

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1194—2021

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**

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。

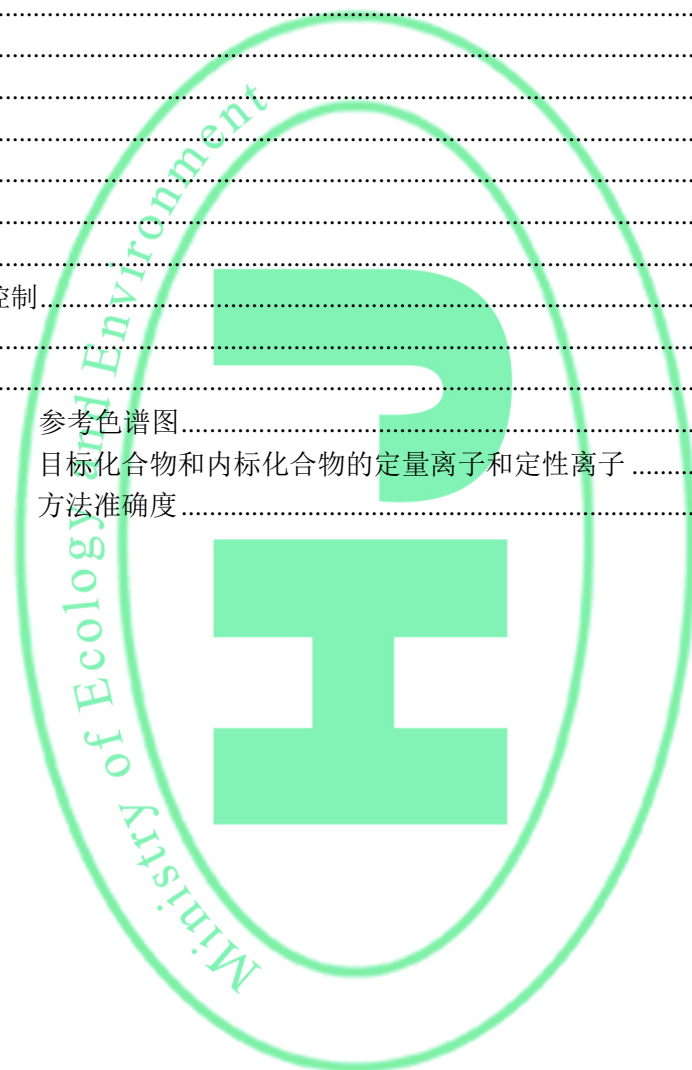
2021-10-09 发布

2021-10-09 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 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示.....	6
10 准确度	7
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处置	7
13 注意事项	7
附录 A（资料性附录） 参考色谱图.....	9
附录 B（资料性附录） 目标化合物和内标化合物的定量离子和定性离子	10
附录 C（资料性附录） 方法准确度.....	11



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，规范液态制冷剂中 CFC-11 和 HCFC-123 的测定方法，制定本标准。

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

本标准的附录 A~附录 C 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。

本标准主要起草单位：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、广东省生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2021 年 10 月 9 日批准。

本标准自 2021 年 10 月 9 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

本标准规定了测定液态制冷剂中三氯一氟甲烷（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中 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 0.5 g，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

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 3723	工业用化工产品采样安全通则
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 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

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。

3.2

液态制冷剂 liquid refrigerant

在温度 20 °C 和压力 101.3 kPa 下呈液态的制冷剂。

4 方法原理

在一定的温度条件下，顶空进样瓶内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。

5 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。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_3OH ）：高效液相色谱纯。

5.2 三氟一氯甲烷（CFC-11）标准溶液： $\rho(\text{CCl}_3\text{F})=200\text{ mg/L}$ ，或更高质量浓度，溶剂为甲醇的市售有证标准溶液，按照标准溶液证书相关说明保存，临用现开。

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

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_2BrCl ）内标标准溶液： $\rho(\text{CH}_2\text{BrCl})=2000\text{ mg/L}$ ，或更高质量浓度，溶剂为甲醇的市售有证标准溶液，按照标准溶液证书相关说明保存，临用现开。

5.5 4-溴氟苯（BFB）溶液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF})=25\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇的市售有证标准溶液，按照标准溶液证书相关说明保存。

