

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1196—2021

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**

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	3
9 结果计算与表示.....	4
10 准确度	6
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处置	6
13 注意事项	6
附录 A（资料性附录） 参考色谱图.....	8
附录 B（资料性附录） 目标化合物及内标化合物的定量离子和定性离子	9
附录 C（资料性附录） 方法准确度	10

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，规范工业清洗剂中 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中 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的气相色谱-质谱法。

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和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。

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

本标准规定了测定工业清洗剂中 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中 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 质量分数的测定，不适用于上述化合物纯度的测定。

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 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

工业清洗剂 industry cleaning agent

在工业生产和服务活动中，利用化学溶解、络合、乳化、润湿、渗透、分散、增溶、剥离等原理，去除装置、设备、设施、产品表面的污垢（包括油脂、涂料、油墨、胶质、积碳、粉尘等）而使用的液体化学品或制剂。

4 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。

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。

5.1 甲醇（CH₃OH）：高效液相色谱纯。

5.2 1,1-二氯-1-氟乙烷（HCFC-141b）标准溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{CFCl}_2)=2000 \text{ mg/L}$ ，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 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷（CFC-113）标准溶液： $\rho(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3)=2000 \text{ mg/L}$ ，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。

5.4 1,1,1-三氯乙烷（TCA）标准溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{CCl}_3)=1000 \text{ mg/L}$ ，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 四氯化碳（CTC）标准溶液： $\rho(\text{CCl}_4)=1000 \text{ mg/L}$ ，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。

5.6 一溴一氯甲烷（CH₂BrCl）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。

5.7 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。

5.8 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样勺：长手柄金属材质。

6.2 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。

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 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。

6.5 分析天平：实际分度值 0.0001 g。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

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（6.1）采集样品，然后将勺中样品转移至采样瓶（6.2），采样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 °C 以下冷藏、避光、密封运输和保存，防止受潮和灰尘进入。

其他要求参照 GB/T 6678 和 GB/T 6680 的相关规定执行。

7.2 试样的制备

向容量瓶中加入少量甲醇（5.1）后称重，再移取约 0.5 g 样品至容量瓶中，再次称重。2 次称重值相减，准确计算称取的样品重量（精确到 0.0001 g）。

将容量瓶中的试样用甲醇（5.1）定容至标线，摇匀。然后用甲醇（5.1）分步稀释 1000 倍，最后一步稀释时加入内标标准溶液（5.6），待测。待测试样中内标化合物质量浓度与标准系列中内标化合物质量浓度保持一致。

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，应适当调整稀释倍数后测定，同时记录稀释倍数 D 。

7.3 空白试样的制备

向容量瓶中加入少量甲醇（5.1），再加入内标标准溶液（5.6），用甲醇（5.1）定容至标线，摇匀。空白试样中内标化合物质量浓度与标准系列中内标化合物质量浓度保持一致。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：240 °C；载气：氦气（5.8）；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 min，以 5 °C/min 升至 100 °C，再以 15 °C/min 升至 220 °C；进样量：1.0 μ l。

8.1.2 质谱参考条件

离子源：电子轰击离子源；离子源温度：230 °C；离子化能量：70 eV；传输线温度：250 °C；扫描方式：全扫描（Scan）；扫描范围：45 u~200 u；溶剂延迟时间：6.2 min。

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 μ l 的 4-溴氟苯溶液（5.7），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，丰度 100%	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 标准系列的配制及测定

向容量瓶中加入少量甲醇（5.1），再用微量注射器分别移取一定量的目标化合物标准溶液（5.2～5.5）于容量瓶中，加入适量内标标准溶液（5.6）后，用甲醇（5.1）定容至标线，摇匀。配制成目标化合物质量浓度分别为 5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L，内标化合物质量浓度为 50.0 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进样分析，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：

$$\text{RRF}_i = \frac{A_i}{A_{\text{IS}_i}} \times \frac{\rho_{\text{IS}}}{\rho_i} \quad (1)$$

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，mg/L。

某目标化合物的平均相对响应因子 $\overline{\text{RRF}}$ ，按照公式（2）进行计算：

$$\overline{\text{RRF}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_i}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}$ ——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

以目标化合物质量浓度为横坐标，以目标化合物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

按照与标准系列的配制及测定（8.2.2）相同的仪器分析条件进行试样（7.2）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器分析条件进行空白试样（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。目标化合物的定性离子和定量离子参见附录 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性离子、定量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。

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

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 ——称样容量瓶的体积，L；

10^{-3} ——mg 换算为 g 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。

$$w_x = \frac{\rho_x \times D \times V \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad (4)$$

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 ——称样容量瓶的体积，L；

10^{-3} ——mg 换算为 g 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含量不同的3个样品进行了6次平行测定。实验室内相对标准偏差范围为0.29%~14%；实验室间相对标准偏差范围为5.6%~19%；重复性限范围为1.2%~8.9%；再现性限范围为2.2%~17%。

