

附件 3

《气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法
（征求意见稿）》
编制说明

《气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法》编制组

二〇二〇年十一月

项目名称：气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：2020-L-81

承担单位：中国环境监测总站、中国环境科学研究院

编制组主要成员：谭 丽 陈 焯 刘 方 袁 懋 张静星

李明珠 刘进斌 段慧玲 马莉娟 吴 静

环境标准研究所技术管理负责人：刘丽颖、裴淑玮

生态环境监测司生态处项目管理负责人：姬钢

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性.....	2
2.1	被测对象的环境危害.....	2
2.2	我国 ODS 和 HFCs 的淘汰和消费情况.....	3
2.3	制冷剂.....	4
2.4	相关环保标准和环保工作的需要.....	7
3	国内外相关分析方法研究.....	8
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	8
3.2	国内相关分析方法研究.....	8
3.3	与本标准的关系.....	10
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	10
4.1	标准制订的基本原则.....	10
4.2	标准制订的技术路线.....	11
5	方法研究报告.....	12
5.1	方法研究目标.....	12
5.2	方法原理.....	13
5.3	术语和定义.....	13
5.4	试剂和材料.....	14
5.5	仪器和设备.....	15
5.6	样品.....	16
5.7	分析步骤.....	18
5.8	结果计算与表示.....	28
5.9	检出限的测定.....	29
5.10	精密度试验.....	30
5.11	准确度试验.....	32
5.12	质量保证和质量控制.....	33
6	方法验证.....	35
6.1	验证方案.....	36
6.2	验证过程.....	37
6.3	方法验证结论.....	38
7	标准实施建议.....	38
8	参考文献.....	38
	附一：方法验证报告.....	42

《气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2019 年 1 月，生态环境部办公厅发布《关于建设工业产品中消耗臭氧层物质监测实验室的通知》（环办监测函〔2019〕10 号），下达了由中国环境监测总站（以下简称“总站”）牵头制定工业产品中消耗臭氧层物质（Ozone-Depleting Substances, ODS）监测方法的标准项目计划。

2019 年，总站制定了《组合聚醚中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定 顶空/气相色谱-质谱法》（HJ 1057-2019）和《硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法》（HJ 1058-2019）。按照《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》（以下简称《蒙特利尔议定书》）履约管理需求和实际监督工作需要，2020 年 10 月，生态环境部生态环境监测司发布《关于开展〈海洋微塑料监测技术规范〉等 35 项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕73 号），下达了 35 项标准制修订工作纳入绿色通道立项管理，其中，《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 的测定 气相色谱-质谱法》的分析方法标准项目编号为 2020-L-81，由中国环境监测总站、中国环境科学研究院承担标准制订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

确定制冷剂中消耗臭氧层物质监测方法的标准制订工作任务后，总站立即成立了标准编制组，由具有丰富监测经验和气相色谱-质谱分析经验，多年从事环境监测分析工作的分析技术人员组成。

1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

2020 年 3 月，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，确立了建立新标准的指导思想，确定了本方法标准制定拟采用的原则、方法和技术依据，制订了初步的实验方案。

1.2.3 确定标准制定的技术路线

标准编制组结合资料调研情况、制冷剂中消耗臭氧层物质检测现状、实验方法可行性及当前管理需求等情况，确定制定液态制冷剂中消耗臭氧层物质和气态制冷剂中消耗臭氧层物质两个方法标准，涵盖 ODS（包括全氯氟烃 CFCs、氢氯氟烃 HCFCs）和氢氟烃（HFCs）

共 12 项。同时，确定气态制冷剂中 CFCs、HCFCs 和 HFCs 采用气相色谱-质谱法测定的相关技术指标及技术路线。本标准气态制冷剂中 CFCs、HCFCs 和 HFCs 的测定方法，包含沸点低于 0℃的三氟甲烷（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 项。

1.2.4 开展实验研究工作、组织方法验证

2020 年 3 月至 7 月，标准编制组按照技术路线和标准制定要求，开展研究并完善方法相关内容，初步完成了标准方法文本，并组织开展方法验证工作。2020 年 7 月至 8 月，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，提出方法验证方案，组织 6 个实验室进行实验方法的验证，随后进行各类试验数据的汇总和整理分析等工作，完成《气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法》方法验证报告的编写。

1.2.5 编制标准征求意见稿和编制说明

2020 年 8 月至 10 月，标准编制组完成《气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法》征求意见稿及编制说明。

1.2.6 征求意见稿技术审查会

2020 年 11 月 12 日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开标准征求意见稿的技术审查会。审查委员会通过本标准征求意见稿的技术审查，建议按照修改意见完善后，提请公开征求意见：（1）标准名称建议改为“气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法”；（2）编制说明中细化环境管理的要求，补充不同原理顶空设备对方法性能的影响说明，补充顶空瓶扎孔后样品泄露影响的说明；（3）建议在“7.2 试样的制备”中增加试样制备示意图；（4）建议删除“11.4 加标样”相关内容；（5）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

按照专家意见，编制组对标准文本和编制说明进一步修改完善，形成征求意见稿和编制说明。

2 标准制订的必要性

2.1 被测对象的环境危害

2.1.1 ODS和HFCs的基本性质

20 世纪 30 年代后，人工合成出多种卤代烷。由于卤代烷性质几近完美，因此迅速应用到诸多领域。尤其是在制冷、工业清洗、灭火器材、泡沫塑料等行业，卤代烷被大量使用。这些大量使用的卤代烷很多都能够穿越对流层顶，进入平流层破坏大气臭氧层，危害人类生存环境，这类物质被称为消耗臭氧层物质（ODS）。为此，国际上为保护大气臭氧层，签订

了《蒙特利尔议定书》，相关国际组织等定期开展分析评估^[1]。中国于 1991 年加入了该议定书。

截止到目前，《蒙特利尔议定书》规定控制的 ODS 一共分为 8 大类，即全氯氟烃(CFCs)，哈龙 (Halon)，四氯化碳 (Carbon tetrachloride, CTC)、1,1,1-三氯乙烷 (Trichloroethane, TCA)、含氢氯氟烃 (HCFCs)、甲基溴 (Methyl bromide, MBr)、含氢溴氟烃和溴氯甲烷。鉴于氢氟烃 (HFCs) 为温室气体，因此为保护环境，《蒙特利尔议定书基加利修正案》规定氢氟烃 (HFCs) 也纳入《蒙特利尔议定书》管控。其中，CFCs 为氯、氟取代甲烷、乙烷或丙烷上的所有氢原子形成的全氟氯烷的总称，又称氟氯化碳。其性质稳定、寿命长、不可燃、无毒性、极易挥发性^[2-4]，主要用于制冷剂、气雾剂、发泡剂和清洗剂等。

HCFCs 同为氯、氟取代烷，但分子里仍含氢原子，因此又被称作含氢氯氟烃。由于 HCFCs 含氢原子，对臭氧层的破坏能力低于 CFCs，是 CFCs 的一种过渡性替代品，但长期和大量使用仍对臭氧层危害很大。

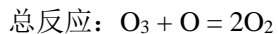
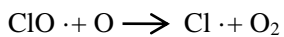
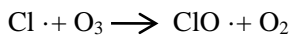
HFCs 为氟取代烷，分子里不含氯原子，被称作含氢氟烃。这些物质消耗臭氧潜能值 (Ozone Depletion Potential, ODP) 为 0，但其全球变暖潜能值 (Global Warming Potential, GWP) 非常高，是二氧化碳的成百上千倍，所以被定性为温室气体。

2.1.2 ODS和HFCs的来源

ODS 和 HFCs 用途广泛，可用作制冷剂、发泡剂、清洗剂、气雾剂、灭火剂、化工原料、化工助剂、熏蒸剂及实验室分析用的溶剂，涉及的行业包括化工、发泡 (PU 泡沫、XPS 泡沫)、空调和制冷 (家用空调、工商制冷、制冷维修)、医药、清洗、消防、农业、烟草、粮食仓储、质检等。

2.1.3 ODS和HFCs的环境危害

在对流层的 ODS 很稳定，几乎不发生化学反应。但是，当它们上升到平流层后，会在强烈紫外线的作用下被分解，含氯的氟利昂分子会离解出氯原子，然后同臭氧发生连锁反应 (氯原子与臭氧分子反应，生成氧气分子和一氧化氯基；一氧化氯基不稳定，很快又变回氯原子，氯原子又与臭氧反应生成氧气和一氧化氯基)，不断破坏臭氧分子。



认识到氟利昂严重的环境危害后，各国迅速采取了有效的补救措施。全球 197 个国家全部加入议定书，截至目前，已经实现 98% 以上 ODS 的淘汰，臭氧层有望在 21 世纪中叶恢复到 20 世纪 80 年代初的水平，到 21 世纪末将至少避免 1 亿例皮肤癌和数百万例白内障。HFCs 是温室气体，会导致全球变暖的可能。

由于各种原因，ODS 和 HFCs 在持续消减之后，近几年出现了一些意外排放的情况^[5]，因此，需要重视 ODS 和 HFCs 控制的问题。

2.2 我国 ODS 和 HFCs 的淘汰和消费情况

《蒙特利尔议定书》中规定的需淘汰的 ODS 物质中，在我国生产和消费的 ODS 包括 8 大类 96 种^[6]，这 8 类物质分别为全氯氟烃（CFCs）、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、1,1,1-三氯乙烷（TCA）、含氢氯氟烃（HCFCs）、甲基溴（MBr）、含氢溴氟烃和溴氯甲烷。消费行业主要涉及泡沫塑料、室内空调、工商业制冷和溶剂行业等。截至目前，我国已全面完成 CFCs、Halon、CTC、TCA 和 MBr 的淘汰，正在开展 HCFCs 的削减和淘汰，即将开展 HFCs 的削减，我国对上述各类物质的淘汰时间见表 1。

表1 我国各类 ODS 和 HFCs 物质淘汰情况

物质	议定书规定淘汰时间	中国淘汰时间
CFCs	2010	2007.07.01
Halon	2010	2007.07.01
CTC	2010	2010
TCA	2010	2010.1.1
MBr	2015	2015
HCFCs	2013-2030	
HFCs	2024-2040	

2016 年我国相关行业的氢氯氟烃消费量见表 2^[7]。当前我国消费的 ODS 主要以一氯二氟甲烷（HCFC-22）、1-氟-1,1-二氯乙烷（HCFC-141b）和 1-氯-1,1-二氟乙烷（HCFC-142b）为主，这三种物质占全国消费量的 99.9%（ODP 吨）。

就工业产品而言，制冷行业（包括工商制冷和室内空调）是当前氢氯氟烃消耗量最多的行业之一。因此，本标准主要针对气态制冷剂生产中可能涉及的禁用或受控的 CFCs、HCFCs 和 HFCs 的测定开展研究。

表2 2016 年我国相关行业氢氯氟烃消耗臭氧潜能值（ODP 吨）

物质	挤塑聚苯乙烯泡沫塑料	聚氨酯泡沫塑料	工商业制冷	室内空调	溶剂
HCFC-22	1458	-	2063	3025	-
HCFC-141b	-	3830	-	-	413
HCFC-142b	585	-	7	-	-
HCFC-123	-	-	13	-	-
HCFC-225ca/cb	-	-	-	-	1
共计	2043	3830	2082	3025	414
最高允许消费量	2286	4450	2163	3698	455

注：ODP（消耗臭氧潜能值）：指某种物质在其大气寿命期内，造成的全球臭氧损失相对于同质量的 CFC-11 排放所造成的臭氧损失的比值。

2.3 制冷剂

2.3.1 发展历程

制冷剂，又称冷媒、致冷剂、雪种，是各种热机中借以完成能量转化的媒介物质。1800年~1860年，主要制冷剂有乙醚和甲醚；1860年~1930年，主要有NH₃、H₂O、CO₂、氯甲烷等。上述制冷剂多数有毒，或可燃，或者既有毒又可燃，有些效率低；1930年~1990年，主要使用氯氟烃类（CFC-11、CFC-12）、氢氯氟烃（HCFC-22，HCFC-142b等）、氢氟烃（HFCs）以及一些自然制冷剂（NH₃和H₂O）等；1991年~2010年，主要使用对臭氧层无破坏作用或破坏作用较小的烃类（HCs）、氢氯氟烃（HCFCs）、氢氟烃（HFCs）以及自然制冷剂；2010年至今，使用的制冷剂主要包括低ODP的HFCs和不饱和氢氟烃类（氢氟烯烃（HFOs）、混合制冷剂、烃类（HCs）以及一些自然制冷剂，如丙烷（R290）、丁烷（R600）、异丁烷（R600a）等，氨（R717）和二氧化碳（R744）等^[8-10]。具体情况见下表。

表3 制冷剂发展历程一览表

时间	选择标准	名称
第一代 (1800年~1930年)	能用即可	甲醚、乙醚、NH ₃ 、H ₂ O、CO ₂ 、氯甲烷等
第二代 (1930年~1990年)	安全性和毒性	CFCs (CFC-11、CFC-12、CFC-114、CFC-115), HCFCs (HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b, HCFC-123, HCFC-124)、HFCs 以及一些自然制冷剂 (NH ₃ 、H ₂ O) 等
第三代 (1991年~2010年)	臭氧层破坏 (零 ODP)	烃类 (HCs)、HFCs (HFC-134a、HFC-32、HFC-152a、HFC-143a、HFC-125 等及其混合物 R407C (HFC-32/HFC-125/HFC-134a, 23%/25%/51%) 和 R410A (HFC-32/HFC-125, 50%/50%) 以及自然制冷剂。
第四代 (2010年~至今)	全球变暖 (零 ODP, 低 GWP)	HFCs 和氢氟烯烃 (HFOs: R1234yf, R1234ze(E)、R1233zd(E))、混合制冷剂、烃类 (HCs) 以及一些自然制冷剂 (如丙烷 (R290)、丁烷 (R600)、异丁烷 (R600a) 等, 氨 (R717) 和二氧化碳 (R744) 等)。

2.3.2 制冷剂中蒙特利尔议定书受控物质介绍

制冷行业是蒙特利尔议定书规定禁止、配额生产和消费 ODS 的重点行业之一，也是即将生效的《基加利修正案》受控的 HFCs 的重点行业之一，制冷剂的相关产品可以分为以下三类：

第一类氯氟烃产品，也被称为氟利昂制冷剂，简称为 CFCs，主要包括 CFC-11、CFC-12、R500（CFC-12 和 HFC-152a 的混合物），其对臭氧层的损耗程度非常大，是《蒙特利尔议定书》规定在全球范围内彻底淘汰 ODS 的产品。按照议定书内容，截止到 2010 年 1 月 1 日，CFCs 全面削减率达到 100%。

