

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-202□

## 液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/气相色谱-质谱法

Liquid Refrigerants—Determination of CFC-11 and  
HCFC-123—Headspace/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 术语和定义.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	7
13 注意事项.....	8
附录 A（资料性附录） 目标化合物的总离子流图.....	9
附录 B（资料性附录） 目标化合物的定性离子、定量离子.....	10
附录 C（资料性附录） 方法精密度和准确度.....	11

# 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，规范液态制冷剂CFC-11和HCFC-123的测定方法，制定本标准。

本标准规定了液态制冷剂CFC-11和HCFC-123测定的顶空/气相色谱-质谱法。

本标准的附录A、附录B和附录C均为资料性附录。

本标准首次发布。

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、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。

# 液态制冷剂 CFC-11和HCFC-123的测定 顶空/气相色谱- 质谱法

警告:本方法使用的标准溶液为易挥发的有毒化学品,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

本标准规定了测定液态制冷剂三氟一氯甲烷(CFC-11)和2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(HCFC-123)的顶空/气相色谱-质谱法。

本标准适用于液态制冷剂CFC-11和HCFC-123质量分数的测定,不适用于CFC-11和HCFC-123纯度的测定。

当取样量为0.5g,在本标准规定的条件下,CFC-11和HCFC-123的方法检出限分别为0.5%和0.4%,测定下限分别为2.0%和1.6%。

## 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

SN/T 2537 进出口制冷剂检验取样方法

## 3 方法原理

在一定的温度条件下,顶空瓶内试样中的目标化合物向液上空间挥发,产生一定的蒸气压并达到气液两相动态平衡。试样经气相色谱分离,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 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 4.1

**制冷剂 refrigerant**

在制冷系统中用于传递热量的流体,在低温低压环境吸收热量,在高温高压环境释放热量,通常伴有相变过程。

## 4.2

**氯氟烃 chlorofluorocarbons; CFCs**

饱和烃的氢原子完全被氯和氟取代后生成的化合物。

## 4.3

**氢氯氟烃 hydrochlorofluorocarbons; HCFCs**

饱和烃的氢原子没有完全被氯和氟取代后生成的化合物。

## 5 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。实验用水为不含目标化合物的二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

5.1 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)：液相色谱纯。

5.2 三氯一氟甲烷 (CFC-11) 标准溶液： $\rho(\text{CCl}_3\text{F})=200 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，或更高浓度的标准溶液，市售有证标准溶液，参照标准溶液证书相关说明保存。

5.3 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-123) 标准溶液： $\rho(\text{CF}_3\text{CHCl}_2)=200 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，或更高浓度的标准溶液，市售有证标准溶液，参照标准溶液证书相关说明保存。

注：亦可购置 CFC-11 和 HCFC-123 的混合标准溶液， $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

5.4 一溴一氯甲烷 (CH<sub>2</sub>BrCl) 内标标准溶液： $\rho(\text{CH}_2\text{BrCl})=20000 \text{ mg/L}$ ，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。

5.5 一溴一氯甲烷 (CH<sub>2</sub>BrCl) 内标标准使用溶液： $\rho(\text{CH}_2\text{BrCl})=2000 \text{ mg/L}$ ，用甲醇 (5.1) 稀释内标标准溶液 (5.4)，临用现配；或购置市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，参照标准溶液证书相关说明保存。

5.6 4-溴氟苯 (BFB)： $\rho=25 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。

5.7 载气：高纯氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

## 6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱仪：色谱部分具有分流/不分流进样口，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) 和选择离子 (SIM) 扫描、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

6.2 顶空进样器：加热温度控制范围在室温至 120℃ 可调，温度控制精度为  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

6.3 色谱柱：多孔层开管毛细管柱，60 m $\times$ 0.32 mm。固定相为键合硅胶，或其他等效毛细管柱。

6.4 分析天平：实际分度值 0.0001 g。

6.5 采样瓶：棕色螺口玻璃瓶，具聚四氟乙烯内衬的硅橡胶垫，40 ml，或其他同类采样瓶。

6.6 顶空进样瓶：玻璃顶空瓶、密封垫 (聚四氟乙烯/硅橡胶材质)、密封盖 (螺旋盖或一次性压盖)，20 ml，或与顶空进样器 (6.2) 配套的玻璃顶空瓶。

6.7 取样导管：采用不锈钢或其他耐腐蚀弹性金属管或聚四氟乙烯塑料管制作而成。取样

前，将取样导管置于 110℃烘箱中烘烤 1 h，取样结束后应及时拆卸取样管并妥善保管。保持导管清洁干燥，防止杂物或污物进入。

6.8 滴管：带乳胶头，玻璃材质，用于实验室移取样品。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品采集和保存

