_3) 集中于大气的平流层 (距地球表面 10~50km), 其中距地表 15~30km 的位置臭氧浓度最高, 这个部分被称为臭氧层。它可以吸收太阳光中的大部分紫外线, 尤其是对生物有伤害的 UVB 紫外线, 因而可避免人和其他生物遭受这些紫外线的伤害。工业生产和使用的氯氟碳化物、哈龙等物质, 当它们被释放到大气并上升到平流层后, 受到紫外线的照射, 分解出 Cl 自由基或 Br 自由基, 这些自由基很快地与臭氧进行连锁反应, 使臭氧层被破坏。这些破坏大气臭氧层的物质被称为“消耗臭氧层物质”, 英文名称为 Ozone-Depleting Substances, 简称 ODS。ODS 和含氟温室气体的管控过程是否有效, 很大的决定因素是监测数据的准确性。这些物质的监测和常规的挥发性有机物监测有着

浓度范围大、精度要求高的差异, 常规的挥发性有机物质控手段不能满足 ODS 和含氟温室气体的分析需求, 因此需要一个完善的质控方案来提高样品检测的代表性和数据的可靠性, 为 ODS 组分和含氟温室气管理提供有效的基础数据。

2 技术规范

自 2018 年以来, 生态环境部为更好地履行《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》(以下简称《蒙特利尔议定书》), 组织开展了工业产品中消耗臭氧层物质 (ODS) 执法监测工作。中国环境监测总站 (以下简称“总站”) 按照生态环境部的统一部署, 依据执法监测需求并基于当前标准分析方法处于空白的前提下, 排除万难, 于 2019 年快速制定了工业产品中 CFC-11 等物质执法监测急需的关于硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚的两项检测标准, 即 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》和 HJ 1058—

【作者简介】刘斐靖 (1986—), 女, 中国北京人, 本科, 工程师, 从事分析化学研究。

2019《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》^[1]。

“技术规范”基于已发布的方法标准以及开展工业用化学产品中 ODS 监测的全过程,汲取涉及气态、液态、固态工业用化学产品中 ODS 的监测方法标准和方法研究结果,规范工业用化学产品中 ODS 监测,包括监测方案制定、样品采集、运输与保存、分析方法、质量控制、结果表示和注意事项等,对工业用化学产品中 ODS 监测工作起到规范化和标准化的作用,工业用化学产品中氢氟烃的监测也可参照执行。生态环境部已从 2019 年起,有计划地在全国范围开展重点行业 ODS 专项执法行动,对重点行业企业开展全面检查。为配合执法监测,总站根据工业用化学产品类型,先后制定了硬质聚氨酯泡沫和生产原料组合聚醚中全氯氟烃、氢氯氟烃类物质的 2 项标准,及此次发布的清洗剂、液态制冷剂和气态制冷剂中相关 ODS 的标准。但由于 ODS 涉及工业行业比较多,且有时执法监测时取得的样品并不清楚其工艺或材质等相关信息,以上方法标准不能完全满足执法需求,且在一段时期内,也难以建立涉及所有产品和全部 ODS 项目的方法标准体系。因此,总站又开发通行方法标准,以“技术规范”的形式,作为现有方法标准的有益补充。监测活动适用于已发布方法标准的,按照方法标准执行;无方法标准的,根据“技术规范”建立作业指导书及方法确认,取得实验室资质,按作业指导书执行^[2]。

3 检测要点

3.1 检测精度

VOC 分析组分在质谱上的出峰时间全部在 CO₂ 之后,因此即使有少量的 CO₂ 也不会对 VOCs 的精度产生很大的影响。但是空气中 ODS 和含氟温室气体组分需要有更高的精度,而大量的永久性气体和被测物质在同一时间进入质谱,会干扰这些被测组分的分析精度,即使采用选择离子扫描的方式分析,也只是看不到这些永久性气体的离子碎片,并不代表它们不存在,这些永久性气体依然会进入离子源,和被测物质一起参与离子化,影响被测物质的离子化效率。

3.2 检出限

和 VOCs 分析不同,背景空气 ODS 组分含量极低,为了保证检出限能满足要求,往往需要 2L 以上的大体积进样,大体积进样又增加了永久性气体的含量,对精密度产生的影响会更大。

3.3 去除杂质

液氮制冷和斯特林制冷的浓缩设备可以通过低温完成全部物质的捕集,但是捕集全部 ODS 组分和含氟温室气体的同时,也会捕集到大量的 CO₂、Xe、N₂、O₂ 等永久性气体,这些气体光靠改变捕集阱的温度和填料是无法和被测物质完全在捕集阱内分离的^[3]。