第二类是氢氯氟烃产品，简称 HCFCs，主要包括 HCFC-22、HCFC-142b、HCFC-123、HCFC-124。1990 年各国政府签署的《蒙特利尔议定书伦敦修正案》，将 HCFC 定义为过渡性物质，是 CFCs 的过渡替代产品，按照修正案要求，发展中国家在 2015 年~2020 年，需

要在基线水平上削减 35% 的 HCFCs 消费量。

第三类是氢氟烃产品，简称 HFCs，主要包括 HFC-23、HFC-32、HFC-134a、R404A（HFC-125、HFC-134a 和 HFC-143a 的混合物）、R407C（HFC-32、HFC-125 和 HFC-134a 的混合物）、R410A（HFC-32 和 HFC-125 的混合物）、R408A（HCFC-22、HFC-125 和 HFC-143a 的混合物）、R401B（HCFC-22、HFC-152a 和 HCFC-124 的混合物）、R507A（HFC-125 和 HFC-143a 的混合物）、R407D（HFC-32、HFC-125 和 HFC-134a 的混合物）。2016 年 10 月 14 日，《蒙特利尔议定书基加利修正案》正式签署，并于 2019 年 1 月 1 日起正式生效。按照修正案的要求，2019 年 1 月 1 日修正案生效之日起，针对大部分的发达国家，要削减 HFCs 的消费和生产：第一年在基线水平上削减 10%，到 2036 年要削减要达到 85%；针对大部分的发展中国家要求在 2024 年开始冻结 HFCs 的消费和生产，并从 2029 年开始削减，第一年削减 10%，到 2045 年，削减至 80%^[8,11]。

我国从加入《蒙特利尔议定书》后，开展了相关评估，并开展了涉及的履约各行业淘汰 ODS 的研究和替代工作，包括制冷剂行业，对 ODS 消减做出了相应的贡献并产生了相应的环境效益^[12]。

2.3.3 国内制冷剂使用现状

目前，我国很大一部分家用制冷设备仍使用 HCFC-22（ODP 为 0.055，GWP 为 1780）作为制冷剂；冷柜、冷库中以 HCFC-22、R404A（HFC-125、HFC-134a 和 HFC-143a 的混合物，ODP 为 0，GWP 为 3922）和 HFC-134a（ODP 为 0，GWP 为 1430）为主流制冷剂；大部分超市在用 R404A 作为制冷剂；当前国内汽车市场制冷剂以 HFC-134a 为主流^[13-15]。

综合考虑制冷剂的发展（表 3）和我国制冷剂的使用情况，结合《蒙特利尔议定书》受控清单，我国制冷剂主要以 CFC-11、HCFC-123、HCFC-142b、HCFC-124、HFC-152a、HFC-134a、CFC-12、HCFC-22、HFC-143a、HFC-125、HFC-32 和 HFC-23 的单一化合物或者上述物质的混合物为主。

2.3.4 目标化合物理化参数

查询物理化学手册^[16]及美国制冷空调与供暖协会（US-AHRI）发布的制冷剂标准 AHRI-700^[17]，CFC-11、HCFC-123、HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b 的相关物理化学参数见表 4。

表4 目标化合物理化性质一览表^[16,17]

序号	目标物	制冷剂名称	化学式	化合物名称	熔点 (°C)	沸点 (°C)	环境温度下物理相
1	CFC-11	R11	CFCl ₃	三氯一氟甲烷	-110.47	23.71	挥发性液体或气体
2	CFC-12	R12	CF ₂ Cl ₂	二氯二氟甲烷	-157.05	-29.75	无色气体
3	HCFC-22	R22	CHF ₂ Cl	一氯二氟甲烷	-157.42	-40.81	无色气体
4	HCFC-142b	R142b	CH ₃ CF ₂ Cl	1-氯-1,1-二氟乙烷	-130.43	-9.12	无色气体

序号	目标物	制冷剂名称	化学式	化合物名称	熔点 (°C)	沸点 (°C)	环境温度 下物理相
5	HFC-23	R23	CHF ₃	三氟甲烷	-155.13	-82.02	无色气体
6	HFC-32	R32	CH ₂ F ₂	二氟甲烷(亚甲基 氟)	-136.81	-51.65	无色气体
7	HFC-125	R125	CHF ₂ CF ₃	五氟乙烷	-100.63	-48.09	无色气体
8	HFC-134a	R134a	CH ₂ FCF ₃	1,1,1,2-四氟乙烷	-103.3	-26.07	无色气体
9	HFC-143a	R143a	CH ₃ CF ₃	1,1,1-三氟乙烷	-111.81	-47.24	无色气体
10	HFC-152a	R152a	CH ₃ CHF ₂	1,1-二氟乙烷	-118.59	-24.02	无色气体
11	HCFC-123	R123	CF ₃ CHCl ₂	2,2-二氯-1,1,1-三氟 乙烷	-107.15	27.82	挥发性液 体或气体
12	HCFC-124	R124	CHClFCF ₃	2-氯-1,1,1,2-四氟乙 烷	-199.15	-11.96	无色气体

通常情况下，CFC-11 和 HCFC-123 在室温下主要以液态为主，其他目标物在室温下均为气态，液态样品和气态样品的检测技术路线不相同，《进出口制冷剂检验取样方法》(SN/T 2537-2010) 中规定 CFC-11 和 HCFC-123 等制冷剂，仅需取液相样品。因此，将液态制冷剂中 CFC-11 和 HCFC-123 的检测单独考虑制定标准，本标准对气态制冷剂中 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b 的检测方法开展研究。

2.4 相关环保标准和环保工作的需要

2.4.1 环保工作的需要

1987 年 9 月，由联合国环境规划署 (UNEP) 组织在加拿大蒙特利尔市签订了《蒙特利尔议定书》^[18]。经过 5 次修正和 6 次调整，截至目前，《蒙特利尔议定书》受控的物质一共包括 96 种破坏臭氧层物质 (ODS) 和 18 种氢氟烃化合物 (HFCs)，共计 114 种。为了履行《蒙特利尔议定书》及其修正案规定的义务，我国于 2010 年制定并发布了《中国受控消耗臭氧层物质清单》^[19]，清单规定我国受控 ODS 物质一共分为 8 大类，即氯氟烃 (CFCs)、哈龙 (Halon)、四氯化碳 (CTC)、甲基溴 (MBr)、甲基氯仿 (TCA)、含氢氯氟烃 (HCFCs)、含氢溴氟烃和溴氯甲烷^[19]。

制冷剂相关物质中，CFC-12 是氯氟烃 (CFCs) 物质，按照《蒙特利尔议定书》要求，自 2010 年 1 月 1 日起，除特殊用途外，不得生产和使用 CFC-12，即：若制冷剂中检出 CFC-12 则为违法；HCFC-22、HCFC-124 和 HCFC-142b 是含氢氯氟烃 (HCFCs) 物质，按照《蒙特利尔议定书》要求，我国目前处于企业配额生产和消费阶段，即各企业应该严格按照管理部门配额量进行生产和消费，不得超额生产或使用；HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、HFC-134a、HFC-152a 是《蒙特利尔议定书基加利修正案》受控的物质，于 2024 年开始禁止生产和消费。

因此，为了履行《蒙特利尔议定书》，在全国范围内推进工业产品中消耗臭氧层物质

(ODS) 和氢氟烃化合物 (HFCs) 的禁用和削减, 有必要建立和完善重点工业产品中相关物质的检测能力, 其中, 建立制冷剂中 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b 的检测方法, 是建立和完善我国重点工业产品 ODS 和 HFCs 检测能力的一部分, 从而为服务履约执法工作提供技术支撑。

2.4.2 环保标准的需要

ODS 的主要用途涉及制冷剂、发泡剂、清洗剂、气雾推进剂等, 消费行业主要涉及泡沫塑料、室内空调、工商业制冷和溶剂行业等。2016 年我国相关行业氢氯氟烃的消费情况 (表 2) 表明, 泡沫塑料、制冷及溶剂是 ODS 消费的 3 大主要行业。

对于上述主要行业可能涉及的受控 ODS 的监管, 需要有相应的标准分析方法提供必需的依据支持。其中, 泡沫塑料中 ODS 发泡剂的测定已有相关标准分析方法 (ASTM D 7132-14、HJ 1057-2019、HJ 1058-2019、QB/T 5114-2017 等) [20-23], 清洗剂中 ODS 测定的标准方法正在制定和研究过程中。

全氯氟烃 (CFCs)、氢氯氟烃 (HCFCs) 属于当前 ODS 管控物质, 氢氟烃 (HFCs) 属于即将生效的《蒙特利尔议定书基加利修正案》管控物质, 曾经或正在使用的制冷剂。目前, 有关制冷剂中 CFCs、HCFCs、HFCs 测定只有纯度测定的标准方法, 需明确制冷剂的主要物质是什么, 再进行纯度的测定, 尚无用于辨别制冷剂是什么物质的分析方法。为我国履行《蒙特利尔议定书》执法检测提供技术支撑, 需明确厂家生产或消费的制冷剂种类及浓度。因此, 应针对制冷剂中可能存在的 CFCs、HCFCs、HFCs 等受控卤代烃建立气相色谱-质谱仪的检测方法, 为开展履约执法工作提供技术支撑。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

目前, 国外关于制冷剂中《蒙特利尔议定书》受控卤代烃测定的标准方法较少, 编制组仅查阅到美国制冷空调与供暖协会 (US-AHRI) 发布的 AHRI-700 系列标准^[17], 规定了制冷剂的取样和测试规程概要, 主要采用气相色谱法对制冷剂纯度进行测定, 不适合对未知制冷剂的定性分析。

3.2 国内相关分析方法研究

国内现有关于制冷剂中 ODS 和 HFCs 的检测, 均是对制冷剂纯度的测定。详见表 5。

表5 国内相关标准方法

类别	标准名称	相关化合物	分析方法
制冷剂 采样	气体化工产品采样通则 (GB/T 6681-2003) [24]	气态制冷剂	--
	液体化工产品采样通则 (GB/T 6680-2003) [25]	液态制冷剂	--
	混合制冷剂采样通则 (GB/T 37994-2019) [26]	混合制冷剂	--
	进出口制冷剂检验取样方法 (SN/T 2537-2010) [27]	气态、液态制冷剂	--

类别	标准名称	相关化合物	分析方法
单一成份制冷剂	工业用三氟甲烷 (Q/LFH 006 -2019) [28]	HFC-23	气相色谱仪 (FID)
	工业用五氟乙烷 (HFC-125) (HG/T 4633-2014) [29]	HFC-125	气相色谱仪 (FID)
	工业用二氟甲烷 (HFC-32) (HG/T 4634-2014) [30]	HFC-32	气相色谱仪 (FID)
	工业用 1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) (HG/T 4794-2014) [31]	HFC-143a	气相色谱仪 (FID)
	GB/T 18826-2016 工业用 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) (GB/T 18826-2016) [32]	HFC-134a	气相色谱仪 (FID)
	工业用二氟一氯甲烷 (HCFC-22) (GB/T 7373-2006) [33]	HCFC-22	气相色谱仪 (FID)
	工业用二氟二氯甲烷 (F12) (GB/T 7372-1987) [34]	CFC-12	气相色谱仪 (FID)
	工业用 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) (GB/T 19602-2004) [35]	HFC-152a	气相色谱仪 (FID)
	工业用 1,1-二氟-1-氯乙烷 (HCFC-142b) (HG/T 4795-2014) [36]	HCFC-142b	气相色谱仪 (FID)
	副产 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (Q/JHGS 279-2016) [37]	HCFC-123	气相色谱仪 (FID)
	四氟一氯乙烷 (HCFC-124) (Q/ZLGS 04-2019) [38]	HCFC-124	气相色谱仪 (FID)
	工业用四氟一氯乙烷 (HCFC-124) (Q/0306SHA013-2019) [39]	HCFC-124	气相色谱仪 (FID)
	工业用一氟三氯甲烷 (F11) (GB/T 7371-1987) [40]	CFC-11	气相色谱仪 (FID)
	汽车空调用 1,1,1,2-四氟乙烷 (气雾罐型) (GB/T 36765-2018) [41]	HFC-134a	气相色谱仪 (FID)
	混合制冷剂	混合制冷剂 R404 系列 (HG/T 5161-2017) [42]	R404 系列 (HFC-125/ HFC-143a/ / HFC-134a)
混合制冷剂 R407 系列 (GB/T 38100-2019) [43]		R407 系列 (HFC-32/ HFC-125/ HFC-134a)	气相色谱仪 (TCD)
混合制冷剂 R410 系列 (HG/T 5162-2017) [44]		R410 系列 (HFC-32/ HFC-125)	气相色谱仪 (TCD)
工业用混合制冷剂 YH12 (Q/ZYH001-2019) [45]		HCFC-22/ HFC-152a/ HCFC-142b	气相色谱仪 (FID)
工业用混合制冷剂 R404A (Q/ZYH005-2019) [46]		R404A (HFC-125/ HFC-143a/ HFC-134a)	气相色谱仪 (FID)
工业用混合制冷剂 R406A (Q/ZYH006-2019) [47]		HCFC-22/异丁烷 (R600a) / HCFC-142b	气相色谱仪 (FID)
工业用混合制冷剂 R407C (Q/ZYH007-2019) [48]		HFC-32/ HFC-125/ HFC-134a	气相色谱仪 (FID)
工业用混合制冷剂 R408A (Q/ZYH008-2019) [49]		HFC-125/ HFC-143a/ HCFC-22	气相色谱仪 (FID)
工业用混合制冷剂 R409A (Q/ZYH009-2019) [50]		HCFC-22/ HCFC-124/ HCFC-142b	气相色谱仪 (FID)
工业用混合制冷剂 R415B (Q/ZYH010-2019) [51]		HCFC-22/ HFC-152a	气相色谱仪 (FID)
工业用混合制冷剂 R417A (Q/ZYH011-2019) [52]		HFC-125/ HFC-134a/异丁烷 (R600a)	气相色谱仪 (FID)
工业用混合制冷剂 R507 (Q/ZYH012-2019) [53]		HFC-125/ HFC-143a	气相色谱仪 (FID)
工业用混合制冷剂 R410A (Q/ZYH013-2019) [54]		HFC-32/ HFC-125	气相色谱仪 (FID)
工业用混合制冷剂 YH222A (Q/ZYH014-2019) [55]		丙烷 (R290) / HFC-125/ HFC-134a/ HFC-152a	气相色谱仪 (FID)

类别	标准名称	相关化合物	分析方法
其它	工业用氟代甲烷类纯度的测定 气相色谱法 (GB/T 7375-2006) [56]	CFC-11/CFC-12/HCFC-22	气相色谱仪 (FID)
	工业用 1,1-二氯-1-氟乙烷 (GB/T 18827-2002) [57]	HCFC-141b	气相色谱仪 (FID)