5.6 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 取样导管：采用不锈钢或其他耐腐蚀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 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘烤 1 h，取样结束后应及时拆卸取样导管并妥善保管。保持导管清洁干燥，防止杂物或污物进入。

6.2 采样瓶：棕色螺口玻璃瓶，具聚四氟乙烯（PTFE）涂层的硅橡胶隔垫，40 ml，或其他同类采样瓶。

6.3 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 电子轰击离子源。

6.4 顶空自动进样器：加热温度控制范围在室温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 可调，温度控制精度为 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ，具备定量环或进样针进样功能。

6.5 顶空进样瓶：瓶体为玻璃材质，密封垫为聚四氟乙烯/硅橡胶材质，密封盖为螺旋盖或一次性压盖，20 ml，或与顶空自动进样器（6.4）配套的玻璃顶空瓶。

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

6.7 分析天平：实际分度值 0.0001 g。

6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

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。

样品存储于非重复充装钢瓶或重复充装钢瓶（容积 $\leq 10\text{ L}$ ，以下简称“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；样品存储于贮槽、槽车或重复充装钢瓶（容积 $> 10\text{ L}$ ）时，同一批号抽取 1 罐（瓶）采样，采样时，将取样导管（6.1）的一端与样品容器的采样口阀门连

接，另一端置于采样瓶（6.2）内，打开阀门，样品沿器壁缓慢导入采样瓶中，采样瓶上部留有一定空间，拧紧瓶盖，采集2份平行样品，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（6.2）的样品，在4℃以下冷藏、密封、避光运输和保存。

注：CFC-11和HCFC-123沸点接近于室温，对贮槽、槽车或重复充装钢瓶（容积>10 L）的采集，应先小心排出气体后，再取液体。

7.2 试样的制备

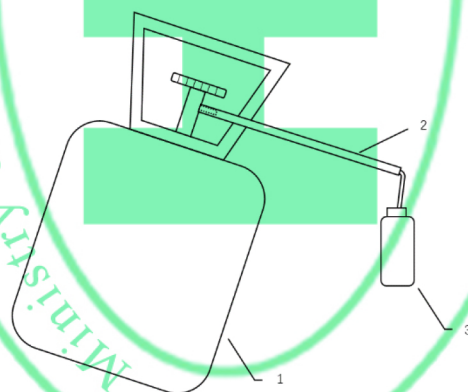
小钢瓶样品：用取样导管（6.1）将采集的小钢瓶中的样品缓慢导入采样瓶（6.2），小钢瓶样品取样示意图见图1。

制样时，向10.0 ml容量瓶中加入约5 ml甲醇（5.1）后称重，再用玻璃滴管从采样瓶（6.2）中移取约0.5 g样品至容量瓶中，再次称重，两次称重值相减，准确计算移取的样品重量（精确至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（6.5）中，即从样品A到样品C共稀释50000倍，最后加入内标标准溶液（5.4）30.0 μl后，待测。

如果试样中目标化合物质量浓度不在标准系列质量浓度范围内，应当调整稀释倍数后测定，同时记录稀释倍数D。

注1：试样制备时，从小钢瓶取样应先小心排出气体，再倾倒取出液体于采样瓶（6.2）中；

注2：称量前，样品与玻璃滴管同时于4℃以下冷藏放置2 h，取出后立即称量。



1——小钢瓶样品；2——取样导管；3——采样瓶。

图1 小钢瓶样品取样示意图

7.3 空白试样的制备

用甲醇（5.1）代替样品，按照与试样的制备（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

8.1.1.1 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 μl。

8.1.1.2 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 μl。

8.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：200 ℃；载气：氦气（5.6）；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：初始温度 100 ℃，以 10 ℃/min 升至 220 ℃，保持 3 min。

8.1.3 质谱参考条件

离子源：电子轰击离子源；离子源温度：230 ℃；离子化能量：70 eV；传输线温度：250 ℃；扫描方式：全扫描（Scan）；扫描范围：45 u~300 u。

参考条件下测定目标化合物和内标化合物标准溶液得到的总离子色谱图参见附录 A。

8.2 校准

8.2.1 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（5.5），通过气相色谱进样口直接进样，或将 50.0 μl 的 4-溴氟苯溶液（5.5）加入到装有 10 ml 实验用水的顶空进样瓶（6.5）中，通过顶空自动进样器（6.4）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，否则应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	95 峰的 15%~40%	174	大于 95 峰的 50%
75	95 峰的 30%~60%	175	174 峰的 5%~9%
95	基峰，100% 相对丰度	176	174 峰的 95%~101%
96	95 峰的 5%~9%	177	176 峰的 5%~9%
173	小于 174 峰的 2%	—	—

