

# HJ

## 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1195—2021

### 气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法

**Gaseous refrigerants—Determination of 10 halogenated hydrocarbons  
—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。

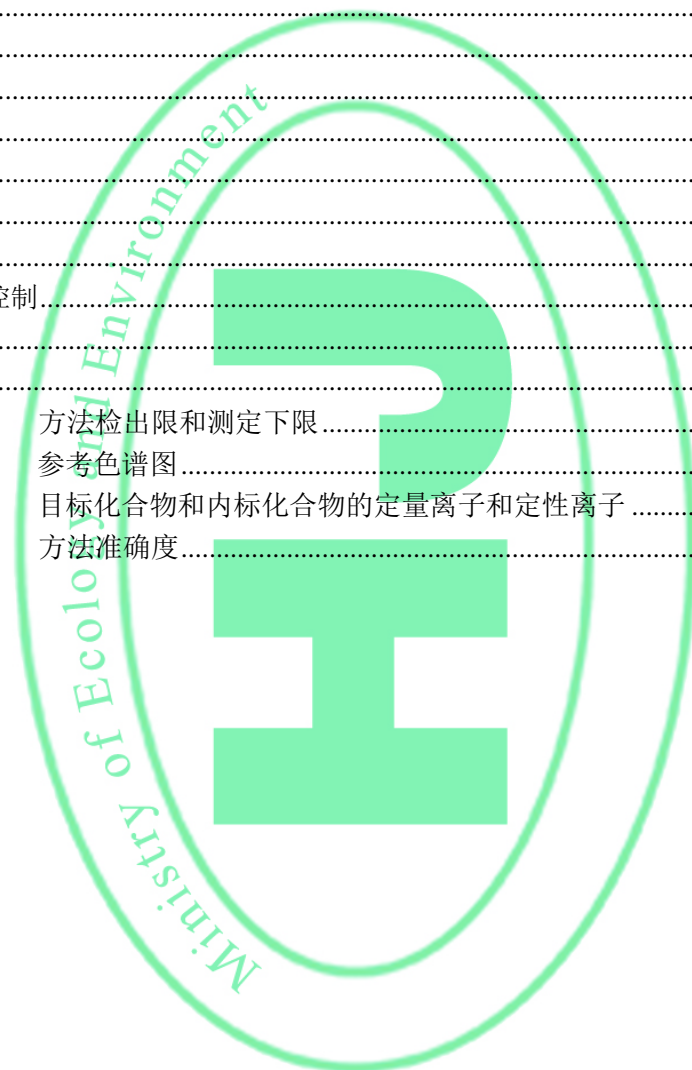
2021-10-09 发布

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 .....	3
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 .....	8
13 注意事项 .....	8
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	9
附录 B（资料性附录） 参考色谱图.....	10
附录 C（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 .....	11
附录 D（资料性附录） 方法准确度.....	12



## 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，规范气态制冷剂中 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b 等 10 种卤代烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定气态制冷剂中 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b 的气相色谱-质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 D 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。

# 气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法

## 1 适用范围

本标准规定了测定气态制冷剂中三氟甲烷 (HFC-23)、二氟甲烷 (HFC-32)、五氟乙烷 (HFC-125)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)、二氯二氟甲烷 (CFC-12)、一氯二氟甲烷 (HCFC-22)、1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)、1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)、1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124) 和 1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b) 等 10 种卤代烃的气相色谱-质谱法。

本标准适用于气态制冷剂中 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b 体积分数的测定，不适用于上述化合物纯度的测定。

当取样量为 20.0  $\mu\text{l}$ ，10 种卤代烃的方法检出限为 0.08%~0.09%；测定下限为 0.32%~0.36%。详见附录 A。

## 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 6681	气体化工产品采样通则
GB/T 26571	特种气体储存期规范
GB/T 37994	混合制冷剂采样通则
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