样品采集前首先了解采集样品的实际情况，样品采集参照 GB/T 6678 和 GB/T 6680 相关规定执行，样品保存参照 SN/T 2537 相关规定执行。

样品存储于小钢瓶时，按生产批次抽取，同一批号抽取 1 瓶小钢瓶样品，运回实验室；样品存储于大型钢瓶或集装压力储罐时，同一批号大型钢瓶或集装压力储罐抽取 1 瓶（罐）采样，采样时，将取样导管（6.7）的一端与大型钢瓶或集装压力罐的阀门连接，另一端置于采样瓶（6.5）内，打开阀门，样品沿壁缓慢导入采样瓶中，采样瓶上部留有一定空间，拧紧瓶盖，每个大型钢瓶或集装压力罐采集 2 份样品，1 份用于分析，1 份作为留样保存。

采集的小钢瓶样品在常温密封条件下运输和保存，在装卸运输过程中，严禁撞击拖拉、摔落和直接暴晒，应在阴凉干燥的地方存放，房间通风条件良好，不得靠近热源，严禁日晒雨淋；采集到采样瓶（6.5）的样品，在 4℃下密封避光运输和保存。

注 1：本标准仅适用于取样导管（6.7）能导出液态样品的制冷剂采样。

注 2：CFC-11 和 HCFC-123 沸点接近于室温，对大型钢瓶或集装压力储罐的采集，应先小心排出气体后，再取液体。

### 7.2 试样的制备

小钢瓶样品：用取样导管（6.7）将采集的小钢瓶中的样品缓慢导入采样瓶（6.5）后，从采样瓶中取样称量。采样瓶样品：直接从采样瓶中取样称量。

制样时，用滴管（6.8）取约 0.5 g 样品至预装约 5 ml 甲醇（5.1）的 10.0 ml 容量瓶中，准确称量至 0.0001 g，用甲醇（5.1）定容，摇匀后得到一次稀释样品 A；使用微量注射器从一次稀释样品 A 中吸取 100 μl 至另一 10.0 ml 容量瓶中，用甲醇（5.1）定容，摇匀后得到二次稀释样品 B；使用微量注射器从二次稀释样品 B 中吸取 20.0 μl 至装有 10 ml 实验用水的顶空进样瓶（6.6）中，即样品共稀释 50000 倍，最后加入内标标准使用溶液（5.5）30.0 μl 后，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  $D$ 。

注：CFC-11 和 HCFC-123 沸点接近于室温，对小钢瓶取样时，应先小心排出气体后，再倾倒取出液体于采样瓶（6.5）中；称量前，样品与滴管（6.8）同时于 4℃冷藏放置 2 h 后再使用。

### 7.3 空白试样

用甲醇（5.1）代替样品，按照与试样制备（7.2）相同的步骤制备空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

#### 8.1.1 顶空进样参考条件

取样针方式：加热平衡温度：60℃；加热平衡时间：3 min；取样针温度：70℃；进样体积：250  $\mu\text{l}$ 。

定量环方式：加热平衡温度：60℃；加热平衡时间：3 min；传输线温度：110℃；定量环温度：100℃；进样体积：1000  $\mu\text{l}$ 。

#### 8.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：200℃；载气：高纯氦气（5.7）；进样模式：分流进样（分流比 50:1）；柱流量（恒流模式）：0.8 ml/min。程序升温：100℃保持 0.0 min，以 10℃/min 升至 220℃，保持 3.0 min。

#### 8.1.3 质谱参考条件

离子源：电子轰击（EI）源；离子源温度：230℃；离子化能量：70 eV；传输线温度：250℃；四极杆温度：150℃。扫描方式：全扫描（Scan）。扫描范围：45 amu~300 amu。

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 中的图 A.1。

## 8.2 校准

### 8.2.1 仪器性能检查

用微量注射器移取 2.0  $\mu\text{l}$  的 4-溴氟苯溶液（5.6），通过气相色谱进样口直接进样，或将 50.0  $\mu\text{l}$  的 4-溴氟苯溶液（5.6）加入到 10 ml 水中，通过顶空进样器（6.2）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-溴氟苯关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
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%	-	-