8.2.2 校准曲线的建立

用微量注射器或移液管分别移取等体积的目标化合物标准溶液（5.2~5.3）于容量瓶中，摇匀，配制目标化合物质量浓度均为 100 mg/L 的混合标准使用液。用微量注射器分别移取 5.0 μl、10.0 μl、25.0 μl、50.0 μl、100 μl、200 μl、400 μl 的上述混合标准使用液，于装有 10 ml 实验用水的顶空进样瓶（6.5）中，然后加入内标标准溶液（5.4）30.0 μl，配制成目标化合物质量浓度分别为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 和 4.00 mg/L，内标化合物质量浓度为 6.00 mg/L 的混合标准系列（参考质量浓度）。按照仪器参考条件（8.1），由低质量浓度到高质量浓度依次测定，记录标准系列目标化合物及内标化合物的保留时间、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 ），按照公式（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 点内标化合物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——标准系列中内标化合物的质量浓度，mg/L；

ρ_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物的质量浓度，mg/L。

某目标化合物的平均相对响应因子，按照公式（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

以目标化合物的质量浓度为横坐标，以目标化合物定量离子响应值与内标化合物定量离子响应值的比值和内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标，建立校准曲线。

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。

应多次分析标准溶液得到目标化合物的保留时间均值，以平均保留时间±3 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标化合物的保留时间应在其范围内。

样品中目标化合物定量离子、定性离子的相对丰度与标准系列中该目标化合物的相对丰度比较，其相对偏差应在±30%以内。

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。

9.3 结果计算

9.3.1 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 按公式 (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 ——试样中某目标化合物定量离子的响应值；
 ρ_{IS} ——试样中内标化合物的质量浓度，mg/L；
 D ——试样的稀释倍数；
 V ——一次稀释样品 A 的定容体积，ml；
 10^{-6} ——mg 换算为 g，ml 换算为 L 的单位换算系数；
 A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子的响应值；
 \overline{RRF} ——某目标化合物的平均相对响应因子；
 m ——样品的取样量，g。

9.3.2 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 按公式 (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 ——由校准曲线得到的试样中某目标化合物的质量浓度，mg/L；
 D ——试样的稀释倍数；
 V ——一次稀释样品 A 的定容体积，ml；
 10^{-6} ——mg 换算为 g，ml 换算为 L 的单位换算系数；
 m ——样品的取样量，g。

9.4 结果表示

质量分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。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对目标化合物质量分数不同的 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范围为 1.0%~13%；实验室间相对标准偏差范围为 3.4%~20%；重复性限范围为 1.5%~13%；再现性限范围为 2.7%~28%。

方法精密度测试结果参见附录 C 中表 C.1。

10.2 正确度

6 家实验室分别对目标化合物质量分数不同的 3 个实际样品进行了加标回收测定，加标回收率范围为 81.0%~123%，加标回收率最终值范围为 99.9%±24%~104%±20%。

方法正确度测试结果参见附录 C 中表 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（≤10 个/批）应至少分析 1 个空白试样，空白试样中目标化合物的质量分数不应超过方法检出限。

11.2 校准

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的相对标准偏差应≤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 应分析 1 个标准系列质量浓度中间点，其测定结果与标准值间的相对误差应在±20%以内。否则，应重新绘制校准曲线。

11.3 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在±20%以内。

12 废物处置

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 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 的要求确定安全采