**气态制冷剂** gaseous refrigerant

在温度 20  $^{\circ}\text{C}$  和压力 101.3 kPa 下呈气态的制冷剂。

## 4 方法原理

在一定的温度条件下，样品中的目标化合物在顶空进样瓶中混合并达到平衡后，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的分析纯试剂。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 三氟甲烷 (HFC-23)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，存储于钢瓶中，参照证书相关说明保存。
- 5.2 二氟甲烷 (HFC-32)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，存储于钢瓶中，参照证书相关说明保存。
- 5.3 五氟乙烷 (HFC-125)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，存储于钢瓶中，参照证书相关说明保存。
- 5.4 1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，存储于钢瓶中，参照证书相关说明保存。
- 5.5 二氯二氟甲烷 (CFC-12)，纯度 $\geq 99.0\%$ ，存储于钢瓶中，参照证书相关说明保存。
- 5.6 一氯二氟甲烷 (HCFC-22)，纯度 $\geq 99.6\%$ ，存储于钢瓶中，参照证书相关说明保存。
- 5.7 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，存储于钢瓶中，参照证书相关说明保存。
- 5.8 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，存储于钢瓶中，参照证书相关说明保存。
- 5.9 1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，存储于钢瓶中，参照证书相关说明保存。
- 5.10 1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，存储于钢瓶中，参照证书相关说明保存。
- 5.11 内标化合物：1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea)，纯度 $\geq 99.6\%$ ，存储于钢瓶中，参照证书相关说明保存。
- 5.12 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。
- 5.13 氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 5.14 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。现场样品采集时，用于连接大型钢瓶或集装压力储罐与气袋 (6.2)；实验室试样制备时，用于连接装有减压阀 (6.3) 的小钢瓶样品与气袋 (6.2)。
- 6.2 气袋：氟聚合物薄膜气袋或铝塑复合膜气袋，带微量注射器取样阀，具可接取样导管 (6.1) 连接头，取样阀同时具备开启和关闭气袋功能。
- 6.3 减压阀：安装于样品小钢瓶瓶口，用于实验室取样时的气体减压。
- 6.4 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  $70 \text{ eV}$  电子轰击离子源。
- 6.5 顶空自动进样器：具备定量环或进样针进样功能。
- 6.6 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， $20 \text{ ml}$ ，或与顶空自动进样器 (6.5) 配套的玻璃瓶。使用前拧 (压) 紧密封盖，确保顶空进样瓶的气密性。
- 6.7 色谱柱：多孔层开管毛细管柱， $60 \text{ m}$  (柱长)  $\times 0.32 \text{ mm}$  (内径)，固定相为键合硅胶，或其他等效毛细管柱。
- 6.8 注射器：气密性注射器，玻璃材质， $10.0 \text{ } \mu\text{l}$ ， $25.0 \text{ } \mu\text{l}$ ， $250 \text{ } \mu\text{l}$ ， $500 \text{ } \mu\text{l}$ ， $100 \text{ ml}$ 。
- 6.9 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、GB/T 6681 和 GB/T 37994 相关规定执行，样品保存参照 GB/T 26571 和 SN/T 2537 相关规定执行。

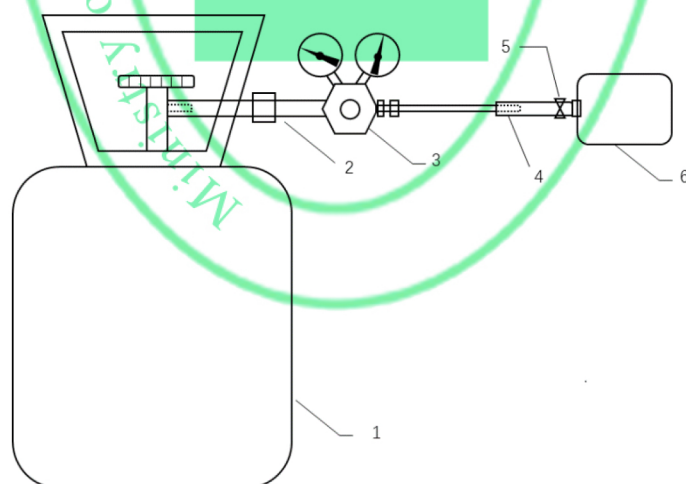
样品存储于非重复充装钢瓶或重复充装钢瓶（容积 $\leq 10$  L，以下简称“小钢瓶”）时，按生产批次抽取，同一批号抽取 1 瓶小钢瓶样品，运回实验室；样品存储于贮槽、槽车或重复充装钢瓶（容积 $> 10$  L）时，同一批号抽取 1 罐（瓶）采样，采样时，将取样导管（6.1）的一端与样品容器的采样口阀门连接，另一端与气袋（6.2）连接，打开阀门，样品缓慢导入气袋（6.2），采样后，拧紧气袋阀门，采集 2 份平行样品，1 份用于分析，1 份作为留样保存。

