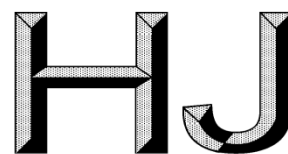


附件 6



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-202□

工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的测定 气相色谱-质谱法

Industrial cleaning agents—Determination of HCFC-141b, CFC-113,
TCA and CTC—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.....	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.....	4
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	6
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） 目标组分及内标物的定量和定性离子.....	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，规范工业清洗剂HCFC-141b、CFC-113、TCA和CTC的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定工业清洗剂HCFC-141b、CFC-113、TCA和CTC的气相色谱-质谱法。

本标准的附录A、附录B和附录C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。

本标准起草单位：中国环境监测总站、中国环境科学研究院。

本标准验证单位：河北省生态环境监测中心、河南省生态环境监测中心、山东省生态环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心和广东省环境监测中心。

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。

工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA和CTC的测定 气相色谱-质谱法

警告：本方法使用的标准品及溶剂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

本标准规定了测定工业清洗剂 1,1-二氯-1-氟乙烷（HCFC-141b）、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷（CFC-113）、1,1,1-三氯乙烷（TCA）和四氯化碳（CTC）的气相色谱-质谱法。

本标准适用于工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 质量分数的测定，不适用于上述化合物的纯度测定。

当取样量为 0.5 g 时，本标准测定 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的方法检出限分别为 0.5%、0.5%、0.4%和 0.5%，测定下限分别为 2.0%、2.0%、1.6%和 2.0%。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

3 方法原理

样品稀释后经气相色谱分离，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。

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 甲醇（CH₃OH）：液相色谱纯。

4.2 1,1-二氯-1-氟乙烷（HCFC-141b）标准溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) = 2000 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。参照标准溶液证书相关说明保存。

4.3 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷（CFC-113）标准溶液： $\rho(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3) = 2000 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。参照标准溶液证书相关说明保存。

4.4 1,1,1-三氯乙烷（TCA）标准溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{CCl}_3) = 1000 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。参照标准溶液证书相关说明保存。

- 4.5 四氯化碳（CTC）标准溶液： $\rho(\text{CCl}_4) = 1000 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。参照标准溶液证书相关说明保存。
- 4.6 一溴一氯甲烷（ CH_2BrCl ）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。参照标准溶液证书相关说明保存。
- 4.7 4-溴氟苯（BFB）： $\rho = 25 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。
- 4.8 载气：高纯氦气，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，柱温箱可程序升温；质谱部分具有 70 eV 电子轰击（EI）电离源，配 NIST 质谱图库，具有全扫描（Scan）、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。
- 5.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，60 m（柱长） \times 0.32 mm（内径） \times 1.50 μm （膜厚）。固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管色谱柱。
- 5.3 分析天平：实际分度值 0.0001 g。
- 5.4 采样瓶：棕色螺口玻璃瓶，具聚四氟乙烯（PTFE）涂层的隔垫，40 ml。或其他同类采样瓶。
- 5.5 采样勺：长手柄金属材质。

6 样品

6.1 样品采集和保存

每批号的样品随机抽取 1 个包装单位，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。使用采样勺采集样品，然后将勺中样品转移至采样瓶，样品瓶上部留有一定空间，拧紧瓶盖并定期检查密封性。样品在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、避光、密封条件下运输和保存，防止受潮和灰尘浸入。

其他要求参照 GB/T 6678 和 GB/T 6680 的相关规定执行。

6.2 试样的制备

先向容量瓶中加入少量甲醇（4.1），然后称取约 0.5 g（精确到 0.0001 g）样品至容量瓶中，用甲醇（4.1）定容至标线，摇匀。将容量瓶中的试样用甲醇（4.1）分步稀释 1000 倍，最后一步稀释时加入内标标准溶液（4.6）使内标物浓度为 50.0 $\mu\text{g/ml}$ ，待测。

如果试样中目标化合物浓度不在标准系列浓度范围内，应适当调整稀释倍数后测定，同时记录稀释倍数 D 。

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 气相色谱参考条件

进样口温度：240 °C；载气：高纯氦气（4.8）；进样模式：分流进样（分流比 20:1）；柱流量（恒流模式）：1.0 ml/min。程序升温：40 °C保持 2.0 min，以 5 °C/min 升至 100 °C，再以 15 °C/min 升至 220 °C。进样量：1.0 µl。

7.1.2 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~200 amu。溶剂延迟时间：6.2 min。

参考条件下测定目标化合物标准溶液得到的总离子流色谱图参见附录 A。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