样品的采集：《气体化工产品采样通则》(GB/T 6681-2003)、《液体化工产品采样通则》(GB/T 6680-2003)和《混合制冷剂采样通则》(GB/T 37994-2019)对制冷剂样品的采集作出了严格规定和要求，对制冷剂的监督性监测有指导意义。

已建立的制冷剂中单一化合物的检测方法包括：《工业用 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)》(GB/T 18826-2016)、《工业用二氟一氯甲烷 (HCFC-22)》(GB/T 7373-2006)、《工业用二氟二氯甲烷 (F₁₂)》(GB 7372-1987)、《工业用 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)》(GB/T 19602-2004)、《工业用一氟三氯甲烷 (F₁₁)》(GB 7371-1987)和《汽车空调用 1,1,1,2-四氟乙烷 (气雾罐型)》(GB/T 36765-2018)等国标；《工业用五氟乙烷 (HFC-125)》(HG/T 4633-2014)、《工业用二氟甲烷 (HFC-32)》(HG/T 4634-2014)和《工业用 1,1-二氟-1-氯乙烷 (HCFC-142b)》(HG/T 4795-2014)等行标，均规定了制冷剂单一化合物纯度测定的标准方法。

混合制冷剂的检测方法包括：《混合制冷剂 R404 系列》(HG/T 5161-2017)、《混合制冷剂 R407 系列》(GB/T 38100-2019)和《混合制冷剂 R410 系列》(HG/T 5162-2017)等标准，规定了混合制冷剂中纯度检测的方法。

上述制冷剂纯度测定的方法采用气相色谱仪法，使用 FID 或 TCD 等检测器，由于气相色谱存在假阳性可能，加之均为制冷剂纯度测定的方法，因此，上述方法均不能用于准确性 ODS 和 HFCs 的执法检测。

3.3 与本标准的关系

关于制冷剂中 ODS 和 HFCs 的检测，国内外均为纯度的检测，采用气相色谱仪（配备 FID 或 TCD 等检测器）定性检测制冷剂，该方法由于存在假阳性的可能，测出目标化合物后需送到实验室确认或采用其他方法确认。

我国曾经和现在主要使用的气态制冷剂主要为 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b。其中，CFC-12 已被淘汰；HCFC-22、HCFC-124 和 HCFC-142b 是过渡性替代产品，目前属于配额生产和消费阶段；HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、HFC-134a、HFC-152a 是未来生效的《蒙特利尔议定书基加利修正案》受控物质。因此，有必要针对上述物质，建立可用于执法的准确性定量检测方法。相较于制冷剂其他检测标准，本标准采用定性更为准确的质谱检测器，由于目标化合物在环境温度下为气态，将气态样品加入顶空瓶中，采用气相色谱-质谱仪检测制冷剂中 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b，研究并建立相应的标准检测方法。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 本标准的编制原则是既参考国外最新的标准、方法和技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性，满足环境应急监测工作的实际需要。

(2) 方法准确可靠，满足实验室准确监测的要求。

(3) 方法具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

以我国相关行业的氢氯氟烃消费量为依据，选择当前主要消费氢氯氟烃的制冷剂行业为目标行业 and 主要研究对象。

结合我国 2010 年发布的《中国受控消耗臭氧层物质清单》^[9]，以及用作制冷剂的主要 ODS 和 HFCs 物质，考虑到不同物质在环境温度下的不同物理形态，将 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b 等，作为本标准方法的目标化合物。

在文献调研和前期试验的基础上，确定样品前处理方法及仪器分析条件，考察测定干扰因素，确定方法性能指标参数及质量保证和质量控制要求等。具体的技术路线见图 1。

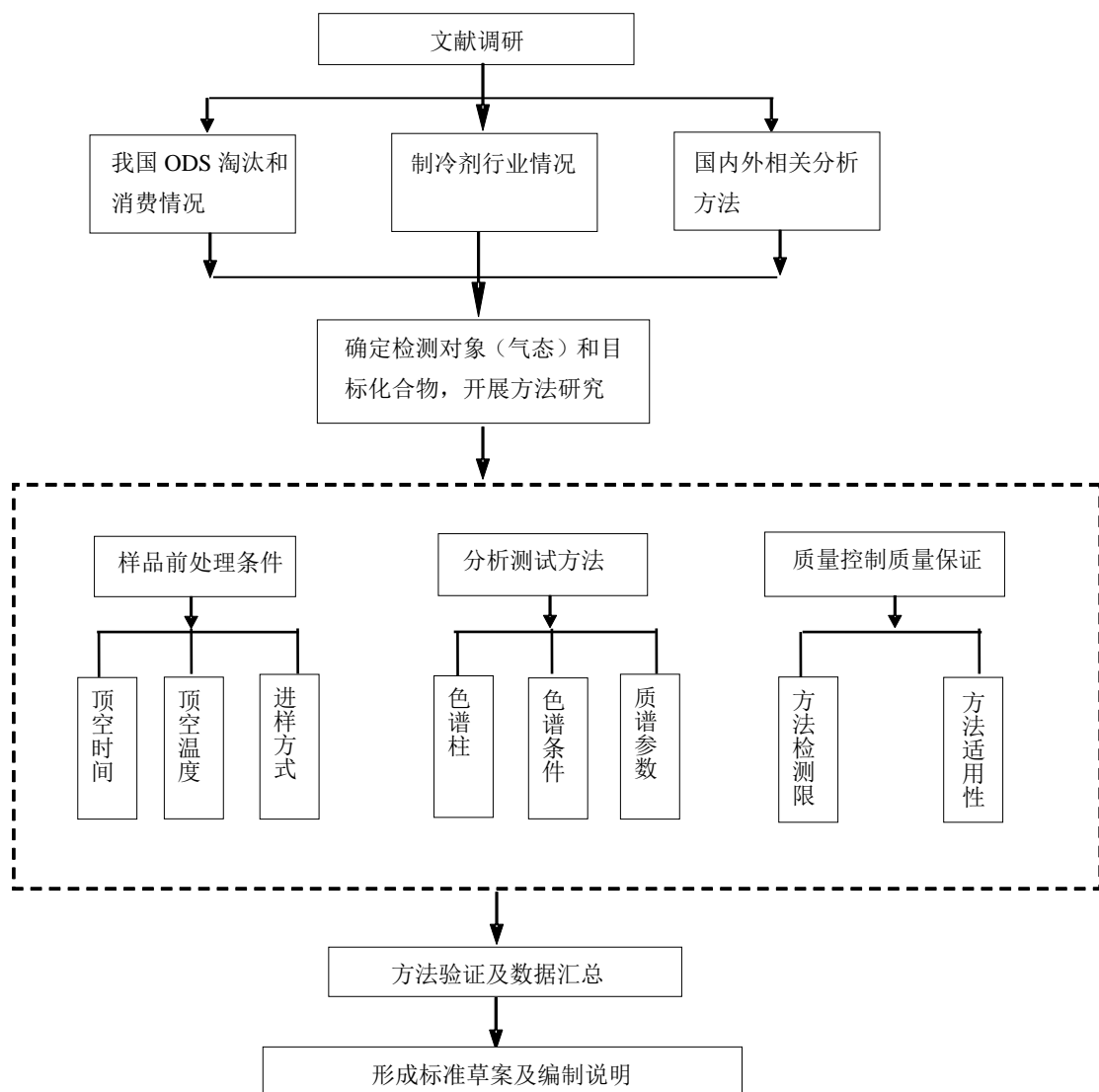


图1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本标准制修订的目标是适用于气态制冷剂中部分 CFCs、HCFCs 和 HFCs 的测定。制冷剂行业是我国消耗臭氧层物质生产和消费主要行业之一，制冷剂的主要成分为单一的 CFCs、HCFCs、HFCs，或者是 2~4 种 CFCs、HCFCs 和 HFCs 的混合物。在环境温度下，制冷剂可能呈现气态或液态，本标准以气态制冷剂为研究对象。按照《蒙特利尔议定书》对 ODS 和 HFCs 的淘汰相关规定，2010 年前，禁用 CFCs 物质，HCFCs 物质作为 CFCs 的替代物广泛应用于制冷剂，《蒙特利尔议定书基加利修正案》生效后，我国应淘汰和削减 HFCs 物质。结合表 4 中目标化合物在环境温度下的形态，因此，本方法确定目标化合物为 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和

HCFC-142b。

本方法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 的测定。检测化合物如表 6 所示：

表6 10 种目标化合物列表

序号	目标化合物 中文名称	目标化合物 英文名称	CAS号
1	三氟甲烷 (HFC-23)	Trifluoromethane	75-46-7
2	二氟甲烷 (HFC-32)	Difluoromethane	75-10-5
3	五氟乙烷 (HFC-125)	Pentafluoroethane	354-33-6
4	1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)	1,1,1-Trifluoroethane	420-46-2
5	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	Dichlorodifluoromethane	75-71-8
6	一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	Dichlorofluoromethane	75-45-6
7	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	1,1,1,2-Tetrafluoroethane	811-97-2
8	1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)	Difluoroethane	75-37-6
9	1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124)	Chlorotetrafluoroethane	63938-10-3
10	1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	1-Chloro-1,1-difluoroethane	75-68-3

5.2 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。

5.3 术语和定义

本标准规定了环境标准中不常用到制冷剂的术语定义。

5.3.1 制冷剂 refrigerant

本定义参考《制冷术语》^[58] (GB/T 18517-2012)，将制冷剂定义为“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。”

5.3.2 氯氟烃 chlorofluorocarbons; CFCs

本定义参考 GB/T 18517-2012《制冷术语》^[58]，将氯氟烃定义为“饱和烃的氢原子完全被氯和氟取代后生成的化合物”。

5.3.3 氢氯氟烃 hydrochlorofluorocarbons; HCFCs

本定义参考 GB/T 18517-2012《制冷术语》^[58]，将氢氯氟烃定义为“饱和烃的氢原子没有完全被氯和氟取代后生成的化合物”。

5.3.4 氢氟烃 hydrofluorocarbons; HFCs

本定义参考 GB/T 18517-2012《制冷术语》^[58]，将氢氟烃定义为“饱和烃的氢原子仅被氟原子取代，而且没有完全被氟原子取代后生成的化合物。”

5.4 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。

5.4.1 三氟甲烷 (HFC-23)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。

按照《工业用三氟甲烷》(Q/LFH 006-2019)^[28]相关规定，工业用三氟甲烷的优等品的纯度应 $\geq 99.8\%$ ，合格品的纯度应 $\geq 99.5\%$ ，据此，本标准要求的HFC-23纯品的纯度应 $\geq 99.5\%$ 。

5.4.2 二氟甲烷 (HFC-32)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。

按照《工业用二氟甲烷》(HG/T 4634-2014)^[30]相关规定，工业用二氟甲烷优等品的纯度应 $\geq 99.8\%$ ，合格品的纯度应 $\geq 99.5\%$ ，据此，本标准要求的HFC-32纯品的纯度应 $\geq 99.5\%$ 。

5.4.3 五氟乙烷 (HFC-125)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。

按照《工业用五氟乙烷》(HG/T 4633-2014)^[29]相关规定，工业用五氟乙烷优等品的纯度应 $\geq 99.8\%$ ，合格品的纯度应 $\geq 99.5\%$ ，据此，本标准要求的HFC-125纯品的纯度应 $\geq 99.5\%$ 。

5.4.4 1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。

按照《工业用1,1,1-三氟乙烷》(HG/T 4794-2014)^[31]相关规定，工业用1,1,1-三氟乙烷优等品的纯度应 $\geq 99.8\%$ ，合格品的纯度应 $\geq 99.5\%$ ，据此，本标准要求的HFC-143a纯品的纯度应 $\geq 99.5\%$ 。

5.4.5 二氯二氟甲烷 (CFC-12)，纯度 $\geq 99.0\%$ ，参照证书相关说明保存。

按照工业用二氯二氟甲烷 (GB/T 7372-1987)^[34]相关规定，工业用二氯二氟甲烷优等品的纯度应 $\geq 99.8\%$ ，一等品的纯度应 $\geq 99.5\%$ ，合格品的纯度应 $\geq 99.0\%$ ，据此，本标准要求的CFC-12纯品的纯度应 $\geq 99.0\%$ 。

5.4.6 一氯二氟甲烷 (HCFC-22)，纯度 $\geq 99.6\%$ ，参照证书相关说明保存。

按照工业用一氯二氟甲烷 (GB/T 7373-2006)^[33]相关规定，工业用一氯二氟甲烷优等品的纯度应 $\geq 99.9\%$ ，合格品的纯度应 $\geq 99.6\%$ ，据此，本标准要求的HCFC-22纯品的纯度应 $\geq 99.6\%$ 。

5.4.7 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。

按照工业用1,1,1,2-四氟乙烷 (GB/T 18826-2016)^[32]相关规定，工业用1,1,1,2-四氟乙烷优等品的纯度应 $\geq 99.9\%$ ，合格品的纯度应 $\geq 99.5\%$ ，据此，本标准要求的HFC-134a纯品的纯度应 $\geq 99.5\%$ 。

5.4.8 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。

按照工业用1,1-二氟乙烷 (GB/T 19602-2004)^[35]相关规定，工业用1,1-二氟乙烷优等品

的纯度应 $\geq 99.8\%$ ，合格品的纯度应 $\geq 99.5\%$ ，据此，本标准要求的HFC-152a纯品的纯度应 $\geq 99.5\%$ 。

5.4.9 1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷（HCFC-124），纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。

按照1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷（Q/ZLGS 04-2019）^[38]相关规定，工业用1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷优等品的纯度应 $\geq 99.9\%$ ，合格品的纯度应 $\geq 99.5\%$ ，据此，本标准要求的HCFC-124纯品的纯度应 $\geq 99.5\%$ 。

5.4.10 1-氯-1,1-二氟乙烷（HCFC-142b），纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。

按照工业用1-氯-1,1-二氟乙烷（HG/T 4795-2014）^[36]相关规定，工业用1-氯-1,1-二氟乙烷优等品的纯度应 $\geq 99.9\%$ ，一等品的纯度应 $\geq 99.8\%$ ，合格品的纯度应 $\geq 99.5\%$ ，据此，本标准要求的HCFC-142b纯品的纯度应 $\geq 99.5\%$ 。

5.4.11 内标：七氟丙烷（HFC-227ea），纯度 $\geq 99.6\%$ ，参照证书相关说明保存。

按照七氟丙烷（Q/LMH 017-2015）^[59]相关规定，工业用七氟丙烷优等品的纯度应 $\geq 99.8\%$ ，一等品的纯度应 $\geq 99.6\%$ ，据此，本标准要求的HFC-227ea纯品的纯度应 $\geq 99.6\%$ 。