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；采集到气袋（6.2）的样品在常温下避光运输和保存，并存放在阴凉干燥的地方，7 d 内检测完毕。

注：使用气袋采样前，应检查并确保气袋（6.2）密封性良好；用氮气（5.13）清洗 3 次后备用；采样时，先用样品气清洗气袋（6.2）3 次，再采集样品。

### 7.2 试样的制备

小钢瓶样品：先用氮气（5.13）清洗气袋（6.2）3 次，再用样品置换气袋（6.2）3 次，待用。将减压阀（6.3）连接至小钢瓶，缓慢打开小钢瓶的阀门及减压阀（6.3），放出样品以置换减压阀（6.3）管路中气体。随后立即用取样导管（6.1）连接减压阀（6.3）和清洗后的气袋（6.2），打开减压阀（6.3），让适量的气体样品转移至气袋（6.2）中。小钢瓶样品取样示意图见图 1。使用气密性注射器（6.8）从上述气袋中移取 20.0  $\mu\text{l}$  样品经密封垫扎入顶空进样瓶（6.6）中，向顶空进样瓶（6.6）中加入 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷内标（5.11）10.0  $\mu\text{l}$ ，待测。



1——小钢瓶样品；2——减压阀接头；3——减压阀；4——取样导管；5——气袋开关阀；6——气袋。

图 1 小钢瓶样品取样示意图

气袋装样品：使用气密性注射器（6.8）从气袋（6.2）中移取 20.0  $\mu\text{l}$  样品经密封垫扎入顶空进样瓶（6.6）中，向顶空进样瓶（6.6）中加入 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷内标（5.11）10.0  $\mu\text{l}$ ，待测。

注：顶空进样瓶（6.6）应在清洁实验环境中准备，添加样品前，应拧紧或压实顶空进样瓶（6.6）瓶盖，实验室环境应不受待测物质污染；取样和试样准备工作应在通风良好的通风橱中操作。

### 7.3 空白试样的制备

用氮气（5.13）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

##### 8.1.1.1 取样针方式

加热平衡温度：50 °C；加热平衡时间：30 s；取样针温度：60 °C；进样体积：1000  $\mu$ l。

##### 8.1.1.2 定量环方式

加热平衡温度：50 °C；加热平衡时间：30 s；传输线温度：110 °C；定量环温度：100 °C；进样体积：1000  $\mu$ l。

#### 8.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：200 °C；载气：氮气（5.14）；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：90 °C 保持 6.0 min，以 5 °C/min 升至 140 °C，保持 3.0 min，以 25 °C/min 升至 220 °C，保持 5.0 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 °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：29 u~300 u。

参考条件下测定目标化合物和内标化合物标准物质得到的总离子色谱图参见附录 B。

### 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  $\mu$ l 的 4-溴氟苯溶液（5.12），通过气相色谱进样口直接进样；或移取 50.0  $\mu$ l 的 4-溴氟苯溶液（5.12）加入到装有 10 ml 实验用水的顶空进样瓶（6.6）中，通过顶空自动进样器（6.5）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 100 ml 气密性注射器 (6.8) 分别移取等体积各目标化合物 (5.1~5.10) 于 1 L 气袋 (6.2) 中, 配制成体积分数为 10% 的混合标准使用气体, 平衡 30 min 后使用, 临用现配。

用气密性注射器 (6.8) 分别移取 2.0  $\mu\text{l}$ 、10.0  $\mu\text{l}$ 、25.0  $\mu\text{l}$ 、50.0  $\mu\text{l}$ 、100  $\mu\text{l}$  和 200  $\mu\text{l}$  的上述混合标准使用气体于顶空进样瓶 (6.6) 中, 然后向上述顶空进样瓶 (6.6) 中加入内标化合物 (5.11) 10.0  $\mu\text{l}$ , 配制成顶空进样瓶 (6.6) 内目标化合物的体积分数分别为 0.0010%、0.0050%、0.0125%、0.0250%、0.0500% 和 0.100%, 内标化合物体积分数为 0.0500% 的混合标准系列 (参考体积分数)。按照仪器参考条件 (8.1), 由低体积分数到高体积分数依次测定, 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。

注: 实验室未配置顶空自动进样器 (6.5) 时, 采用气密性注射器 (6.8) 从顶空进样瓶 (6.6) 内取样后手动进样, 进样量为 1000  $\mu\text{l}$ 。