4 实验材料和验证仪器

4.1 实验材料

① 42 种 ODS 标气:浓度为 1μmol/mol,后期稀释至 500pmol/mol。

② 分析色谱柱:60m(柱长)×0.32mm(内径)×1.8μm(膜厚)固定相为 6% 氰丙基苯、94% 二甲基硅氧烷的色谱柱。

4.2 分析设备

① 前处理设备:BCT 990F 预浓缩仪,北京博赛德科技有限公司。

② 检测设备:气相色谱-质谱联用仪,GCMS-QP2030,岛津。

4.3 仪器原理和条件

① 浓缩仪原理:采用专用的预浓缩仪富集浓缩样品中的含氟温室气体,可以捕集到 ppt 及以下浓度的目标物,经过色谱柱分离,质谱检测器检测。

② 分析仪器条件:柱温(程序升温)为 35℃(保持 10min)→10℃/min→250℃(保持 10min)。

③ 离子源:230℃。

④ 四级杆:150℃。

⑤ 扫描方式:选择离子扫描。

4.4 前处理设备结构和功能描述

4.4.1 冷阱模块

采用罐装液氮制冷方式(非现场制备液氮),制冷温度能达到 -196℃;可自动实现 5~3000mL 体积范围的进样,高浓度小体积进样,低浓度大体积进样,增加被测物质浓度的范围,进样精度≤1mL;4 个独立的冷阱模块,从左到右分别为阱 1、阱 2、阱 3 和阱 4 可独立控制温度,阱 1 用于去除空气中的高浓度苯系物等 VOCs 的干扰,阱 2 用于捕集 ODS 组分,同时去除一部分二氧化碳和永久性气体,阱 3 用于二次去除二氧化碳和永久性气体,阱 4 为聚焦阱,用于聚焦 ODS 组分,降低方法检出限,提高分离度。

独立捕集阱温度变化范围在 -190℃~250℃,为多填料混合阱,可实现 42 种消耗臭氧层物质和含氟温室气体的捕集,独立聚焦阱聚焦温度可低至 -190℃,升温速率≥1000℃/min,以充分保证被测组分瞬间解析,提高整个系统的灵敏度^[4]。

4.4.2 加热模块

加热区(最高温度):样品传输线(150℃),旋转阀模块(180℃);捕集阱模块温度范围为 -190℃~250℃;升温速率:360℃/分钟,避免高浓度样品对系统的污染。

4.4.3 体积计量模块

电子体积控制(微进样),主机内置真空罐,通过测量内置真空罐在进样前后的压差,从而得到精确的进样体积,消除质量流量控制器启动时流速的偏差导致体积的偏差。并且设置有大批量计量罐和小体积计量罐的选择,根据不同的进样体积选择不同规格的计量罐,减少计量产生的误

差。可对任意基质的样品进行准确体积计量,如氢气基质、CO₂ 基质、空气等,通过压力的变化对不同基质的样品体积计量,避免了使用质量流量计因气体基质变化而导致气体摩尔质量变化,造成进样体积不准,进而影响实验结果^[5]。

4.5 测试结果

4.5.1 方法检出限

42 种消耗臭氧层物质和含氟温室气体中 38 种或以上组分方法检出限均 ≤ 0.1 ppt,其余均 ≤ 0.2 ppt。方法检出限测试时进样体积为 2L,算法依据 HJ 168—2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》,仅保留一位有效位数且向上修约。系统空白须低于方法检出限,否则该方法检出限无效。

4.5.2 方法精密度

42 种消耗臭氧层物质和含氟温室气体中,测试浓度 100 ppt 时,精密度均 $\leq 1.0\%$;测试浓度 50 ppt 时,精密度均 $\leq 5.0\%$;测试浓度 5 ppt 时,41 种精密度均 $\leq 5.0\%$,1 种精密度为 5.2%;测试浓度 0.5 ppt 时,40 种精密度均 $\leq 10\%$,其余均 $\leq 15\%$ 。方法精密度算法除要求“样品平行连续测定次数应不少于 6 次”外,计算公式参照《背景大气中受控卤代化合物低温预浓缩/气相色谱-质谱法连续自动监测技术规范(试行)》。

备注:①样品平行测定应是连续的,且不少于 6 次;②方法精密度修约时,仅保留 2 位有效数字且向上修约。

4.5.3 相对偏差

方法精密度测试中任意相邻两次平行测定 42 种消耗臭氧层物质和含氟温室气体中,测试浓度 100 ppt 时,41 种相对偏差均 $\leq 1.0\%$,1 种相对偏差为 1.2%;测试浓度 50 ppt 时,相对偏差均 $\leq 5.0\%$;测试浓度 5 ppt 时,相对偏差均 $\leq 10\%$;测试浓度 0.5 ppt 时,30 种相对偏差均 $\leq 10\%$,其余均 $\leq 20\%$ 。