5.4.12 4-溴氟苯（BFB）： $\rho=25\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。

5.4.13 高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4.14 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

鉴于ODS已经禁用，根据实际获取的途径现状，增加“注：禁止生产和使用的纯物质，应从已封存的库存处获取”，以保证工作的开展。

5.5 仪器和设备

5.5.1 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。

5.5.2 顶空进样器：具备定量环或进样针进样功能。

顶空进样器主要是为了实现自动进样功能，温控等参数对本方法影响很小（图12）。根据实验研究结果，采用顶空进样和手工进样方式均可，为此加“注：若实验室未配置顶空进样器，亦可采用手动进样”。

5.5.3 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。

5.5.4 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（5.5.2）配套的玻璃顶空瓶。使用前拧（压）紧密封盖，确保顶空进样瓶气密性。

5.5.5 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 $^{\circ}\text{C}$ 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。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（5.5.6）；实验室试样制备中，用于连接气袋（5.5.6）和装有减压阀的小钢瓶样品。

5.5.6 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，具可接上聚四氟乙烯连接管（5.5.5）的接头，取样阀同时具备开启和关闭气袋功能。

- 5.5.7 减压阀：安装于小钢瓶样品，用于实验室取样时的气体减压。
- 5.5.8 注射器：气密性注射器，玻璃材质，10 μl，25 μl，250 μl，500 μl，100 ml。
- 5.5.9 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集和保存

样品的采集参考《化工产品采样总则》(GB/T 6678-2003)^[60]、《气体化工产品采样通则》(GB/T 6681-2003)^[24]和《混合制冷剂采样通则》(GB/T 37994-2019)^[26]相关规定执行。若样品存储于小钢瓶，按生产批次抽取，同一批号抽取 1 瓶小钢瓶作为样品，运回实验室；若样品存储于大型钢瓶或集装压力罐时，同一批号大型钢瓶或集装压力罐抽取 1 瓶(罐)采样，采样时，将取样导管(5.5.5)的一端与大型钢瓶或集装压力罐的阀门连接，另一端与气袋(5.5.6)连接，打开阀门，样品缓慢导入气袋(5.5.6)，采样后，拧紧气袋阀门，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。

制冷剂样品作为产品，纯度均为百分含量，《特种气体储存期规范》(GB/T 26571-2011)^[61]中规定，HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、HFC-134a 和 HFC-152a 属于非反应性气体，在钢瓶中储存期不少于 36 个月；编制组未查询到相关标准对 CFC-12、HCFC-22、HCFC-124 和 HCFC-142b 的保存规定，但对样品的运输和存储均规定为：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，不得靠近热源，严禁日晒雨淋。

《进出口制冷剂检验取样方法》(SN/T 2537-2010)^[27]中“8 样品的保管”对制冷剂的保存规定为：样品应尽可能在阴凉、干燥和避光的房间内保存，房间通风条件良好。此外，本标准是对样品主成份的分析，不是对样品中杂质含量的分析，样品的保存日期对主成份不会造成影响，且 SN/T 2537 也未对样品保存时间作出具体规定，因此不在文本中对小钢瓶样品的保存时间作出规定。

编制组对样品在气袋中的保存开展了实验研究，考察了样品在氟聚合物薄膜和铝塑复合膜两种不同材质气袋中的保存期限，结果见图 2 和图 3。

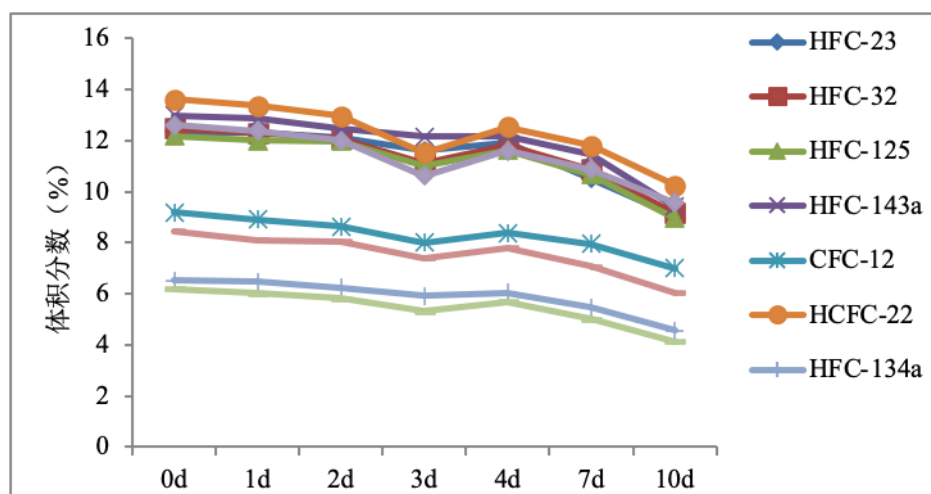


图2 铝塑复合膜气袋对样品的保存时间影响

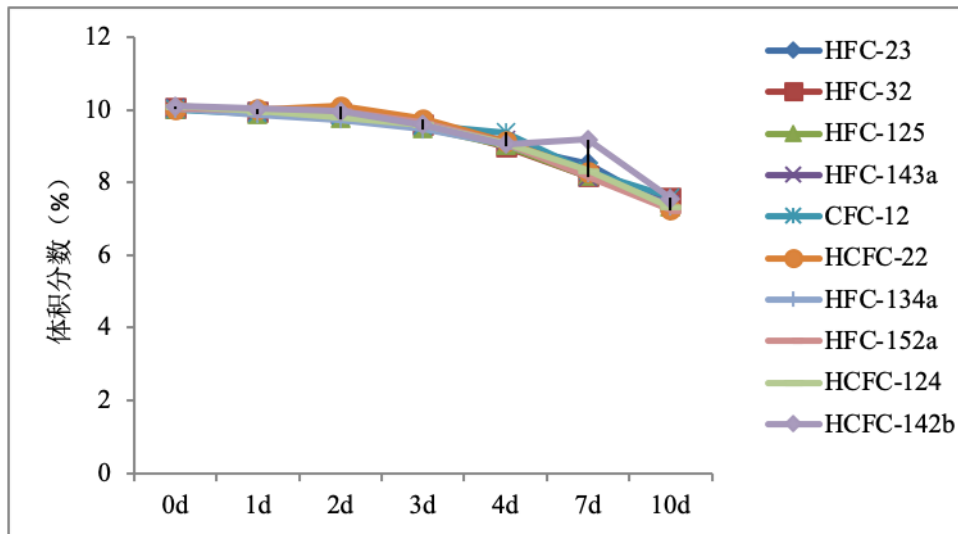


图3 氟聚合物薄膜气袋对样品的保存时间影响

由图 2 和图 3 可知，当保存时间在 7 d 内时，氟聚合物薄膜和铝塑复合膜两种气袋中 10 种目标化合物的损失率在 20% 以内，因此，本标准规定气袋样品的保存时间为 7 d。

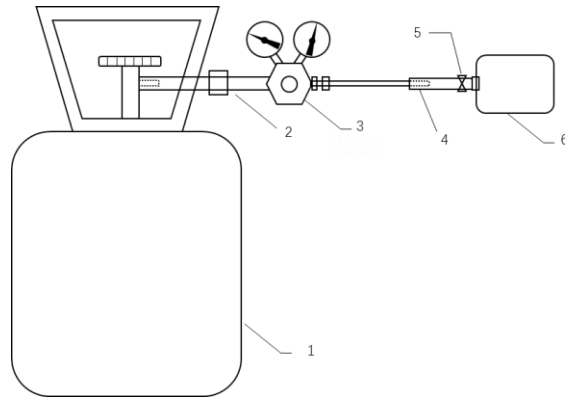
综上，本标准规定的样品保存条件为：采集的小钢瓶样品在常温密封条件下运输和保存，在装卸运输过程中，严禁撞击拖拉、摔落和直接暴晒，应在阴凉干燥的地方存放，不得靠近热源，严禁日晒雨淋；采集的气袋样品（5.5.6）在常温下运输和保存，并存放在阴凉干燥的地方，7 d 内检测完毕。

5.6.2 试样制备

样品为小钢瓶：依次用氮气（5.4.13）、样品反复置换、清洗气袋（5.5.6）三次，将气袋（5.5.6）抽至真空。将减压阀（5.5.7）连接至样品小钢瓶，缓慢打开样品小钢瓶的阀门及减压阀（5.5.7），放出试样以置换减压阀（5.5.7）管路。随后立即用连接管（5.5.5）连接减压阀和清洗并抽至真空后的气袋，打开减压阀（5.5.7），让适量的气体样品转移至气袋（5.5.6）中。使用气密性注射器（5.5.9）从上述气袋中移取 20 μl 样品经密封垫扎入顶空瓶中，向顶空瓶中加入 10 μl 七氟丙烷内标（5.4.11），待测。

样品为气袋：使用气密性注射器（5.5.9）从气袋样品中移取 20 μl 经密封垫扎入顶空瓶中，向顶空瓶中加入 10 μl 七氟丙烷内标（5.4.11），待测。

编制组将样品制备方法用示意图（图 4）表示，以方便标准使用者更直观了解制备方法。



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4 试样制备示意图

5.7 分析步骤

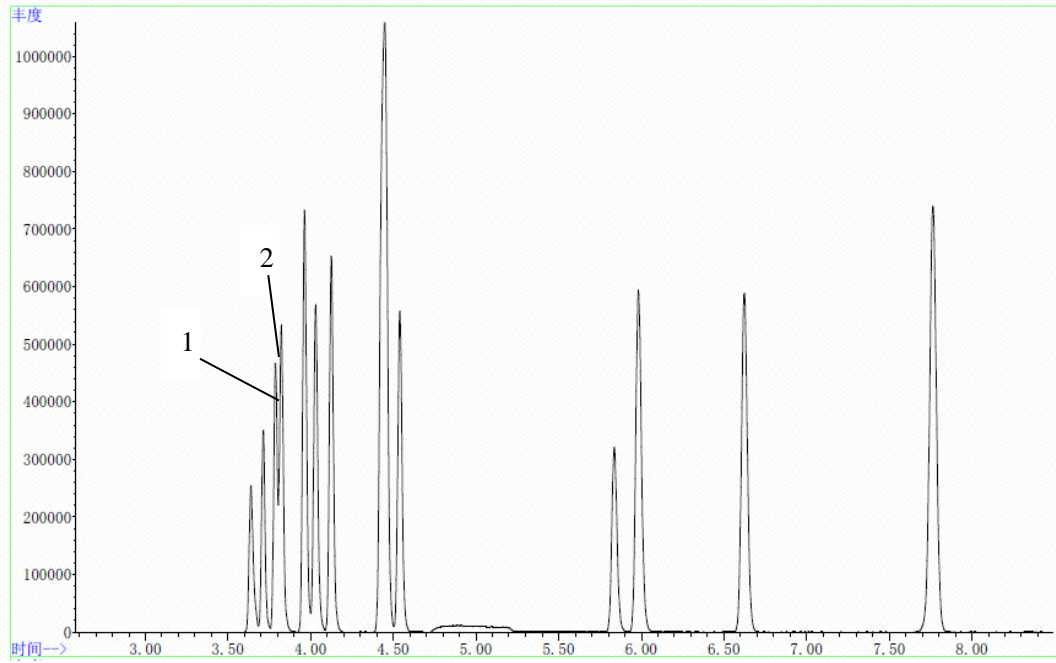
5.7.1 GC-MS仪器参考条件

5.7.1.1 色谱柱的选择

本方法的目标化合物涉及 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b 等共 10 种物质。实验考察了弱极性、中等极性和强极性的毛细管色谱柱，对于以上 10 种目标化合物的分离效果。

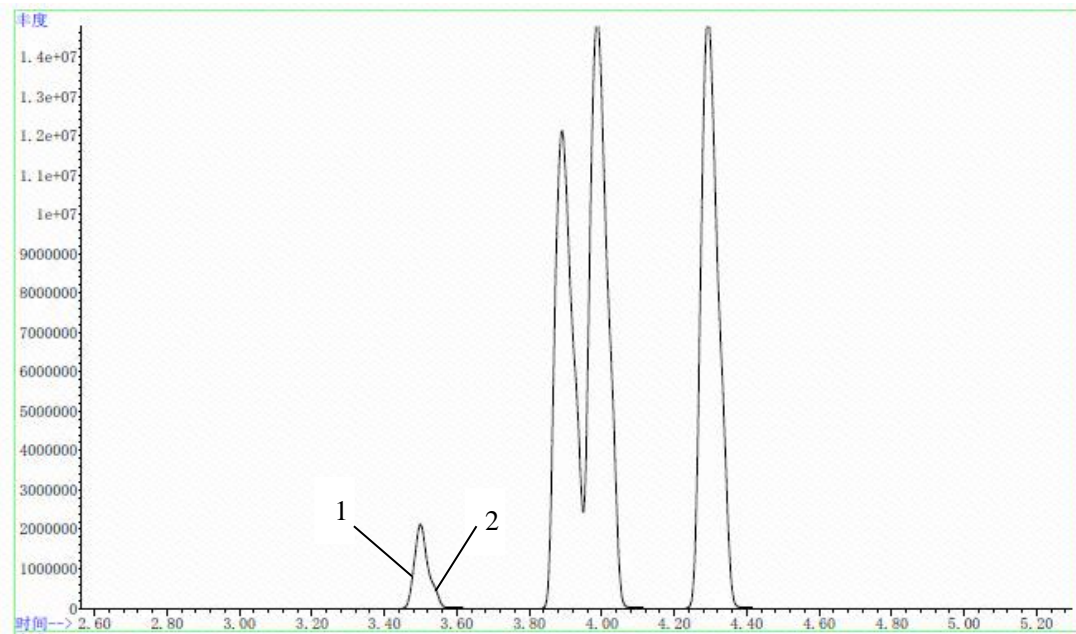
弱极性固定相的色谱柱选择 DB-1 (60 m×0.32 mm, 膜厚 1.5 μm)，固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷；中等极性固定相的色谱柱选择 DB-624 (60 m×0.32 mm, 膜厚 1.12 μm)，固定相为(6%-氰丙基-苯基)甲基聚硅氧烷；强极性的色谱柱选择 DB-INNOWAX(60 m×0.32 mm, 膜厚 1.0 μm)，固定相为 100% 聚乙二醇。此外，GS-GasPro 柱是基于键合硅胶技术的 PLOT 柱，适用于轻烃特别是氟氯烃类化合物的分离，且不存在固定相颗粒物流失对质谱检测器的污染问题。因此，同样考虑采用 GS-GasPro 柱(60 m×0.32 mm)进行目标物的分离。