### 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 ( $\text{RRF}_i$ ), 按照公式 (1) 进行计算:

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

式中:  $\text{RRF}_i$ ——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;

$A_{\text{IS}_i}$ ——标准系列中第  $i$  点内标化合物定量离子的响应值;

$\varphi_{\text{IS}}$ ——标准系列中内标化合物的体积分数, %;

$\varphi_i$ ——标准系列中第  $i$  点某目标化合物的体积分数, %。

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;

$\text{RRF}_i$ ——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

以目标化合物的体积分数为横坐标, 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体积分数的乘积为纵坐标, 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 C。

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。

样品中目标化合物的定性离子、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

目标化合物经定性分析后，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体积分数  $\varphi_x$  按公式（3）进行计算。

$$\varphi_x = \frac{A_x \times \varphi_{IS} \times V \times 10^3}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times 20.0} \quad (3)$$

式中： $\varphi_x$ ——样品中某目标化合物的体积分数，%；  
 $A_x$ ——试样中某目标化合物定量离子的响应值；  
 $\varphi_{IS}$ ——试样中内标化合物的体积分数，%；  
 $V$ ——顶空进样瓶容积，ml；  
 $10^3$ ——ml 换算成  $\mu\text{l}$  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；  
20.0——取样体积， $\mu\text{l}$ 。

#### 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体积分数  $\varphi_x$  按公式（4）进行计算。

$$\varphi_x = \frac{\varphi_0 \times V \times 10^3}{20.0} \quad (4)$$

式中： $\varphi_x$ ——样品中某目标化合物的体积分数，%；  
 $\varphi_0$ ——由校准曲线得到的试样中某目标化合物的体积分数，%；

$V$ ——顶空瓶容积，ml；  
 $10^3$ ——ml 换算成  $\mu\text{l}$  的单位换算系数；  
 $20.0$ ——取样体积， $\mu\text{l}$ 。

### 9.3.3 单位换算

当需要将体积分数换算成质量浓度时，则目标化合物的质量浓度  $\rho_x$  按公式（5）进行计算。

$$\rho_x = \frac{\varphi_x \times M \times 10}{V_m} \quad (5)$$

式中： $\rho_x$ ——样品中某目标化合物的质量浓度， $\text{g}/\text{m}^3$ ；  
 $\varphi_x$ ——样品中某目标化合物的体积分数，%；  
 $M$ ——某目标化合物的摩尔质量， $\text{g}/\text{mol}$ ；  
 $10$ ——换算系数；  
 $V_m$ ——测定环境条件下气体的摩尔体积， $\text{L}/\text{mol}$ ，如  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ， $101.3\text{ kPa}$  时为  $24.5\text{ L}/\text{mol}$ 。

## 9.4 结果表示

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。

注：若有需要，可按 9.3.3 进行单位换算。

## 10 准确度

### 10.1 精密度

6 家实验室分别对目标化合物体积分数不同的 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  $0.3\% \sim 8.2\%$ ；实验室间相对标准偏差范围为  $1.9\% \sim 17\%$ ；重复性限范围为  $0.06\% \sim 8.8\%$ ；再现性限范围为  $0.27\% \sim 43\%$ 。

方法精密度测试结果参见附录 D 中表 D.1。

### 10.2 正确度

6 家实验室分别对目标化合物体积分数不同的 3 个实际样品进行了加标回收测定，加标回收率范围为  $61.0\% \sim 122\%$ 。加标回收率最终值为  $87.9\% \pm 18\% \sim 101\% \pm 12\%$ 。

方法正确度测试结果参见附录 D 中表 D.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

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  $\leq 20\%$ ；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。

## HJ 1195—2021

连续分析时，每 24 h 分析 1 个标准系列体积分数中间点，其测定结果与标准值间的相对误差应在  $\pm 20\%$  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 ( $\leq 10$  个/批) 应分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在  $\pm 20\%$  以内。

## 12 废物处置

实验中产生的废物应分类收集，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 和 GB/T 6681 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。

13.2 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。气密性注射器使用时，应确保注射器无堵塞现象，拉、推气密性注射器应平稳缓慢。

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体积分数大于 100% 或多组分的体积分数之和大于 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  
(规范性附录)  
方法检出限和测定下限