样品分析前，用微量注射器移取 1.0 µl 的 4-溴氟苯溶液（4.7），通过气相色谱进样口直接进样，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-溴氟苯的关键离子及丰度评价表

质荷比 (m/z)	相对丰度评价	质荷比 (m/z)	相对丰度评价
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 校准曲线的建立

先向容量瓶中加入少量甲醇（4.1），然后用微量注射器分别移取一定量的目标化合物标准溶液（4.2~4.5）于一组容量瓶中，加入内标标准溶液（4.6）25.0 µl 后，用甲醇（4.1）定容至标线，摇匀。配制成目标化合物浓度分别为 5.00 µg/ml、10.0 µg/ml、20.0 µg/ml、50.0 µg/ml、100 µg/ml，内标物浓度为 50.0 µg/ml 的混合标准系列（参考浓度）。按照仪器参考条件（7.1），由低浓度到高浓度依次进样分析，记录标准系列目标化合物及内标的保留时间、

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 点某目标化合物的相对响应因子 (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 点某目标化合物的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物定量离子的响应值；

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浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物的浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

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} ——某目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

7.2.4 校准曲线法

以目标化合物浓度与内标物浓度的比值为横坐标，以目标化合物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

按照与校准曲线的建立 (7.2.2) 相同的仪器分析条件进行试样 (6.2) 的测定。如果试样中目标化合物浓度不在标准系列的浓度范围内，应适当调整样品的稀释倍数 D 后再测定。

7.4 空白试验

以甲醇 (4.1) 代替样品，按照与试样测定 (7.3) 相同的仪器分析条件进行空白试样 (6.3) 的测定。

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，对目标化合物进行定性。

8.1.1 保留时间定性

样品分析前，建立保留时间窗口 $t \pm 3S$ 。 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。样品分析时，目标化合物应在保留时间窗口内出峰。

8.1.2 质谱离子定性

目标化合物的定量、定性离子以及标准质谱图中相对丰度高于 30% 的所有离子均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

目标化合物经定性鉴别后，采用平均相对响应因子或校准曲线法进行定量计算。目标化合物的定量离子和定性离子参见附录 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，样品中目标化合物的质量分数 w_x 按式(3)进行计算。

$$w_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times D \times V \times 10^{-6}}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m} \times 100\% \quad (3)$$

式中： w_x ——样品中某目标化合物的质量分数，%；

A_x ——某目标化合物定量离子的响应值；

A_{IS} ——内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——内标物的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

\overline{RRF} ——某目标化合物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 ——称样所用容量瓶的定容体积，ml；

10^{-6} —— μg 换算为 g 的倍数。

8.2.2 校准曲线法

采用校准曲线法计算时，样品中目标化合物的质量分数 w_x 按式(4)进行计算。

$$w_x = \frac{\rho_x \times D \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad (4)$$

式中： w_x ——样品中某目标化合物的质量分数，%；

ρ_x ——由校准曲线得到的某目标化合物的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

D ——样品稀释倍数；

m ——样品的取样量，g。

V ——称样所用容量瓶的定容体积，ml；

10^{-6} —— μg 换算为 g 的倍数。

8.2.3 测定结果的保留位数

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。

8.3 结果表示

样品测定结果按照“成分含 $\times\times$ ”表示。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 个实验室分别对 3 个模拟样品进行了 6 次平行测定。实验室内相对标准偏差为 0.3%~14%；实验室间相对标准偏差为 5.6%~19%；重复性限为 1.2%~8.9%；再现性限为 2.2%~16.9%。

方法精密度具体测试结果参见附录 C。

9.2 准确度

6 个实验室分别对目标化合物含量不同的 3 个模拟样品进行了加标回收测定，加标回收率均值为 89.5%~104%。

方法准确度具体测试结果参见附录 C。

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。空白试样中目标化合物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，标准系列各点目标化合物的相对响应因子（*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 1 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 $\pm 20\%$ 以内。否则，须重新绘制校准曲线。

10.3 平行样

每 10 个样品或每批次样品（ ≤ 10 个/批）应分析 1 个平行样。平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，分类保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