### 8.2.2 校准曲线的建立

用微量注射器分别移取一定量的目标化合物标准溶液（5.2~5.3）于容量瓶中，用甲醇

(5.1) 定容至标线, 摇匀, 配制成目标化合物浓度均为 100  $\mu\text{g/ml}$  的混合标准使用溶液。用微量注射器分别移取 5.0  $\mu\text{l}$ 、10.0  $\mu\text{l}$ 、25.0  $\mu\text{l}$ 、50.0  $\mu\text{l}$ 、100  $\mu\text{l}$ 、200  $\mu\text{l}$ 、400  $\mu\text{l}$  的上述混合标准使用溶液, 于装有 10 ml 实验用水的顶空瓶 (6.6) 中, 然后加入内标标准使用溶液 (5.5) 30.0  $\mu\text{l}$ , 配制成目标化合物浓度分别为 0.05  $\mu\text{g/ml}$ 、0.10  $\mu\text{g/ml}$ 、0.25  $\mu\text{g/ml}$ 、0.50  $\mu\text{g/ml}$ 、1.00  $\mu\text{g/ml}$ 、2.00  $\mu\text{g/ml}$  和 4.00  $\mu\text{g/ml}$ , 内标物浓度为 6.00  $\mu\text{g/ml}$  的混合标准系列 (参考浓度)。按照仪器参考条件 (8.1), 由低含量到高含量依次测定, 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。

### 8.2.3 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;

$\rho_{IS}$ ——标准系列中内标物的浓度,  $\mu\text{g/ml}$ ;

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

某目标化合物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。

### 8.2.4 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。

### 8.3 试样测定

将制备后的试样 (7.2) 按照仪器条件 (8.1) 进行测定。

### 8.4 空白试验

按照与试样测定 (8.3) 相同的仪器条件和步骤进行空白试样 (7.3) 的测定。



## 9 结果计算与表示

### 9.1 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。目标化合物的定量离子和定性离子参见附录 B。

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。

目标化合物的标准质谱图中相对丰度高于 30% 的所有离子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应在  $\pm 30\%$  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。

### 9.2 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。

#### 9.2.1 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;

$\rho_{IS}$ ——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;

$V$ ——一次稀释样品 A 的定容体积, ml;

$10^{-6}$ —— $\mu\text{g}$  换算为 g。

#### 9.2.2 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, %;

$\rho_x$ ——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;

$V$ ——一次稀释样品 A 的定容体积, ml;

$10^{-6}$ —— $\mu\text{g}$  换算为  $\text{g}$ 。

### 9.3 结果表示

测定含量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。  
结果按照“成分含 $\times\times$ 、 $\times\times$ 、……”表示。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6 个实验室分别对 3 个实际样品进行了 6 次平行测定。实验室内相对标准偏差为 1.0%~13%；实验室间相对标准偏差为 3.4%~20%；重复性限为 1.5%~13%；再现性限为 2.7%~28%。

方法精密度具体测试结果参见附录 C 中的表 C.1。

### 10.2 准确度

6 个实验室分别对目标化合物含量不同的 3 个实际样品进行了加标回收测定，加标回收率均值为 95.2%~104%。

方法准确度具体测试结果参见附录 C 中的表 C.2。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每 10 个样品或每批次样品（ $\leq 10$  个/批）应至少分析 1 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。