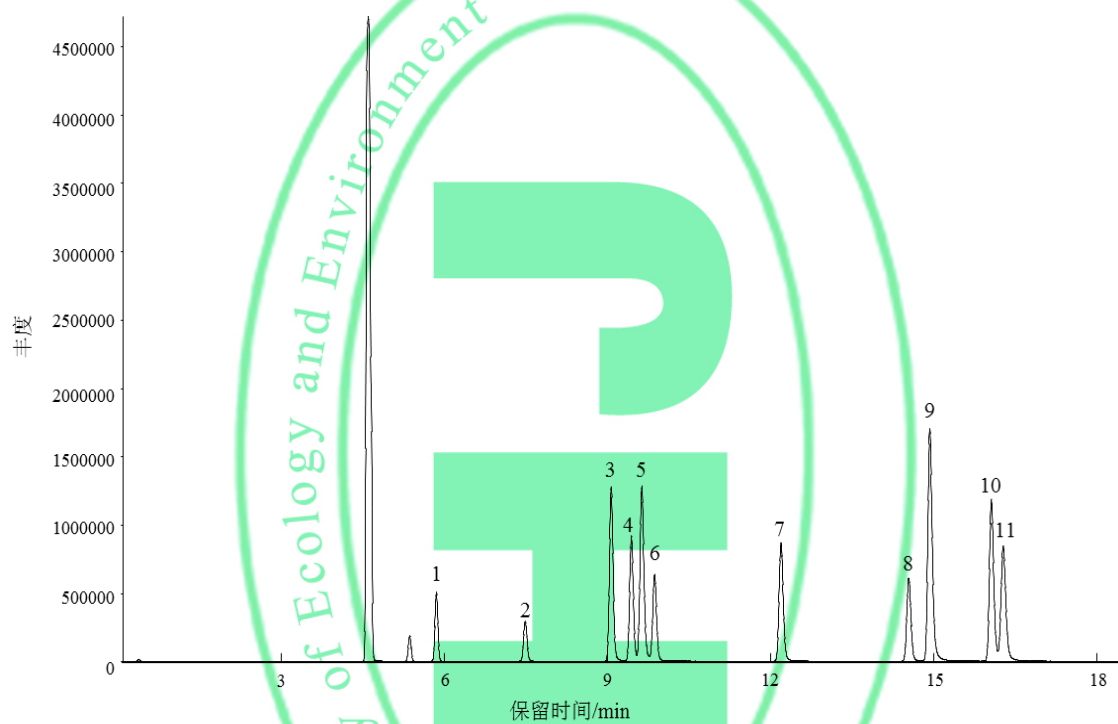
当取样量为 20.0  $\mu\text{l}$  时，方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	目标化合物 中文名称	方法检出限 (%)	测定下限 (%)
1	三氟甲烷 (HFC-23)	0.09	0.36
2	二氟甲烷 (HFC-32)	0.09	0.36
3	五氟乙烷 (HFC-125)	0.09	0.36
4	1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)	0.09	0.36
5	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	0.09	0.36
6	一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	0.08	0.32
7	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	0.09	0.36
8	1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)	0.09	0.36
9	1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124)	0.08	0.32
10	1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	0.09	0.36

附录 B  
(资料性附录)  
参考色谱图

图 B.1 给出了仪器参考条件下测定目标化合物 ( $\varphi=0.0500\%$ ) 和内标化合物 ( $\varphi=0.0500\%$ ) 标准物质得到的总离子色谱图。



1——三氟甲烷 (HFC-23); 2——二氟甲烷 (HFC-32); 3——五氟乙烷 (HFC-125); 4——1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a);  
5——二氯二氟甲烷 (CFC-12); 6——一氯二氟甲烷 (HCFC-22); 7——1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a);  
8——1,1,1-二氟乙烷 (HFC-152a); 9——1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea); 10——1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124);  
11——1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)。

图 B.1 目标化合物和内标化合物的总离子色谱图

附录 C  
(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 C.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 C.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	三氟甲烷 (HFC-23)	Trifluoromethane	75-46-7	目标化合物	69	51、31
2	二氟甲烷 (HFC-32)	Difluoromethane	75-10-5	目标化合物	51	33、31
3	五氟乙烷 (HFC-125)	Pentafluoroethane	354-33-6	目标化合物	51	101、69
4	1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)	1,1,1-Trifluoroethane	420-46-2	目标化合物	69	65、45
5	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	目标化合物	85	87、50
6	一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	Chlorodifluoromethane	75-45-6	目标化合物	51	67、31
7	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	1,1,1,2-Tetrafluoroethane	811-97-2	目标化合物	33	69、83
8	1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)	1,1-Difluoroethane	75-37-6	目标化合物	51	65、47
9	1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea)	1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane	431-89-0	内标化合物	69	151、82
10	1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124)	1-Chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane	2837-89-0	目标化合物	67	51、31
11	1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	1-Chloro-1,1-difluoroethane	75-68-3	目标化合物	65	45、85