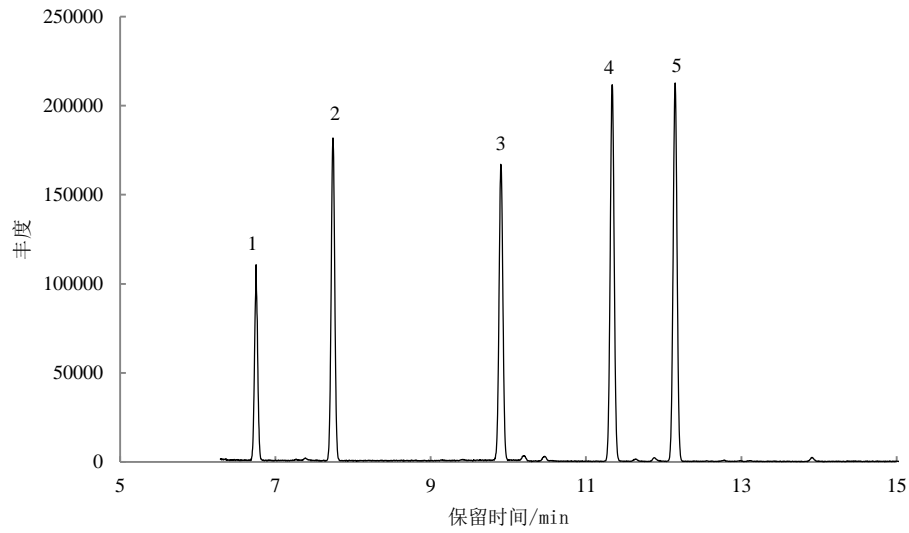
12 注意事项

12.1 样品采集须在被抽测单位及相关专业人员的配合和帮助下进行。采样人员应熟悉被采集样品的特性、安全操作知识和处理方法，采样过程中严格遵守 GB/T 3723 的各项安全规定。

12.2 在符合质量保证和质量控制要求的前提下，测定结果出现单一组分的质量浓度大于 100%或多组分的质量浓度之和大于 100%的情况，均属于在方法允许误差范围内的合格结果。

附录 A
(资料性附录)
参考色谱图

图 A.1 给出了参考条件下测定目标化合物标准溶液得到的总离子流色谱图。



1—1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b); 2—1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 (CFC-113); 3—一溴一氯甲烷 (CH₂BrCl); 4—1,1,1-三氯乙烷 (TCA); 5—四氯化碳 (CTC)

图 A.1 目标化合物标准溶液的总离子流色谱图

附录 B

(资料性附录)

目标化合物及内标物的定量和定性离子

表 B.1 给出了目标化合物及内标物的定量和定性参考离子。

表 B.1 目标化合物及内标物的定量和定性离子

序号	目标化合物	简称	CAS 号	类型	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	1,1-二氯-1-氟乙烷	HCFC-141b	1717-00-6	目标化合物	81	83、61、101
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三 氟乙烷	CFC-113	76-13-1	目标化合物	101	151、103、153
3	1,1,1-三氯乙烷	TCA	71-55-6	目标化合物	97	99、61、119
4	四氯化碳	CTC	56-23-5	目标化合物	117	119、121、82
5	一溴一氯甲烷	CH ₂ BrCl	74-97-5	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

目标化合物	含量测定均值 (%)	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 (%)	再现性限 R (%)
HCFC-141b	57.6	1.0~8.4	6.5	6.6	12.1
	28.1	1.6~7.7	6.8	3.2	6.0
	9.8	1.1~13	5.6	1.7	2.2
CFC-113	29.6	2.2~12	10	5.1	9.5
	9.5	3.1~14	14	1.6	3.9
	61.3	0.5~7.9	8.6	8.9	16.9
TCA	57.3	0.8~5.9	7.7	6.1	13.6
	28.7	1.0~8.6	8.6	3.7	7.7
	10.2	2.9~6.8	7.2	1.2	2.3
CTC	10.3	1.7~9.4	13	1.4	4.0
	60.4	0.9~6.1	7.8	6.5	14.5
	29.1	0.3~5.4	19	2.0	15.3

表 C.2 方法准确度

目标化合物	原始含量 (%)	加标含量 (%)	加标回收率 \bar{P} (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
HCFC-141b	57.6	59.6	89.5	89.5 ± 12.4
	28.1	29.3	95.2	95.2 ± 18.4
	9.8	10.2	98.4	98.4 ± 12.8
CFC-113	29.6	30.1	94.9	94.9 ± 10.8
	9.5	9.9	100	100 ± 17.8
	61.3	60.2	101	101 ± 22.0
TCA	57.3	58.5	98.1	98.1 ± 17.0
	28.7	29.7	96.7	96.7 ± 16.2
	10.2	9.8	104	104 ± 17.6
CTC	10.3	10.0	94.6	94.6 ± 14.4
	60.4	58.2	99.9	99.9 ± 17.6
	29.1	30.4	98.0	98.0 ± 7.6