样措施。

13.2 采样应在被抽测单位及相关专业人员的配合和帮助下进行。

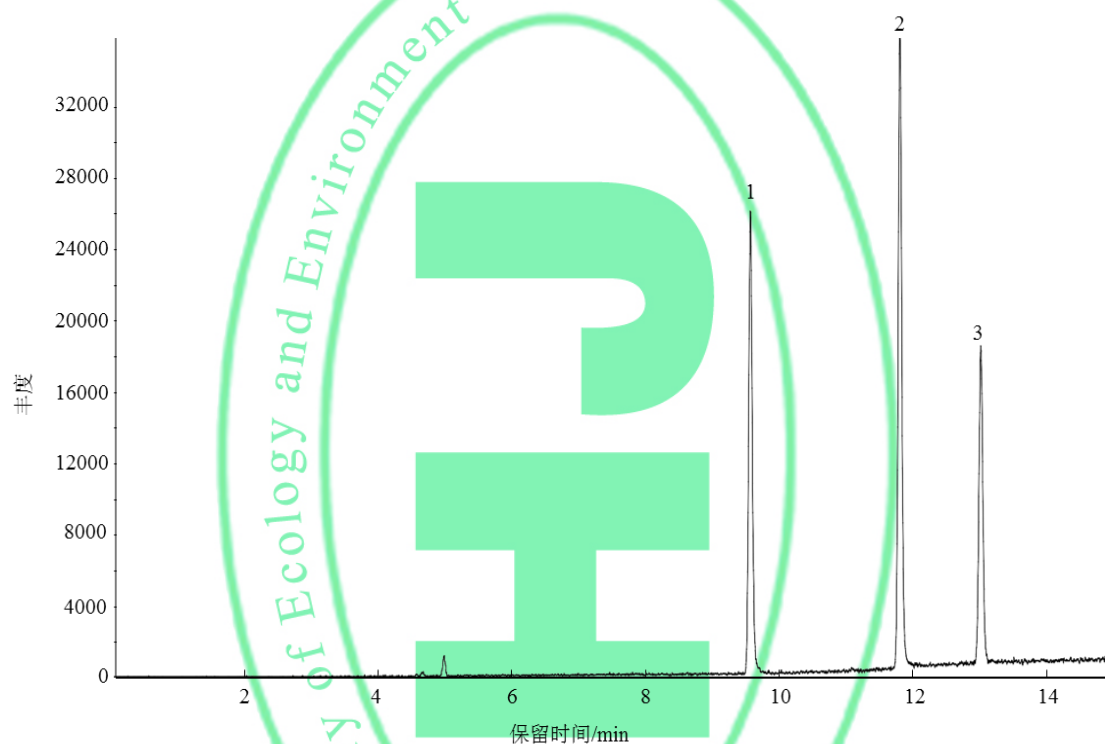
13.3 打开阀门取液体样品时，为避免阀门卡住可能导致液体的大量流出，采样设备应具有随时限制流出总量和流速的装置。在符合质量保证和质量控制要求的前提下，测定结果出现单一组分的质量分数大于 100%或多组分的质量分数之和大于 100%的情况，均属于在方法允许误差范围内的合格结果。

13.4 本方法的测定对象为高浓度、易挥发化学品，实验中应注意与环境样品分析实验室进行有效隔离。



附录 A
(资料性附录)
参考色谱图

图 A.1 给出了仪器参考条件下测定目标化合物 ($\rho=1.00$ mg/L) 和内标化合物 ($\rho=6.00$ mg/L) 标准溶液得到的总离子色谱图。



1——三氟一氟甲烷 (CFC-11)；2——2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-123)；3——一溴一氯甲烷 (CH_2BrCl)。

图 A.1 目标化合物和内标化合物的总离子色谱图

附录 B
(资料性附录)

目标化合物和内标化合物的定量离子和定性离子

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、定量离子和定性离子。

表 B.1 目标化合物和内标化合物的定量离子和定性离子

出峰顺序	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS No.	类型	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
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 ₂ BrCl)	Bromochloromethane	74-97-5	内标化合物	49	130、128、51

附录 C
(资料性附录)
方法准确度

精密度和正确度数据汇总见表 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 (%)	再现性限 (%)
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

注：测定均值、重复性限和再现性限均为质量分数。

表 C.2 方法正确度

目标化合物	样品含量 (%)	加标量 (%)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
CFC-11	9.9	8.0	81.3~123	100±30
	45.9	40.2	94.8~122	104±20
	85.5	80.4	86.1~113	99.9±24
HCFC-123	77.5	80.9	90.4~114	102±16
	44.2	40.5	94.8~118	102±19
	9.0	8.1	81.0~111	95.2±24

注：样品含量和加标量均为质量分数。