附 录 D  
(资料性附录)  
方法准确度

精密度和正确度数据汇总见表 D.1 和表 D.2。

表 D.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 (%)
HFC-23	1.00	1.0~4.1	15	0.12	0.42
	9.92	1.8~5.7	5.0	1.0	1.7
	95.3	0.5~2.7	12	4.7	32
HFC-32	1.00	3.6~8.2	12	0.15	0.36
	9.64	0.6~6.4	8.7	1.1	2.6
	98.3	1.4~3.1	12	6.3	33
HFC-125	1.02	1.0~3.4	12	0.07	0.34
	9.90	0.9~5.2	6.8	0.89	2.1
	97.2	0.7~5.4	9.0	6.8	25
HFC-143a	1.01	0.9~3.7	11	0.07	0.33
	10.1	0.7~5.0	1.9	0.89	0.97
	98.1	0.3~5.1	12	7.4	32
CFC-12	1.01	0.8~2.8	17	0.06	0.47
	9.99	1.0~5.1	2.4	0.92	1.1
	99.7	1.0~6.1	11	8.1	33
HCFC-22	1.00	1.5~3.0	16	0.06	0.45
	9.67	1.1~7.1	6.7	1.1	2.0
	96.2	1.2~4.9	16	5.8	43
HFC-134a	1.03	1.2~3.4	9.5	0.07	0.28
	10.2	0.6~5.1	7.0	0.92	2.2
	98.8	0.5~5.0	8.2	7.0	24
HFC-152a	0.99	1.2~5.3	12	0.08	0.35
	9.96	1.0~5.5	3.5	1.0	1.3
	94.8	0.5~6.1	7.8	7.5	22
HCFC-124	1.02	1.0~4.6	9.2	0.08	0.27
	9.98	1.3~5.3	3.0	0.93	1.2
	94.7	0.9~5.4	9.7	6.9	26
HCFC-142b	1.02	1.2~3.7	9.7	0.07	0.28
	10.0	0.7~5.0	4.1	0.91	1.4
	98.6	1.2~6.6	9.9	8.8	28

注：测定均值、重复性限和再现性限均为体积分数。

表 D.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 (%)
HFC-23	0.99	1.00	82.0~105	94.6±17
	9.86	10.0	75.0~118	98.8±30
	94.8	50.0	93.0~110	99.2±13
HFC-32	0.98	1.00	82.6~104	90.2±18
	9.57	10.0	71.0~117	90.9±32
	95.5	50.0	83.8~106	93.6±17
HFC-125	1.01	1.00	79.0~105	91.7±20
	9.88	10.0	88.0~122	98.0±26
	94.4	50.0	95.2~111	101±11
HFC-143a	1.00	1.00	79.0~103	95.1±19
	10.1	10.0	82.0~120	96.8±26
	95.2	50.0	96.0~113	101±12
CFC-12	1.00	1.00	75.0~102	92.1±20
	10.0	10.0	86.0~119	95.4±24
	96.7	50.0	96.0~104	99.5±6.8
HCFC-22	0.99	1.00	76.0~101	87.9±18
	9.67	10.0	74.0~113	92.0±26
	93.1	50.0	90.6~102	97.8±9.0
HFC-134a	1.02	1.00	61.0~105	90.2±32
	10.2	10.0	68.0~122	92.7±36
	96.3	50.0	84.0~102	96.3±13
HFC-152a	0.98	1.00	80.0~100	89.2±16
	9.88	10.0	69.0~117	92.4±30
	92.4	50.0	82.2~109	95.4±19
HCFC-124	1.01	1.00	78.0~101	92.9±19
	9.93	10.0	81.5~118	94.7±28
	91.9	50.0	88.2~103	98.5±11
HCFC-142b	1.02	1.00	78.0~103	90.8±19
	10.0	10.0	79.0~117	96.3±26
	97.6	50.0	85.8~100	95.2±10

注：样品含量和加标量均为体积分数。