### 11.2 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 $\geq 0.995$ 。否则，应查找原因，重新绘制校准曲线。

连续分析时，每 24 h 分析一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。

### 11.3 平行样

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

## 12 废物处理

实验中产生的废液和废物应集中收集，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。

### 13 注意事项

13.1 采样时，须在抽测单位配合下，同时有熟悉液态制冷剂产品特性、安全操作相关知识的专业人员帮助下进行。

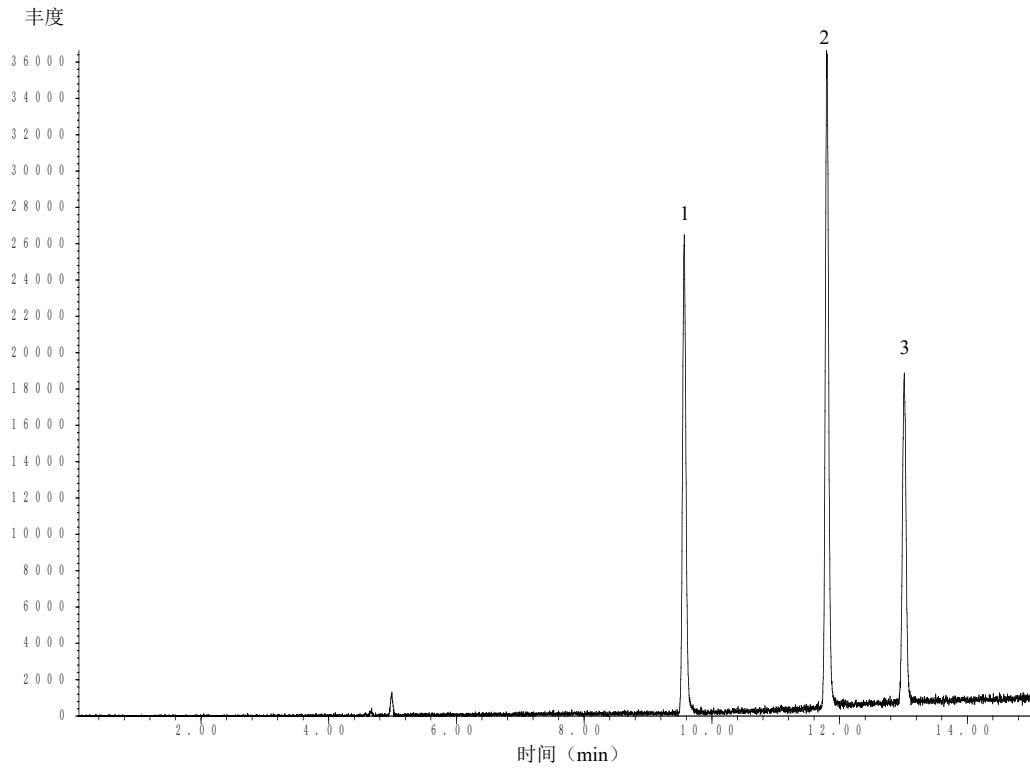
13.2 在通过阀门取液体样品时，为避免阀门开位卡住时可能导致液体的大量流出，采样设备应具有随时限制流出总量和流速的装置。

13.3 在采样前，应按照 GB/T 6678 的要求，确定可行的采样方案；按照 GB/T 3723 要求确定安全采样措施。

13.4 在质量控制符合要求的情况下，出现单一组分质量分数或多组分质量分数之和大于 100% 的情况，其不代表监测分析错误，为监测分析方法的允许误差范围内的合格结果。

附录 A  
(资料性附录)  
目标化合物的总离子流色谱图

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—三氯一氟甲烷 (CFC-11)；2—2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-123)；3—一溴一氯甲烷 (CH<sub>2</sub>BrCl)；

图 A.1 目标化合物的总离子流色谱图

## 附录 B

### (资料性附录)

#### 目标化合物的定性离子、定量离子

表 B.1 按出峰顺序给出了目标化合物和内标化合物的中英文名称、定性离子、定量离子。

表 B.1 目标化合物的定性离子、定量离子

出峰顺序	目标化合物 中文名称	目标化合物 英文名称	CAS号	类型	定量离子 ( <i>m/z</i> )	定性离子 ( <i>m/z</i> )
1	三氯一氟甲烷 (CFC-11)	Trichlorofluoromethane	75-69-4	目标化合物	101	103, 105, 66
2	2,2-二氯-1,1,1- 三氟乙烷 (HCFC-123)	2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethane	306-83-2	目标化合物	83	85, 67, 69
3	一溴一氯甲烷 (CH <sub>2</sub> BrCl)	Bromochloromethane	74-97-5	内标化合物	49	130,128,51

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	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 $R$ (%)
CFC-11	10.7	3.1~13	5.6	2.4	2.7
	49.5	1.6~7.0	6.8	7.7	12
	84.6	2.6~8.5	11	13	28
HCFC-123	87.1	1.0~8.0	9.6	13	26
	48.1	1.7~10	3.4	8.6	9.1
	9.6	1.9~10	20	1.5	5.5

表 C.2 方法准确度

目标化合物	本底含量 (%)	加标含量 (%)	加标回收率 $\bar{P}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
CFC-11	9.9	8.0	100	100%±30%
	45.9	40.2	104	104%±20%
	85.5	80.4	99.9	99.9%±24%
HCFC-123	77.5	80.9	102	102%±16%
	44.2	40.5	102	102%±19%
	9.0	8.1	95.2	95.2%±24%