不同极性色谱柱对 10 种目标化合物的分离情况见图 5~图 8。从不同极性色谱柱的分离效果来看，DB-1 (60 m×0.32 mm, 膜厚 1.5 μm) 色谱柱不能实现 HFC-32 和 HFC-143a 的有效分离；DB-624 (60 m×0.32 mm, 膜厚 1.12 μm) 色谱柱不能实现 HFC-23 和 HFC-32 的有效分离；DB-INNOWAX (60 m×0.32 mm, 膜厚 1.0 μm) 色谱柱不能实现 HCFC-22 和 HCFC-142b 的有效分离。GS-GasPro (60 m×0.32 mm) 色谱柱能实现 10 种目标化合物色谱峰的有效分离。因此，本标准推荐使用气固分配原理的色谱柱 GS-GasPro。



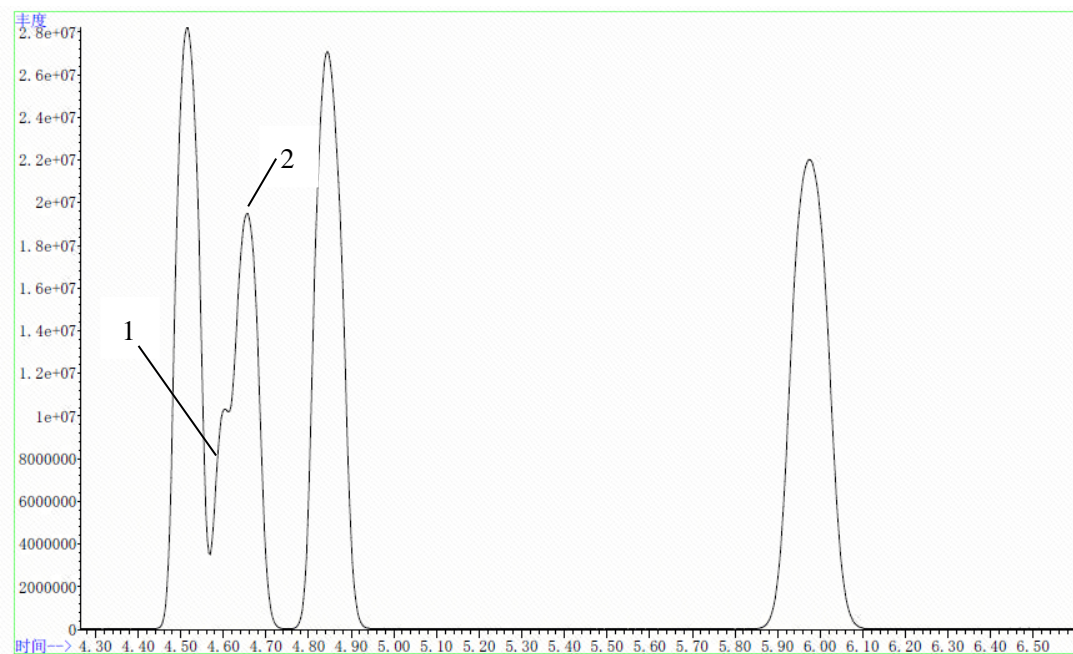
1-HFC-32, 2-HFC-143a

图5 DB-1 60 m×0.32 mm, 膜厚 1.5 μm 测试色谱 TIC 图



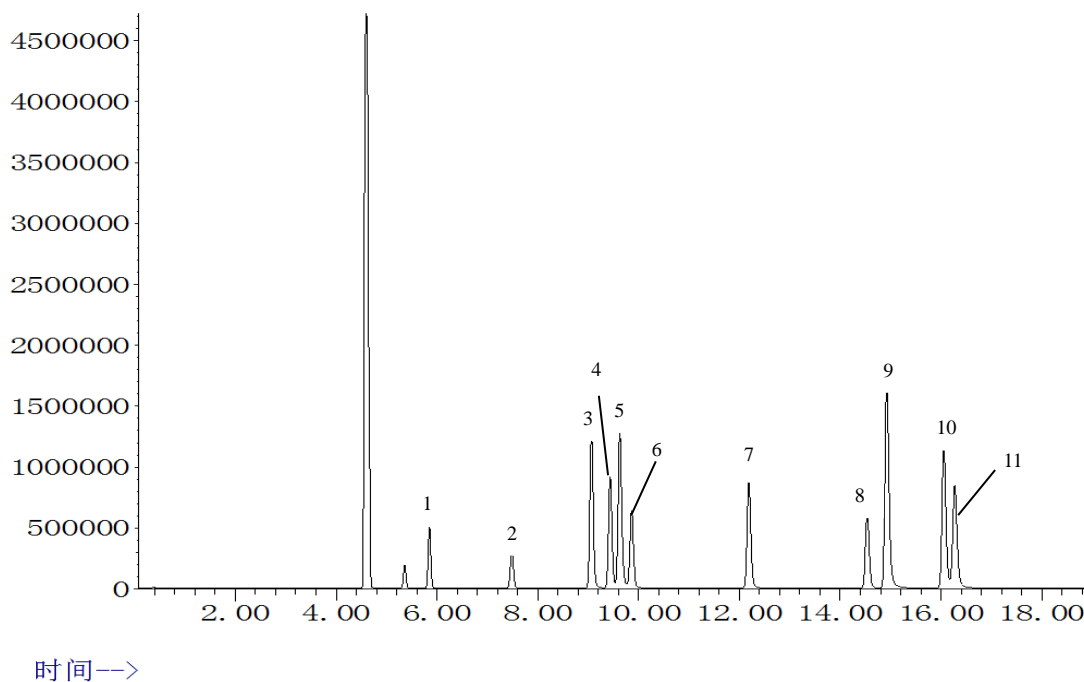
1-HFC-23, 2-HFC-32

图6 DB-624 60 m×0.32 mm, 膜厚 1.12 μm 测试色谱 TIC 图



1-HCFC-22, 2-HCFC-142b

图7 DB-INNOWAX 60 m×0.32 mm, 膜厚 1.0 μm 测试色谱 TIC 图



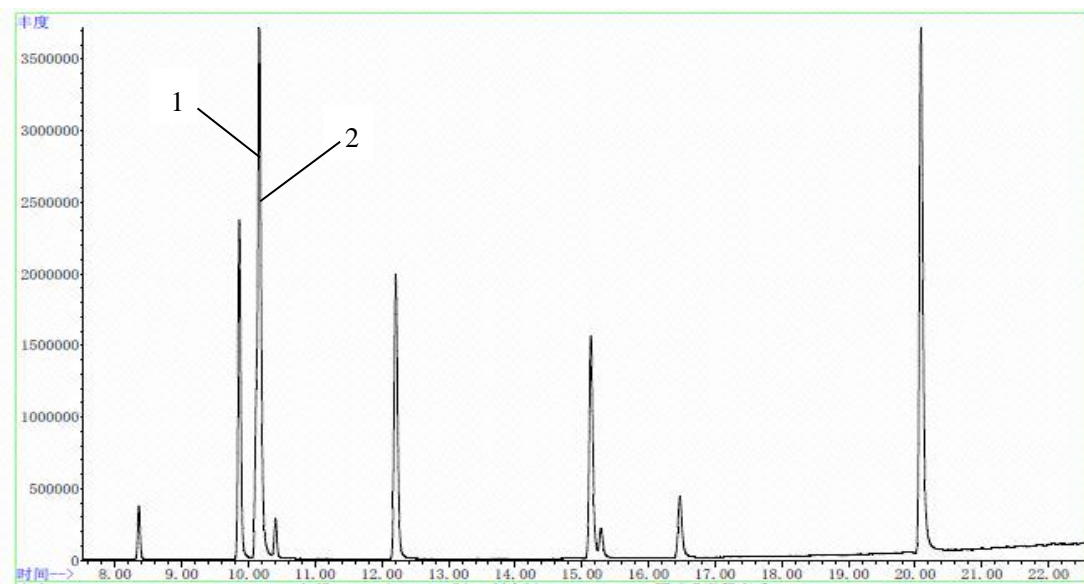
1- HFC-23; 2- HFC-32; 3- HFC-125; 4-HFC-143a; 5- CFC-12; 6- HCFC-22; 7-HFC-134a; 8-HFC-152a;
9- HFC-227ea (内标物) ; 10- HCFC-124; 11-HCFC-142b

图8 GS-GasPro 60 m×0.32 mm 测试色谱 TIC 图

5.7.1.2 柱流速的确定

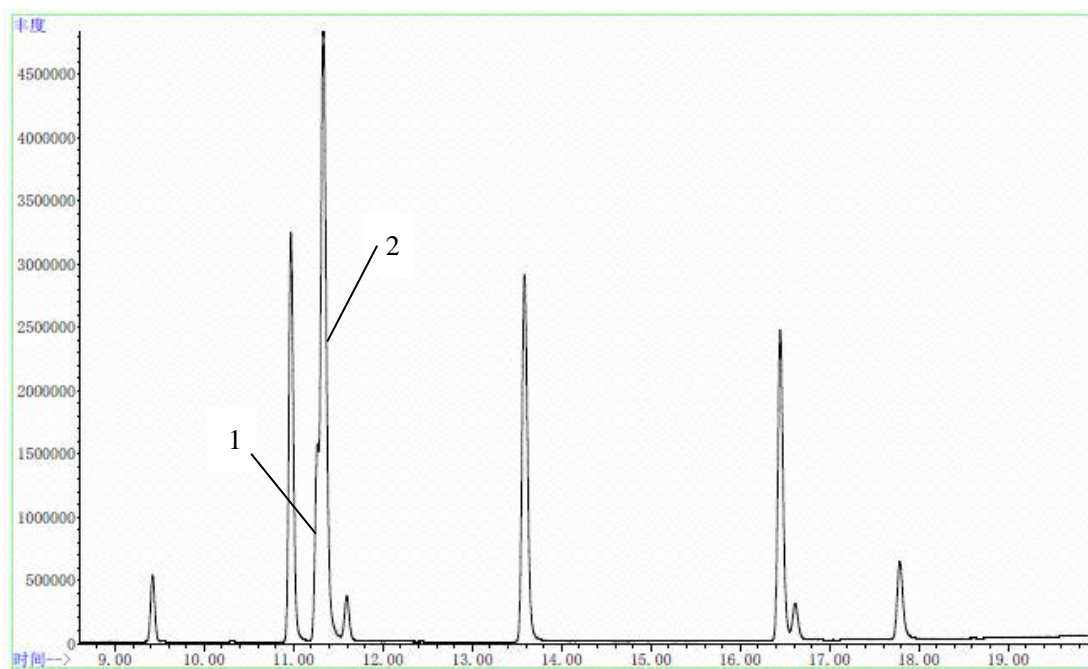
确定了用于目标物分离的色谱柱后,开展了柱流速的条件试验。对于内径为 0.32 mm 的

色谱柱，一般的流速范围为 0.8 ml/min~1.5 ml/min。本标准考察了柱流速分别为 0.8 ml/min、1.0 ml/min 和 1.5 ml/min 条件下，10 种目标化合物的分离情况。



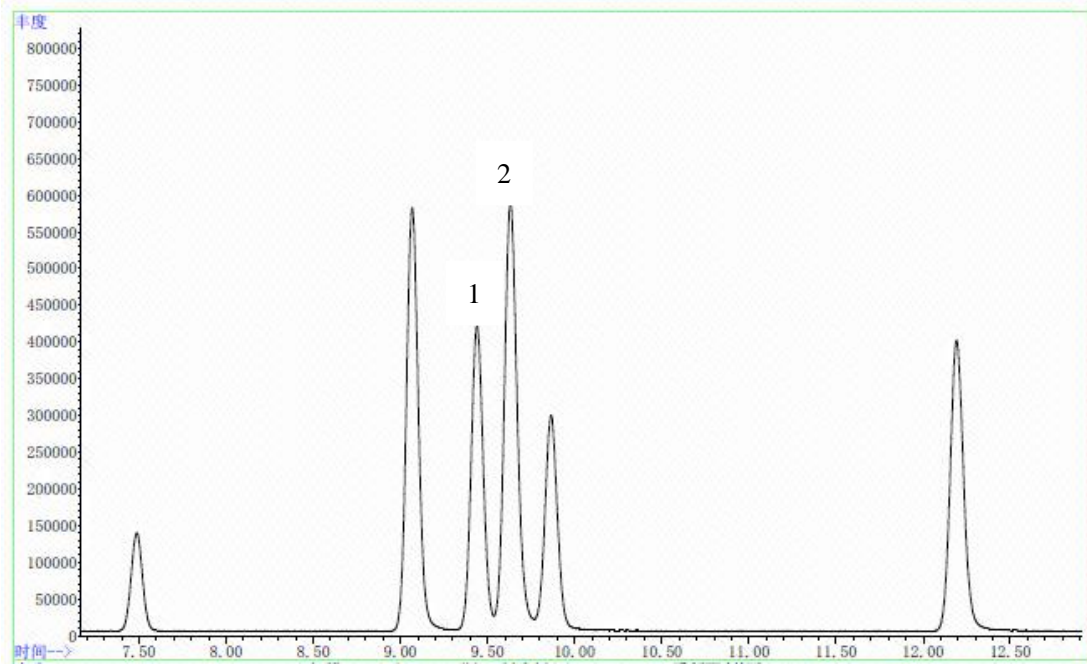
1-HFC-143a, 2-CFC-12

图9 色谱柱流速为 1.5 ml/min 条件下 TIC 图



1-HFC-143a, 2-CFC-12

图10 色谱柱流速为 1.0 ml/min 条件下 TIC 图



1-HFC-143a, 2-CFC-12

图11 色谱柱流速为 0.8 ml/min 条件下 TIC 图

由图 9~图 11 可知，当柱流速为 1.5 ml/min 时，目标化合物 HFC-143a 和 CFC-12 完全无法分离；当柱流速为 1.0 ml/min 时，目标化合物 HFC-143a 和 CFC-12 色谱峰的分​​离效果好​​于柱流速为 1.5 ml/min，但仍然无法实现基线分离；当柱流速为 0.8 ml/min 时，目标化合物 HFC-143a 和 CFC-12 色谱峰可以实现基线分离。因此，最终确定柱流速为 0.8 ml/min。

5.7.1.3 内标物的选择

确定了用于目标物分离的色谱柱及色谱柱流速后，进行内标物的选择。10 种目标化合物沸点均在 0℃ 以下，因此本标准考虑选择沸点与 10 种目标物较为接近且化合物性质结构相似的化合物作为内标，由制冷剂发展历程（表 3）^[8-10] 可知，七氟丙烷（HFC-227ea）未用作制冷剂，主要用作灭火剂，因此选取 HFC-227ea 作为内标物。实验考察了 HFC-227ea 的稳定性。向顶空瓶中加入 HFC-227ea 纯品 10 μl，平行测定 6 次，考察内标稳定性。由表 7 可知，HFC-227ea 稳定性良好，在样品中无检出不易受干扰，且出峰时间与目标物较为接近（见图 8），因此，选择 HFC-227ea 作为本标准方法的内标物。