备注:①相对偏差应采用“方法精密度测试中任意相邻两次平行测定”的数据进行计算;②若方法精密度测试中样品平行连续测定次数为 n 次,则“任意相邻两次”有“n-1”组,每组皆应计算相对偏差;③相对偏差修约时,仅保留 2 位有效数字且向上修约。

4.5.4 空白加标回收率

42 种消耗臭氧层物质和含氟温室气体中 40 种或以上组分空白加标回收率均落在 90%~110% 范围以内,其余均落在 85%~115% 范围以内。加标本底为高纯氮气或氦气,加标浓度为 20 ppt,气体进样相对湿度为 80%,进样体积 2L,进样时实验室温度为 23℃~30℃。算法采用“三明治”式进样和单点外标法校准方式,其中标准使用气浓度 20 ppt,气体进样相对湿度为 50%,进样体积 2L。

4.5.5 环境空气加标回收率

42 种消耗臭氧层物质和含氟温室气体中 36 种或以上组

分环境空气加标回收率均落在 85%~115% 范围以内,其余均落在 80%~120% 范围以内。加标本底为实际环境空气,静态稀释仪加标,加标量(psi 计)不超过最终量(psi 计)的十分之一,加标浓度为 50 ppt,进样体积 2L,进样时实验室温度为 23℃~30℃。算法采用“三明治”式进样和单点外标法校准方式,其中标准使用气浓度 50 ppt,气体进样相对湿度为 50%,进样体积 2L^[6]。

5 结语

工业生产和使用的氯氟碳化合物、哈龙等物质,当它们被释放到大气并上升到平流层后,受到紫外线的照射,分解出 Cl· 自由基或 Br· 由基,这些自由基很快地与臭氧进行连锁反应,使臭氧层被破坏。这些破坏大气臭氧层的物质被称为“消耗臭氧层物质”,英文名称为 Ozone-Depleting Substances,简称 ODS。《蒙特利尔议定书》经过 5 次修正和 6 次调整,截至目前,议定书受控的物质一共包括 96 种破坏臭氧层物质(ODS)和 18 种氢氟碳化物(HFCs),共计 114 种,包括全氯氟烃(15 种)、哈龙(3 种)、四氯化碳、甲基氯仿、含氢氯氟烃(40 种)、含氢溴氟烃(34 种)、溴氯甲烷、甲基溴和氢氟碳化物(18 种)。ODS 用途广泛,可用作制冷剂、发泡剂、清洗剂、气雾剂、灭火剂、化工原料、化工助剂、熏蒸剂及实验室分析用试剂等,涉及的行业包括化工、发泡(PU 泡沫、XPS 泡沫)、空调和制冷(家用空调、工商制冷、制冷维修)、医药、清洗、消防、农业、烟草、粮食仓储、质检等。本方法验证,能够满足背景空气、城市空气、工业园区有组织、无组织废气中的 42 种消耗臭氧层物质和含氟温室气体的监测分析,能实现 ppt~ppb 浓度水平的分析,符合《环境空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体手工监测技术规范》中的相关要求。

参考文献

- [1] 荣瑞,毛卫鸿,吴淑萍,等.移动式-气相色谱-质谱法-测定环境空气中的 34 种消耗臭氧层物质[J].化学试剂,2023,45(8):111-115.
- [2] 崔连喜,王艳丽.苏玛罐采样-预浓缩-气相色谱-质谱法测定环境空气中 34 种消耗臭氧层物质的含量[J].理化检验-化学分册,2022,58(9):1026-1031.
- [3] 李明珠,叶童,袁懋,等.电子制冷预浓缩-GC/MS 测定环境空气中 ODS 及其他受控卤代烃[J].环境化学,2022,41(8):2788-2792.
- [4] 王明胜,王玺梁,吴晓妍,等.GC-MS 法测定环境空气中 10 种臭氧层消耗物质[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2022,40(2):46-49.
- [5] 周伟峰.气相色谱—质谱法检测空气中 15 种消耗臭氧层物质方法研究[J].能源与环保,2021,43(10):23-27.
- [6] 崔连喜,王艳丽.苏玛罐采样-预浓缩-气相色谱-质谱法测定环境空气中 34 种消耗臭氧层物质的含量[J].理化检验:化学分册,2022,58(9):6.