

ICS 13.030.01

CCS Z 04

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

废弃化学品处置废液中 9 种酯类测定
气相色谱-质谱联用法

Determination of nine esters in chemical disposal waste water by gas
chromatography—mass spectrometry

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC 294）归口。

本文件起草单位：中海油天津化工研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：。

废弃化学品处置废液中 9 种酯类测定 气相色谱-质谱联用法

1 范围

本文件规定了废弃化学品处置废液中乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯等9种酯类，采用气相色谱-质谱联用法测定的一般规定、测定方法。

本文件适用于废弃化学品处置废液中 9 种酯类的测定。方法检出限：乙酸乙酯 3.2 µg/L、乙酸丁酯 1.8 µg/L、乙酸乙烯酯 2.6 µg/L、丙烯酸甲酯 2.6 µg/L、丙烯酸乙酯 0.5 µg/L、甲基丙烯酸甲酯 2.3 µg/L、丙烯酸丁酯 1.8 µg/L、甲基丙烯酸丁酯 2.0 µg/L、丙烯酸异辛酯 2.4 µg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.1 污水监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

废弃化学品处置废液 waste liquid from the treatment of waste chemicals

废弃化学品资源化、减量化、无害化处置过程中产生的废液。如高浓度有机废液蒸发浓缩——蒸汽机械再压缩（MVR）设备冷凝液、低浓度有机废液处理液等。

4 一般规定

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指优级纯试剂和 GB/T 6682—2008 表 1 中的二级水。

5 测定方法

警告：使用本文件的人员应有正规实验室工作实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

5.1 原理

试样中的挥发性酯类物质经高纯载气吹扫后吸附于捕集管中，将捕集管加热并以高纯载气反吹，脱附出来的组分经气相色谱-质谱仪进行检测。

5.2 样品采集与保存

按照 HJ 91.1 的规定进行废液样品的采集。收集所需体积不少于 1000 mL，置于洁净玻璃瓶中，1℃~5℃避光冷藏保存，保存时长不大于 7d。样品采集时，应注满容器，不留顶上空间；应尽量避免或减少样品在空气中暴露时间；样品瓶采样前不应用样品进行荡洗。

5.3 试剂或材料

5.3.1 甲醇：色谱纯。

5.3.2 硫酸钠。

5.3.3 乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯混合标准液：1000 mg/L。可直接购买市售混合有证标准溶液，或用标准物质配制。

5.3.4 乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯混合标准使用溶液：5 mg/L~25 mg/L。以甲醇稀释 5.3.3 混合标准液并定容，保存时间为一个月。

5.3.5 4-溴氟苯（BFB）溶液：25 mg/L。以甲醇稀释。

5.3.6 氦气：纯度≥99.999%。

5.3.7 氮气：纯度≥99.999%。

5.4 仪器设备

5.4.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）。

5.4.2 吹扫捕集装置：带 5 mL 吹扫管。

5.4.3 进样瓶：40 mL 棕色玻璃瓶。

5.4.4 微量注射器。

5.5 试验步骤

5.5.1 仪器性能检测

每日仪器使用前，应进行性能检测。移取 2 μL 4-溴氟苯（BFB）溶液，通过 GC 进样口直接进样或

加入 5 mL 水，然后通过吹扫捕集装置进样，用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）进行分析，得到的 4-溴氟苯（BFB）关键离子丰度应满足表 1 中的规定，否则需对仪器进行调整或清洗离子源。

表 1

| 质荷比 (m/z) | 离子丰度 | 质荷比 (m/z) | 离子丰度 |
|---------------|-----------------|---------------|-------------------|
| 50 | 质量 95 的 8%~40% | 174 | 小于质量 95 的 50% |
| 75 | 质量 95 的 30%~80% | 175 | 质量 174 的 5%~9% |
| 95 | 基峰, 100% 相对丰度 | 176 | 质量 174 的 95%~105% |
| 96 | 质量 95 的 5%~9% | 177 | 质量 176 的 5%~10% |
| 173 | 小于质量 174 的 2% | —— | —— |

5.5.2 标准曲线绘制

分别准确移取 30 mL 水置于进样瓶中，加入约 7 g 硫酸钠后摇匀溶解，快速加入一定量混合标准使用溶液（5.3.4）后，摇匀。使得进样瓶中配置的目标化合物浓度为 0.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 。利用吹扫捕集装置进行吹扫捕集，按照仪器推荐操作条件（参照附录 A），从低浓度到高浓度依次进样测定。以定量离子峰面积为纵坐标，对应的标准溶液质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。

注：根据仪器情况满足回收率要求下，也可不加硫酸钠，直接配置满足标准曲线绘制的使用溶液。

5.5.3 试验

将样品恢复至室温后，准确移取 30 mL 试样加入样品瓶中，按照 5.5.2 中标准曲线绘制条件进行试样测定，标准曲线法定量。有自动进样器的吹扫捕集仪可参照仪器说明进行操作。试样溶液中待测物的响应值应该在标准曲线线性范围内，超出线性范围则应稀释后测定。