表7 内标物平行测定结果

内标物	平行测定结果 (%)						均值 (%)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
HFC-227ea	1.03	1.02	0.96	1.01	1.00	0.94	1.00	3.3

5.7.1.4 升温程序的确定

采用 GS-GasPro 柱，分别考察了不同程序升温条件下，目标化合物及内标物质的色谱峰峰形、响应等相关情况，为提高方法效率，缩短升温程序时间，在保证目标物分离的前提下，初始温度设为 90℃，保持 6.0 min，以 5℃/min 升至 140℃，保持 3.0 min，以 25℃/min 升至 220℃，在此升温程序下，10 种目标化合物和内标物均能出峰，且分离度较好。220℃ 保持 5 分钟，一是烘烤色谱柱，避免污染物残留在色谱柱内，二是气态制冷剂中可能存在的 CFC-11 和 HCFC-123 流出色谱柱，从而判断气态制冷剂中是否有 CFC-11 和 HCFC-123，若需要准确定量 CFC-11 和 HCFC-123，则采用液态制冷剂的方法重新测定。

最终确定程序升温条件：90℃ 保持 6.0 min，以 5℃/min 升至 140℃，保持 3.0 min，以 25℃/min 升至 220℃，保持 5.0 min，优化的色谱条件下，得到目标物的色谱图见图 8。

5.7.1.5 进样方式的确定

样品制备完成后，可直接手动进样测定。为实现进样方式的自动化，减少监测人员工作量，编制组考察了采用顶空进样器自动进样的方式是否可行。若打开顶空瓶盖，使用气密性注射器往顶空瓶内加入样品和内标后，再盖紧瓶盖，对于熟练的操作人员而言，添加样品和内标也会需要 30 s~60 s 之间，样品在这段时间会很快逸散到空气中，从而导致方法准确度下降，因此，编制组考察了先盖紧顶空瓶盖，使用气密性注射器分别移取样品和内标，刺透顶空瓶盖隔垫将样品和内标加入顶空瓶，这种方式下，顶空瓶的隔垫会出现 2 个小的针眼，编制组考察了针眼的存在是否会导致样品的逸散。

设计实验如下：使用气密性注射器分别移取样品和内标，刺透隔垫将样品和内标加入顶空瓶，从同一顶空瓶内多次取样进行测定，每取一次样品，隔垫上会多 1 个针眼，6 次取样后，隔垫上共计 8 个针眼，若针眼会导致样品的逸散，则样品的检测浓度会越来越低。实验同时考察了进样针进样和定量环加压进样两种方式下的试验结果。测定结果见表 8~表 9。由表 8~表 9 可知，样品在顶空瓶内混合均匀，从同一顶空瓶中多次取样，样品测定的平行性结果较好，取样在顶空瓶瓶盖隔垫造成的针眼导致的样品泄露量很小，样品的损失量在方法测量精密度偏差范围内，不会影响样品测定结果。因此，为提高工作效率，编制组建议采用顶空进样方式测定样品。

表8 同一顶空瓶多次取样测定结果（进样针方式）

目标化合物	测定结果 (%)						均值 (%)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
HFC-23	1.00	1.02	1.00	0.98	0.96	0.97	0.99	2.2
HFC-32	1.00	1.02	0.99	0.98	0.95	0.97	0.98	2.4
HFC-125	1.00	1.01	0.99	0.99	0.97	0.98	0.99	1.7
HFC-143a	1.00	1.02	1.00	0.99	0.97	0.97	0.99	1.9
CFC-12	1.00	1.01	0.99	0.98	0.96	0.96	0.98	2.0
HCFC-22	1.00	1.01	0.98	0.97	0.96	0.96	0.98	2.2
HFC-134a	1.00	1.01	0.98	0.97	0.96	0.96	0.98	2.0

HFC-152a	1.00	1.01	0.99	0.97	0.96	0.96	0.98	2.3
HCFC-124	1.00	1.01	0.98	0.96	0.95	0.95	0.98	2.6
HCFC-142b	1.00	1.01	0.99	0.96	0.96	0.96	0.98	2.1

表9 同一顶空瓶多次取样测定结果（定量环加压方式）

目标化合物	测定结果 (%)						均值 (%)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
HFC-23	1.00	0.98	0.97	0.97	0.95	0.95	0.97	2.0
HFC-32	1.00	0.99	0.98	0.97	0.96	0.95	0.98	1.9
HFC-125	1.00	1.01	0.96	0.97	0.97	0.96	0.98	2.2
HFC-143a	1.00	0.99	0.95	0.97	0.96	0.96	0.97	2.0
CFC-12	1.00	0.98	0.95	0.97	0.96	0.95	0.97	2.0
HCFC-22	1.00	0.97	0.99	0.96	0.95	0.94	0.97	2.4
HFC-134a	1.00	0.99	0.97	0.97	0.95	0.95	0.97	2.1
HFC-152a	1.00	1.02	0.98	0.96	0.96	0.95	0.98	2.8
HCFC-124	1.00	1.01	0.99	0.96	0.95	0.96	0.98	2.5
HCFC-142b	1.00	0.99	0.97	0.96	0.96	0.95	0.97	2.0

5.7.1.6 质谱条件

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：29 amu~300 amu。

本标准方法的分析对象为气态制冷剂，考虑到其中目标物的含量水平较高，质谱检测器采用全扫描模式即可满足检测灵敏度需求，目标物的定量和定性离子的选取参见表 10。

表10 化合物的定量和定性离子（参考）

序号	目标化合物中文名称	CAS号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	三氟甲烷 (HFC-23)	75-46-7	69	51, 31
2	二氟甲烷 (HFC-32)	75-10-5	51	33, 31
3	五氟乙烷 (HFC-125)	354-33-6	51	101, 69
4	1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)	420-46-2	69	65, 45
5	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	75-71-8	85	87, 50
6	一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	75-45-6	51	67, 31
7	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	811-97-2	33	69, 83

序号	目标化合物 中文名称	CAS号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
8	1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)	75-37-6	51	65, 47
9	1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124)	63938-10-3	67	51, 31
10	1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	75-68-3	65	45, 85

5.7.2 顶空条件的选择

5.7.2.1 顶空温度的选择

分别考察了顶空温度为 40℃、50℃、60℃、70℃、80℃时，目标化合物在质谱上的响应的变化情况（图 12）。结果表明：由于目标化合物沸点低，环境温度下为气态，温度变化对目标化合物在质谱上的响应变化不大，考虑到南北方地区室内温度差异，若设置温度太低（如 40℃），当室内温度较高时，降温有可能达不到，若设置温度太高（如 80℃），仪器升温需要一定的时间，从而降低工作效率，因此最终确定顶空温度为 50℃。

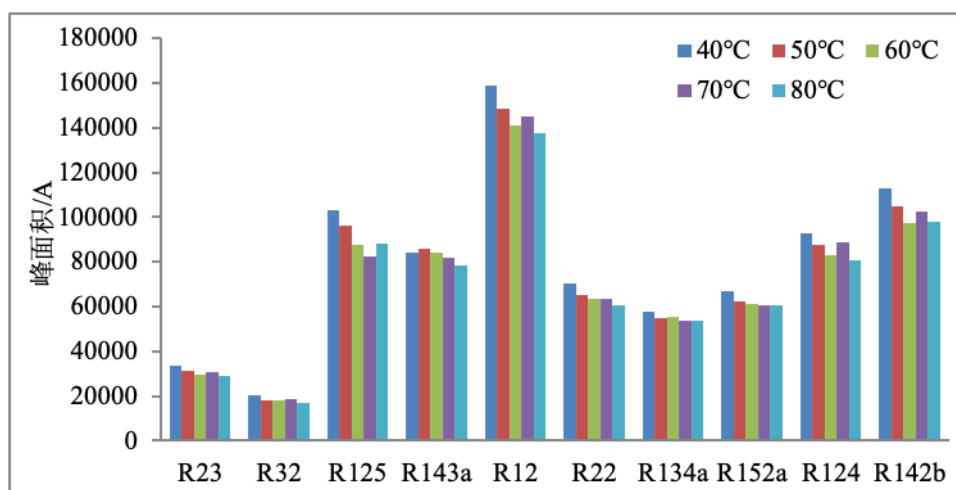


图12 顶空温度对目标物测定的影响

5.7.2.2 顶空时间的选择

分别考察了顶空时间为 30 s、1 min、2 min、3 min 和 5 min 时，目标化合物的色谱峰响应的变化情况（图 13）。结果表明：目标化合物的峰面积基本保持稳定，不随顶空时间的延长而增加。因此，选取顶空时间为 30 s。

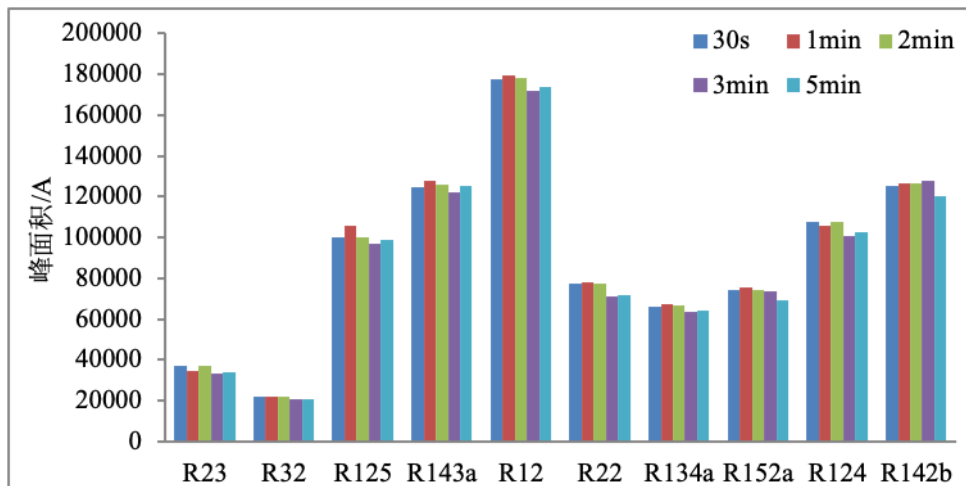


图13 顶空时间对目标物测定的影响

5.7.2.3 其它顶空条件

为避免气相成分发生冷凝影响测定，取样针或定量环（传输线）的温度应高于顶空平衡温度，具体可根据仪器使用说明进行设定。本标准方法确定的顶空温度为 50℃。如采用取样针方式进样，建议取样针温度设置为 60℃。如采用定量环方式进样，建议传输线温度设置为 100℃，定量环温度设置为 110℃。顶空的取样体积主要影响色谱峰峰形和目标化合物检出限，可根据实际情况酌情调整。

5.7.3 校准

5.7.3.1 仪器性能检查

用微量注射器移取 1.0 μl 的 4-溴氟苯溶液，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 11 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11 4-溴氟苯关键离子丰度标准^[51]

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%	—	—

5.7.3.2 校准曲线绘制

不同于环境样品，制冷剂中目标化合物浓度较高，单一制冷剂中目标化合物接近 100%，

因此选取高浓度范围作为校准曲线范围。

用 100 ml 气密性注射器 (5.5.8) 分别移取 80.0 ml 各纯品 (5.4.1~5.4.10) 于 1 L 气袋中 (5.5.6), 配制成体积分数为 10% 的混合标准使用气体, 临用现配。

用气密性注射器 (5.5.8) 分别移取 2.0 μl、10.0 μl、25.0 μl、50.0 μl、100 μl 和 200 μl 的上述混合标准使用气体于顶空进样瓶 (5.5.4) 中, 然后向上述顶空进样瓶中加入内标 (5.4.11) 10.0 μl, 配制成目标化合物体积分数分别为 1.0%、5.0%、12.5%、25.0%、50.0% 和 100%, 内标物体积分数为 50.0% 的混合标准系列 (参考浓度)。按照仪器参考条件 (5.7.1~5.7.2), 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。

5.7.3.3 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:

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\varphi_{IS}}{\varphi_i} \quad (1)$$

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_{ISi} ——标准系列中第 i 点内标物定量离子的响应值;

φ_{IS} ——标准系列中内标物的体积分数, %;

φ_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{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。

结果表明, 在上述浓度范围内, 编制组测定 10 种目标化合物的相对响应因子的相对标准偏差小于 7% (表 12)。

表12 相对响应因子法

编号	化合物名称	RRF 的 $RSD\%$	方程	浓度范围
1	HFC-23	6.7	$y=1.498x$	1.0%~100%
2	HFC-32	6.4	$y=1.063x$	
3	HFC-125	6.7	$y=3.936x$	
4	HFC-143a	7.1	$y=5.094x$	
5	CFC-12	6.9	$y=6.682x$	

编号	化合物名称	RRF 的 RSD%	方程	浓度范围
6	HCFC-22	6.7	$y=3.539x$	
7	HFC-134a	6.3	$y=2.613x$	
8	HFC-152a	6.1	$y=2.719x$	
9	HCFC-124	6.6	$y=3.884x$	
10	HCFC-142b	6.5	$y=4.919x$	

5.7.3.4 校准曲线法

以目标化合物含量与内标物含量的比值为横坐标，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。

结果表明，在上述浓度范围内，编制组测定 10 种目标化合物 CFC-11 和 HCFC-123 的线性较好（表 13）。

表13 校准曲线法

编号	化合物名称	相关系数	方程	浓度范围
1	HFC-23	0.9953	$y=1.335x+0.0069$	1.0%~100%
2	HFC-32	0.9965	$y=0.9566x+0.0045$	
3	HFC-125	0.9953	$y=3.511x+0.0182$	
4	HFC-143a	0.9954	$y=4.533x+0.0238$	
5	CFC-12	0.9952	$y=5.949x+0.0313$	
6	HCFC-22	0.9960	$y=3.157x+0.0162$	
7	HFC-134a	0.9962	$y=2.350x+0.0112$	
8	HFC-152a	0.9951	$y=2.440x+0.0122$	
9	HCFC-124	0.9952	$y=3.468x+0.0179$	
10	HCFC-142b	0.9953	$y=4.393x+0.0226$	

5.7.4 空白试验

以氮气（5.4.13）代替样品，按照与样品测定相同的条件和步骤进行空白试样的测定。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 定性分析

以样品中目标化合物的保留时间（RT）、辅助离子和目标离子丰度比与标准系列中目标化合物比较来定性。

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。

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相对丰度的偏差要在 ±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。