方法精密度数据参见附录C中表C.1。

10.2 正确度

6家实验室分别对目标化合物含量不同的3个样品进行了加标回收测定，加标回收率范围为79.5%~117%，加标回收率最终值为89.5%±12.4%~104%±17.6%。

方法正确度数据参见附录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含量不应超过方法检出限。

11.2 校准

目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应≤20%；或校准曲线相关系数应≥0.995。

连续分析时，每24h分析1个标准系列质量浓度中间点，其测定结果与标准系列该点质量浓度的相对误差应在±20%以内。

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分类收集，集中保管，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。

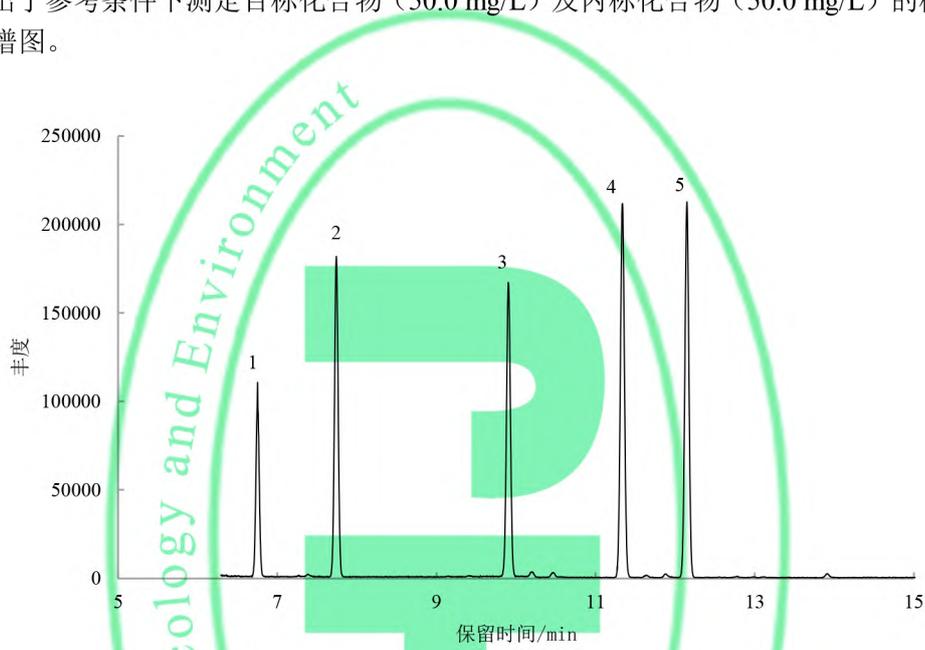
13.2 采样应在被抽测单位及相关专业人员的配合和帮助下进行。

13.3 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 给出了参考条件下测定目标化合物 (50.0 mg/L) 及内标化合物 (50.0 mg/L) 的标准溶液得到的总离子色谱图。



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 (CH_2BrCl) ;
4——1,1,1-三氯乙烷 (TCA) ; 5——四氯化碳 (CTC) 。

图 A.1 目标化合物及内标化合物标准溶液的总离子色谱图

附录 B

(资料性附录)

目标化合物及内标化合物的定量离子和定性离子

表 B.1 给出了目标化合物及内标化合物的定量离子和定性离子。

表 B.1 目标化合物及内标化合物的定量离子和定性离子

序号	化合物	英文名称	CAS No.	类型	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 (<i>m/z</i>)
1	1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)	1,1-Dichloro-1-fluoroethane	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)	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	76-13-1	目标化合物	101	151、103、153
3	1,1,1-三氯乙烷 (TCA)	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	目标化合物	97	99、61、119
4	四氯化碳 (CTC)	Carbon tetrachloride	56-23-5	目标化合物	117	119、121、82
5	一溴一氯甲烷 (CH ₂ BrCl)	Bromochloromethane	74-97-5	内标化合物	130	128、49、93

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 (%)
HCFC-141b	57.6	1.0~8.4	6.5	6.6	12
	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	0.54~7.9	8.6	8.9	17
TCA	57.3	0.89~5.9	7.7	6.1	14
	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	0.98~6.1	7.8	6.5	15
	29.1	0.29~5.4	19	2.0	15

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 (%)
HCFC-141b	57.6	59.6	80.1~98.3	89.5±12.4
	28.1	29.3	79.5~104	95.2±18.4
	9.8	10.2	89.9~105	98.4±12.8
CFC-113	29.6	30.1	91.2~101	94.9±10.8
	9.5	9.9	92.7~117	100±17.8
	61.3	60.2	87.0~117	101±22.0
TCA	57.3	58.5	82.9~106	98.1±17.0
	28.7	29.7	84.4~106	96.7±16.2
	10.2	9.8	88.7~115	104±17.6
CTC	10.3	10.0	91.1~105	94.6±14.4
	60.4	58.2	86.3~112	99.9±17.6
	29.1	30.4	95.9~102	98.0±7.6

注：样品含量和加标量均为质量分数。