同时同样以水做空白试验。

5.6 试验数据处理

待测元素的含量以待测元素的质量浓度 ρ 计，以微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）表示，按公式（1）计算。

$$\rho = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V_1}{V} \times k \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_i ——从工作曲线上查出的试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_0 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V_1 ——试验溶液定容体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——移取的废液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

k ——试验溶液的稀释倍数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 20 %。

附 录 A
(资料性)
仪器测定条件

A.1 吹扫捕集装置：

吹扫捕集装置能直接连接到色谱部分，并能自动启动色谱，带有5 mL的吹扫管。

吹扫气体：氮气；

吹扫温度：26 °C~40 °C；

吹扫样品量：5 mL；

吹扫流速：40 mL/min；

吹扫时间：11 min；

脱附温度：250 °C；

脱附流速：100 mL/min；

脱附时间：2 min；

烘烤温度：270 °C；

烘烤时间：3 min；

其余参数参照仪器使用说明进行设定。

A.2 气相色谱仪测定参考条件如下：

色谱柱： 624 石英毛细管色谱柱（30 m ×250 μm ×1.4 μm）或同等级性能的毛细管色谱柱。

载气：氦气，流量：1 mL/min。

程序升温：初始温度40 °C，保持4 min，以4 °C/min升温至70 °C，保持1 min，以20 °C/min升温至210 °C，保持1 min。

进样口温度：250 °C。

进样分流比：5~20: 1。

A.3 质谱仪测定参考条件如下

离子源温度：230 °C。

传输线温度：250 °C。

电离方式：EI

电离能量：70 eV。

溶剂延迟时间：3 min

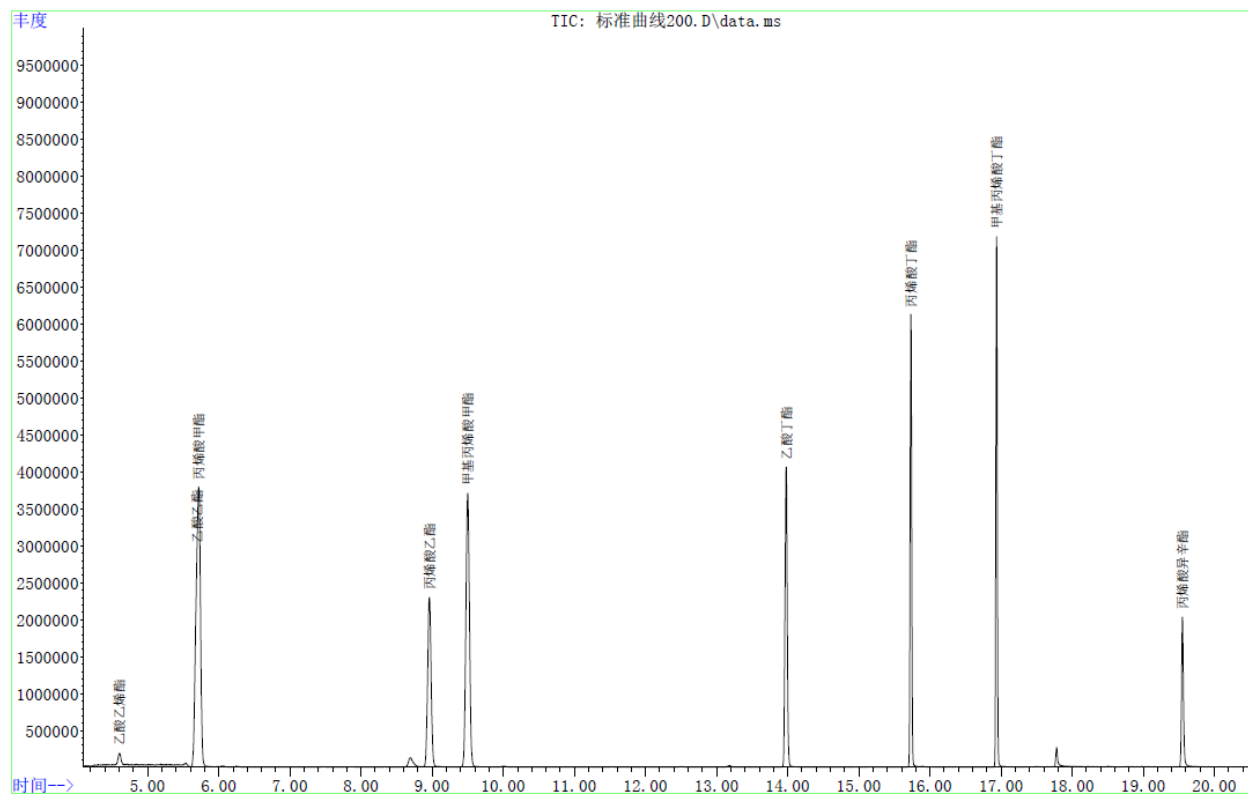
扫描方式：选择性离子检测（SIM）。

附 录 B

(资料性)

总离子流图

被测9种酯类物质总离子流图见B.1:



图B.1 9种酯类物质总离子流图

附 录 C
(资料性)
目标化合物定量离子、辅助离子

待测目标化合物的定量离子及辅助离子见附表C.1:

附表 C. 1

| 出峰顺序 | 目标化合物中文名 | 目标化合物英文名 | CAS 号 | 定量离子 | 辅助离子 |
|------|----------|---------------------|----------|------|--------|
| 1 | 乙酸乙烯酯 | Vinyl acetate | 108-05-4 | 43 | 86,27 |
| 2 | 丙烯酸甲酯 | Methyl acrylate | 96-33-3 | 55 | 85,27 |
| 3 | 乙酸乙酯 | Ethyl acetate | 141-78-6 | 43 | 61,45 |
| 4 | 丙烯酸乙酯 | Ethyl acrylate | 140-88-5 | 55 | 27,56 |
| 5 | 甲基丙烯酸甲酯 | Methyl methacrylate | 80-62-6 | 41 | 69,100 |
| 6 | 乙酸丁酯 | Butyl acetate | 123-86-4 | 43 | 56,73 |
| 7 | 丙烯酸丁酯 | Butyl acrylate | 141-32-2 | 55 | 56,73 |
| 8 | 甲基丙烯酸丁酯 | Butyl methacrylate | 97-88-1 | 41 | 69,87 |
| 9 | 丙烯酸异辛酯 | Isooctyl acrylate | 103-11-7 | 55 | 70,57 |