5.8.2 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。

5.8.2.1 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体积分数 φ_x 按式 (3) 进行计算。

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

式中： φ_x ——样品中某目标化合物的体积分数，%；

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；

φ_{IS} ——内标物的体积分数，%；

\overline{RRF} ——某目标化合物的平均相对响应因子。

5.8.2.2 校准曲线法

采用校准曲线法计算时，样品中目标化合物的体积分数 φ_x 按式 (4) 进行计算。

$$\varphi_x = \left(\frac{A_x}{A_{IS}} - b \right) \times \frac{\varphi_{IS}}{a} \quad (4)$$

式中： φ_x ——样品中某目标化合物的体积分数，%；

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；

φ_{IS} ——内标物的体积分数，%；

a ——校准曲线的斜率；

b ——校准曲线的截距。

5.8.3 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××、××、……”表示。

5.9 检出限的测定

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) [62]附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限 1~10 倍的样品，测定结果要求至少 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计

算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。

按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行 7 次平行测定。样品溶液中待检物质的方法检出限 MDL 计算公式如下：

$$MDL = t \times S$$

其中： t 表示研究值的 99% 可信度和采用 $n-1$ 自由度的估计的标准偏差，7 次重复测量的 $t=3.143$ ； S 表示重复测定 7 次的标准偏差。检出限实验具体方法如下：配制体积分数为 0.1% 的 10 种化合物混合样品，用气密性注射器取 20 μl 加入顶空瓶内，加入 10 μl 内标（HFC-227ea），平行测定 7 次，计算检出限。目标物的方法检出限为 0.01%~0.05%。

表14 目标化合物的方法检出限

目标化合物	测定结果 (%)							均值 (%)	标准偏差 (%)	t 值 ($n=7$)	方法检出限 (%)
	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次				
HFC-23	0.10	0.11	0.12	0.10	0.13	0.10	0.11	0.11	0.009	3.143	0.03
HFC-32	0.09	0.09	0.08	0.12	0.12	0.09	0.09	0.10	0.014		0.05
HFC-125	0.09	0.10	0.10	0.09	0.10	0.09	0.10	0.10	0.004		0.02
HFC-143a	0.10	0.11	0.11	0.10	0.11	0.10	0.11	0.11	0.006		0.02
CFC-12	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.003		0.01
HCFC-22	0.06	0.07	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.004		0.02
HFC-134a	0.09	0.10	0.10	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.006		0.02
HFC-152a	0.10	0.13	0.13	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.010		0.04
HCFC-124	0.13	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.005		0.02
HCFC-142b	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11	0.004		0.02

5.10 精密度试验

编制组选用低浓度（目标化合物体积分数为 1%）、中浓度（目标化合物体积分数为 10%）和高浓度（目标化合物体积分数为 100%）三个实际样品进行精密度试验。精密度试验时，使用的校准曲线浓度系列分别为 0.5%、5%、12.5%、25%、50%、75% 和 100%。

每个样品按照本方法进行 6 次重复测定，计算测定平均值、标准偏差和相对标准偏差，结果见表 15~表 17。样品测定的相对标准偏差在 0.5%~3.1%。

表15 目标化合物的方法精密度（低浓度样品）

化合物名称	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
HFC-23	1.03	1.04	1.04	1.04	1.02	1.02	1.03	0.010	1.0
HFC-32	1.03	1.02	1.02	1.07	1.02	1.01	1.03	0.021	2.1
HFC-125	0.98	0.99	0.97	0.99	0.98	0.96	0.98	0.012	1.2

化合物名称	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次			
HFC-143a	1.01	1.00	1.01	1.02	1.00	0.98	1.00	0.014	1.4
CFC-12	1.02	1.06	1.05	1.04	1.03	1.02	1.04	0.016	1.6
HCFC-22	0.49	0.51	0.50	0.50	0.51	0.49	0.50	0.009	1.8
HFC-134a	0.98	1.03	1.02	1.01	1.03	1.00	1.01	0.019	1.9
HFC-152a	1.04	1.07	1.04	1.06	1.03	1.04	1.05	0.015	1.4
HCFC-124	1.25	1.27	1.27	1.27	1.25	1.24	1.26	0.013	1.1
HCFC-142b	1.03	1.06	1.05	1.05	1.05	1.03	1.05	0.012	1.2

表16 目标化合物的方法精密度（中浓度样品）

化合物名称	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次			
HFC-23	9.79	9.45	9.46	9.60	9.36	9.50	9.53	0.15	1.6%
HFC-32	9.55	9.33	9.25	9.41	9.28	9.22	9.34	0.12	1.3%
HFC-125	9.54	9.38	9.38	9.49	9.36	9.36	9.42	0.077	0.8%
HFC-143a	9.79	9.53	9.51	9.50	9.42	9.51	9.54	0.13	1.3%
CFC-12	9.66	9.48	9.46	9.57	9.43	9.40	9.50	0.097	1.0%
HCFC-22	9.83	9.55	9.48	9.62	9.48	9.40	9.56	0.15	1.6%
HFC-134a	9.56	9.41	9.48	9.53	9.33	9.37	9.45	0.091	1.0%
HFC-152a	9.78	9.58	9.48	9.62	9.31	9.60	9.56	0.16	1.6%
HCFC-124	9.69	9.58	9.58	9.58	9.57	9.54	9.59	0.051	0.5%
HCFC-142b	9.67	9.57	9.55	9.58	9.43	9.47	9.55	0.085	0.9%

表17 目标化合物的方法精密度（高浓度样品）

化合物名称	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次			
HFC-23	101	100	100	97.8	99.4	99.7	99.8	1.2	1.2%
HFC-32	96.0	93.6	92.2	94.2	93.0	92.6	93.6	1.3	1.4%
HFC-125	92.8	91.1	90.7	91.1	90.6	88.5	90.8	1.4	1.5%
HFC-143a	97.8	95.8	96.0	95.5	95.8	93.3	95.7	1.4	1.5%
CFC-12	104	99.2	99.1	96.4	98.2	96.3	98.9	2.9	3.0%
HCFC-22	109	104	103	101	103	100	103	3.2	3.1%
HFC-134a	91.8	90.7	91.6	91.4	90.2	90.6	91.1	0.7	0.7%
HFC-152a	106	105	105	105	105	106	105	0.5	0.5%

化合物名称	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次			
HCFC-124	102	102	102	100	101	101	101	0.8	0.8%
HCFC-142b	105	105	105	102	104	105	105	1.3	1.2%

5.11 准确度试验

编制组分别测定了低浓度（目标化合物体积分数为 1%）、中浓度（目标化合物体积分数为 10%）和高浓度（目标化合物体积分数为 100%）3 个样品，每个样品平行测定 6 次，取均值作为样品中目标化合物的样品测定值。然后，向样品中分别加入一定量的 10 种目标化合物进行测定，测定结果作为加标测定值。每个样品平行测定 6 次，分别计算平均值和加标回收率，结果见表 18~表 20。实际样品测定的加标回收率在 81.4%~102%。

表18 准确度验证数据（低浓度样品）

化合物名称	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次				
HFC-23	2.02	2.05	2.05	2.01	2.00	2.03	1.00	2.03	1.07	95.7
HFC-32	2.06	2.01	1.99	2.02	1.98	2.04	1.00	2.02	1.11	90.7
HFC-125	1.92	1.91	1.90	1.89	1.88	1.89	1.00	1.90	1.04	85.8
HFC-143a	2.01	2.02	1.98	1.98	1.98	1.98	1.00	1.99	1.07	92.2
CFC-12	2.05	2.02	2.05	2.03	2.01	2.01	1.00	2.03	1.09	93.8
HCFC-22	1.34	1.30	1.33	1.33	1.30	1.29	1.00	1.32	0.52	79.5
HFC-134a	1.97	1.93	1.94	1.94	1.91	1.91	1.00	1.93	1.06	87.3
HFC-152a	2.09	2.09	2.05	2.08	2.09	2.07	1.00	2.08	1.10	97.8
HCFC-124	2.28	2.22	2.24	2.26	2.22	2.26	1.00	2.25	1.28	96.7
HCFC-142b	2.02	1.99	1.98	1.96	1.94	1.94	1.00	1.97	1.08	89.2

表19 准确度验证数据（中浓度样品）

化合物名称	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次				
HFC-23	20.9	17.9	22.2	20.2	19.0	19.2	10.0	19.9	10.4	95.2%
HFC-32	20.4	20.7	21.7	19.8	18.7	18.7	10.0	20.0	10.2	98.0%
HFC-125	21.0	21.3	22.4	20.4	19.4	19.3	10.0	20.6	10.5	102%
HFC-143a	21.2	21.4	22.4	20.4	19.3	19.4	10.0	20.7	10.4	102%
CFC-12	20.8	21.1	22.1	20.0	19.1	18.9	10.0	20.3	10.4	99.2%
HCFC-22	20.7	20.9	21.9	19.8	18.8	18.9	10.0	20.2	10.3	98.7%

化合物名称	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次				
HFC-134a	21.3	21.6	22.7	20.6	19.6	19.5	10.0	20.9	10.7	102%
HFC-152a	20.9	21.1	22.1	20.2	19.1	19.1	10.0	20.4	10.5	99.5%
HCFC-124	21.3	21.3	22.4	20.3	19.3	19.3	10.0	20.6	10.6	100%
HCFC-142b	21.1	21.3	22.4	20.3	19.2	19.0	10.0	20.5	10.5	101%

表20 准确度验证数据 (高浓度样品)

化合物名称	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次				
HFC-23	136	134	135	135	133	131	50.0	134	88.3	91.3%
HFC-32	138	134	134	133	134	133	50.0	134	92.7	83.2%
HFC-125	128	126	123	128	123	123	50.0	125	84.5	81.5%
HFC-143a	141	138	136	135	133	129	50.0	135	94.8	81.3%
CFC-12	142	138	129	137	137	129	50.0	135	91.0	88.5%
HCFC-22	144	141	138	138	138	132	50.0	139	96.0	85.0%
HFC-134a	122	126	125	125	124	126	50.0	125	82.0	85.6%
HFC-152a	135	132	137	128	136	131	50.0	133	92.4	81.8%
HCFC-124	134	131	134	131	138	133	50.0	133	92.3	82.3%
HCFC-142b	132	135	131	128	127	132	50.0	131	90.1	81.4%

5.12 质量保证和质量控制

5.12.1 空白试验

空白实验采用通用的要求，即“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”。

5.12.2 校准

5.12.2.1 初始校准

为保证分析方法建立过程的准确可靠，初始校准须达到“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 ≤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”。其中，相关系数及 *RRF* 的 *RSD* 控制要求根据 6 个实验室的校准统计结果 (表 21 和表 22) 确定。

表21 校准曲线相关系数汇总表

化合物名称	校准曲线相关系数					
	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
HFC-23	0.9996	0.9992	0.9951	0.9973	0.9998	0.9994
HFC-32	0.9986	0.9996	0.9955	0.9995	0.9998	0.998
HFC-125	0.9994	0.9994	0.9972	0.9990	0.9999	0.9999
HFC-143a	0.9994	0.9995	0.9950	0.9989	0.9992	0.9997
CFC-12	0.9995	0.9997	0.9963	0.9993	0.9999	0.9999
HCFC-22	0.9997	0.9991	0.9960	0.9980	0.9999	0.9997
HFC-134a	0.9998	0.9990	0.9955	0.9985	0.9999	0.9999
HFC-152a	0.9990	0.9993	0.9950	0.9976	0.9999	0.9998
HCFC-124	0.9985	0.9995	0.9961	0.9989	0.9999	0.9991
HCFC-142b	0.9995	0.9998	0.9970	0.9990	0.9998	0.9991

表22 RRF的相对标准偏差 (RSD) 汇总表

化合物名称	RRF的RSD (%)					
	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
HFC-23	2.0	3.6	5.7	4.9	1.2	2.2
HFC-32	2.1	2.7	5.5	5.5	1.5	2.8
HFC-125	1.7	2.0	4.6	5.3	0.8	1.6
HFC-143a	2.9	1.8	5.9	2.9	2.1	2.5
CFC-12	1.3	3.7	4.9	4.8	0.9	3.0
HCFC-22	2.9	1.9	3.5	1.8	1.2	2.0
HFC-134a	1.9	3.6	5.0	5.5	2.6	3.1
HFC-152a	1.8	3.7	4.1	3.8	1.7	3.1
HCFC-124	3.5	1.8	4.7	5.3	1.5	1.9
HCFC-142b	2.0	1.6	3.8	5.0	1.5	2.5

5.12.2.2 连续校准

作为连续分析的质量控制要求，监控曲线十分必要，因此要求“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±20%以内。否则，须重新绘制校准曲线”。

5.12.3 精密度控制

为保证分析过程的精密性，采用通常方式要求，“每 10 个样品或每批次样品（≤10 个/批）应至少测定一个平行样。平行样测定结果的相对偏差应≤20%”。其中，平行样测定结果的相对偏差控制范围根据 6 个实验室的统计结果（表 23）确定。

表23 平行样相对偏差数据汇总表

化合物名称	平行样的相对偏差 (%)					
	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
HFC-23	1.0~5.7	2.2~7.8	1.4~1.5	1.2~4.1	2.7~3.6	0.5~2.9
HFC-32	1.5~6.4	3.0~8.5	1.6~4.9	2.9~4.4	2.0~3.6	0.6~4.9
HFC-125	3.4~5.4	1.0~2.8	1.3~4.8	1.1~2.5	1.1~3.3	0.7~2.4
HFC-143a	2.8~5.0	1.4~5.1	1.0~5.0	0.9~1.6	0.3~3.7	0.7~2.3
CFC-12	1.8~4.8	1.9~6.1	0.8~5.1	1.0~1.4	1.3~2.8	1.1~1.7
HCFC-22	2.1~5.0	1.1~2.0	1.5~7.0	1.5~1.9	1.7~3.0	1.2~2.4
HFC-134a	2.1~5.0	0.6~2.8	1.2~5.1	1.5~3.4	1.4~3.4	0.5~2.2
HFC-152a	1.9~6.1	2.0~5.3	0.7~5.2	1.7~2.0	1.3~3.3	0.7~1.7
HCFC-124	1.5~4.2	1.0~5.4	1.4~5.2	1.5~4.6	0.9~2.4	1.5~3.0
HCFC-142b	1.2~5.0	1.3~6.6	1.2~4.9	1.0~1.9	1.8~2.6	0.7~2.3

5.12.4 准确度控制

6个实验室的基体加标的回收率控制范围统计结果见表24。被测样品中目标化合物的含量较高，均为百分含量浓度，本方法是对样品主成份的分析，不是对痕量成份的分析，基体加标没有参考意义，且标准征求意见稿技术审查会专家亦提出“删除关于基体加标的质量保证和质量控制要求”的意见，因此在标准文本中，质量保证和质量控制部分不再对基体加标样做要求。

表24 实际样品加标回收数据汇总表

化合物名称	加标回收率 (%)					
	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
HFC-23	75.2~93.0	88.0~118	91.0~110	92.3~105	95.0~105	95.8~99.0
HFC-32	71.0~91.9	85.0~117	90.1~105	91.1~104	80.2~83.8	88.5~95.0
HFC-125	79.0~97.0	87.0~122	91.0~98.2	98.2~106	83.4~97.4	97.4~103
HFC-143a	79.3~100	89.0~120	89.0~102	95.9~102	99.1~102	92.0~99.0
CFC-12	74.7~101	84.0~119	88.7~102	87.1~95.9	96.7~103	95.0~98.0
HCFC-22	73.7~100	81.0~113	88.6~101	91.0~102	86.2~100	91.5~94.0
HFC-134a	60.7~98.9	90.0~122	87.0~100	91.3~106	88.5~102	84.0~99.0
HFC-152a	69.0~89.7	87.0~117	82.4~99.8	90.9~109	81.6~93.5	91.1~96.0
HCFC-124	77.8~87.9	85.0~118	90.0~98.2	81.0~100	100~101	91.5~103
HCFC-142b	78.0~85.1	82.0~117	91.0~94.7	91.0~99.4	99.3~105	93.8~96.3

5.13 废物处理

按照通用的处理方式设置,“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”。

5.14 注意事项

为保证取样安全,根据相关标准规定,提出采样注意事项 2 项;为保证操作中不出现问题,根据实际实验研究的经验,提出涉及注射器的注意事项 2 项;为保证在误差范围内的结果不受到误解,提出对结果判断的注意事项 1 项。包括:

5.14.1 采样时,须在抽测单位配合下,同时有熟悉气态制冷剂产品特性、安全操作有关知识的专业人员帮助下进行。

5.14.2 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。

5.14.3 使用气密性注射器取样时,应确保注射器无堵塞现象。

5.14.4 使用气密性注射器取样时,拉、推气密性注射器应平稳缓慢。

5.14.5 在质量控制符合要求的情况下,对出现单一组分体积分数或多化合物体积分数之和大于 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。

6 方法验证

6.1 验证方案

6.1.1 验证单位及人员情况

本标准选取 2019 年度生态环境部建设的工业产品消耗臭氧层物质检测实验室开展验证工作。参与方法验证的实验室分别为: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。验证实验室和验证人员的基本情况见表 25。

表25 参加验证实验室和人员的基本情况表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限	单位
刘程	男	28	助理工程师	环境科学	6	河北省生态环境监测中心
刘新军	男	31	工程师	环境科学	5	
范莉茹	女	38	高级工程师	环境工程	17	
王媛媛	女	37	高级工程师	环境科学	12	河南省生态环境监测中心
梁晶	女	34	工程师	分析化学	10	
郭文建	男	35	室副主任/工程师	分析化学	8	山东省生态环境监测中心
李琳	女	35	工程师	分析化学	1	
李红莉	女	50	研究员	环境工程	25	
刘劲松	男	50	教授级高级工程师	环境科学	22	浙江省生态环境

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年限	单位
孙晓慧	男	39	高级工程师	环境科学	14	监测中心
孙琴琴	女	32	工程师	化学	3	
吴晓妍	女	31	工程师	分析化学	5	重庆市生态环境 监测中心
杜 兰	女	38	工程师	环境科学	8	
郑丽敏	女	28	助理工程师	化学工程	3	广东省环境监测 中心
林玉君	女	37	高级工程师	分析化学	12	

6.1.2 方法验证方案

验证的内容主要包括方法检出限、测定下限、精密度和准确度等。验证单位参照《环境监测分析方法标准值修订技术导则》（HJ 168-2010）^[62]中的相关规定，完成方法验证报告。

(1) 方法检出限和测定下限验证

用浓度为预期方法检出限 1~10 倍的样品，按照样品分析的全步骤，平行测定 7 次，计算方法检出限。检出限根据《环境监测分析方法标准值修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，按式（5）计算。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (5)$$

式中： MDL ——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%，当 n 为 7 时， $t_{(n-1,0.99)} = 3.143$ 。

(2) 精密度验证

采用实际样品测定的方式进行方法精密度验证。

向验证单位发放统一的制冷剂样品：制冷剂 1#、制冷剂 2#和制冷剂 3#，每个样品按照本标准规定的测试方法计算精密度。精密度验证测定平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(3) 准确度验证

采用实际样品加标测定的方式进行准确度验证。

选用制冷剂 1#、制冷剂 2#和制冷剂 3#三个实际样品进行试验。每个样品加标前进行 6 次平行测定，得到样品的本底值；每个样品加标后进行 6 次平行测定，得到加标测定值。计算加标测定值、理论加标值和加标回收率等。

6.2 验证过程

6.2.1 主要工作过程

按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

6.2.2 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：将 6 个验证实验室和本实验室结果的最大值，确定为本方法的检出限。
- (2) 本课题组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

6.3 方法验证结论

6.3.1 检出限

取测定结果的最大值，作为本标准的方法检出限。

样品中 HFC-23、HFC-134a、HCFC-142b、HFC-143a、HFC-125、HCFC-124、HFC-32、HFC-152a、HCFC-22 和 CFC-12 含量分别大于 0.1%、0.09%、0.09%、0.09%、0.09%、0.08%、0.09%、0.09%、0.08%、0.09%时，采用本标准方法可以检出。

6.3.2 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 0.3%~8.2%；实验室间相对标准偏差为 1.9%~17%；重复性限为 0.06%~8.8%；再现性限为 0.27%~43%。

6.3.3 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 87.9%~101%。

7 标准实施建议

目前，我国尚未发布关于制冷剂中氟氯烃、氢氟氯烃类物质测定的标准方法。本标准规定的气相色谱-质谱法，适用于制冷剂中 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b 的检测，具有较高的灵敏度，定性准确，可为我国履行《蒙特利尔议定书》执法监测提供技术支撑。随着监测技术的发展，监测技术和条件必将有所改善和提高。《蒙特利尔议定书》在未来将有新的要求。因此，建议标准发布实施后，用于规范制冷剂行业 HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124 和 HCFC-142b 的监测工作；同时建议本标准随监测技术的发展和履约要求变化，适时进行修订。

8 参考文献

- [1] WMO/UNEP Scientific Assessments of Ozone Depletion, <https://www.esrl.noaa.gov/csl/assessments/ozone/>
- [2] 任仁. 受控的消耗臭氧层物质的种类及其消耗臭氧潜能值——为纪念《保护臭氧层维也纳公约》签订十周年而作[J]. 大学化学,1996(01):31-35.
- [3] Francis A. Carey. Encyclopaedia Britannica[DB/OL]. <https://www.britannica.com/science/>

chlorofluorocarbon

- [4] Ozone-depleting Substances Regulations, 1998 (SOR/99-7), Current Regulation. Environment Canada of Government Canada [DB/OL]. 2015. <http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/eng/regulations/detailreg.cfm?intReg=15.html>.
- [5] World Meteorological Organization, United Nations Environment Programme, National Oceanic and Atmospheric Administration, National Aeronautics and Space Administration European Commission, World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 58 Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, <https://www.esrl.noaa.gov/csl/assessments/ozone/2018/downloads/2018OzoneAssessment.pdf>
- [6] USEPA. International Actions - The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer [EB/OL]. [2020-10-09]. <https://www.state.gov/key-topics-office-of-environmental-quality-and-transboundary-issues/the-montreal-protocol-on-substances-that-deplete-the-ozone-layer/>
- [7] 联合国环境规划署. UNEP/OzL.Pro/ExCom/80/37. [R].
- [8] 李革. 制冷剂的替代及相关问题分析[J]. 大连水产学院学报,2004(01):53-57.
- [9] 许晨怡,郭智恺,史婉君,等. HFOs制冷剂在制冷空调领域的替代研究综述[J].制冷与空调,2019,19(08):1-13.
- [10] 史婉君,张建君,高春利,等.浅析我国制冷剂标准的发展[J].制冷与空调,2016,16(03):83-87.
- [11] 金明元. 碳氢制冷剂项目商业计划书[D]. 大连理工大学,2019.
- [12] 徐建华,胡建信,张剑波, 中国 ODS 的排放及其对温室效应的贡献[J].中国环境科学,2003(04):28-31.
- [13] 邹冠星,苏阳. 第5章 制冷剂产品市场分析[J].制冷技术,2018,38(S1):36-47.
- [14] 王鑫,李宗帅,徐强,孙森.当前制冷剂替代品发展态势及我国制冷剂生产现状[J].制冷与空调,2011,11(01):110-115.
- [15] 秦越,杨志强,王博,等.新型环保制冷剂的研究进展及发展趋势[J].化学世界,2018,59(01):60-64.
- [16] Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition. CRC Press. 2015
- [17] 空调系统、制热及制冷系统研究院. 制冷剂产品说明: AHRI-700, 2016[S].
- [18] World Meteorological Organization, United Nations Environment Programme, National Oceanic and Atmospheric Administration, National Aeronautics and Space Administration European Commission, World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 58 Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, [DB/OL]. [2020-10-09]. <https://www.esrl.noaa.gov/csl/assessments/ozone/2018/downloads/2018 Ozone Assessment. pdf>
- [19] 环境保护部,发展改革委,工业和信息化部. 三部门公告发布《中国受控消耗臭氧层物质清单》[EB/OL]. [2020-8-15]. http://www.gov.cn/gzdt/2010-10/19/content_1725435.htm.
- [20] ASTM D7132-2014. 挤出型聚苯乙烯泡沫塑料中残留发泡剂的标准测定方法[S].
- [21] 生态环境部. 组合聚醚中HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的测定 顶

- 空/气相色谱-质谱法: HJ 1057-2019 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [22] 生态环境部. 硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中CFC-12、HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法. HJ 1058-2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [23] 工业和信息化部. 硬质聚氨酯泡沫塑料中残留发泡剂的测定. QB/T 5114-2017 [S].
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 气体化工产品采样通则: GB/T 6681-2003[S].
- [25] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 液体化工产品采样通则: GB/T 6680-2003[S].
- [26] 国家市场监督管理总局; 中国国家标准化管理委员会. 混合制冷剂采样通则: GB/T 37994-2019[S].
- [27] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 进出口制冷剂检验取样方法: SN/T 2537-2010[S].
- [28] 浙江兰溪巨化氟化学有限公司. 工业用三氟甲烷: Q/LFH 006 -2019[S].
- [29] 中华人民共和国工业和信息化部. 工业用五氟乙烷 (HFC-125): HG/T 4633-2014[S].
- [30] 中华人民共和国工业和信息化部. 工业用二氟甲烷 (HFC-32): HG/T 4634-2014[S].
- [31] 中华人民共和国工业和信息化部. 工业用1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a): HG/T 4794-2014[S].
- [32] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会. 工业用1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a): GB/T 18826-2016[S].
- [33] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会. 工业用二氟一氯甲烷 (HCFC-22): GB/T 7373-2006[S].
- [34] 中华人民共和国化学工业部. 工业用二氟二氯甲烷 (F₁₂): GB/T 7372-1987[S].
- [35] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会. 工业用1,1-二氟乙烷 (HFC-152a): GB/T 19602-2004[S].
- [36] 中华人民共和国工业和信息化部. 工业用1,1-二氟-1-氯乙烷 (HCFC-142b): HG/T 4795-2014[S].
- [37] 巨化集团公司. 副产2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷: Q/JHGS 279-2016[S].
- [38] 浙江蓝天环保高科技股份有限公司. 四氟一氯乙烷 (HCFC-124): Q/ZLGS 04-2019[S].
- [39] 山东华安新材料有限公司. 工业用四氟一氯乙烷 (HCFC-124): Q/0306SHA013-2019[S].
- [40] 中华人民共和国化学工业部. 工业用一氟三氯甲烷 (F₁₁): GB/T 7371-1987[S].
- [41] 国家市场监督管理总局; 中国国家标准化管理委员会. 汽车空调用1,1,1,2-四氟乙烷(气雾罐型): GB/T 36765-2018 [S].
- [42] 中华人民共和国工业和信息化部. 混合制冷剂R404系列: HG/T 5161-2017[S].
- [43] 国家市场监督管理总局; 中国国家标准化管理委员会. 混合制冷剂R407系列: GB/T 38100-2019 [S].
- [44] 中华人民共和国工业和信息化部. 混合制冷剂R410系列: HG/T 5162-2017[S].
- [45] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂YH12: Q/ZYH001-2019[S].

- [46] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R404A: Q/ZYH005-2019[S].
- [47] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R406A: Q/ZYH006-2019[S].
- [48] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R407C: Q/ZYH007-2019[S].
- [49] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R408A: Q/ZYH008-2019[S].
- [50] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R409A: Q/ZYH009-2019[S].
- [51] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R415B: Q/ZYH010-2019[S].
- [52] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R417A: Q/ZYH011-2019[S].
- [53] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R507: Q/ZYH012-2019[S].
- [54] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R410A: Q/ZYH013-2019[S].
- [55] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂YH222A: Q/ZYH014-2019[S].
- [56] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会. 工业用氟代甲烷类纯度的测定 气相色谱法: GB/T 7375-2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 11.
- [57] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 工业用1,1-二氯-1-氟乙烷: GB/T 18827-2002[S].
- [58] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会. 制冷术语: GB/T 18517-2012[S].
- [59] 临海市利民化工有限公司. 七氟丙烷: Q/LMH 017-2015[S].
- [60] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 化工产品采样总则: GB/T 6678-2003[S].
- [61] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会. 特种气体储存期规范: GB/T 26571-2011[S].
- [62] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制订技术导则: HJ 168-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

附一：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法

项目主编单位：中国环境监测总站

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

项目负责人及职称：谭丽（高级工程师）

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：010-84943112

报告编写人及职称：李明珠（助理工程师）

报告日期：2020 年 9 月 10 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中的相关要求开展本标准方法的验证工作。参与方法验证的实验室分别为：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。参加验证人员、验证使用的仪器、标准品情况见表 1-1~表 1-3。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
刘程	男	28	助理工程师	环境科学	6	河北省生态环境监测中心
刘新军	男	31	工程师	环境科学	5	
范莉茹	女	38	高级工程师	环境工程	17	
王媛媛	女	37	高级工程师	环境科学	12	河南省生态环境监测中心
梁晶	女	34	工程师	分析化学	10	
郭文建	男	35	室副主任/工程师	分析化学	8	山东省生态环境监测中心
李琳	女	35	工程师	分析化学	1	
李红莉	女	50	研究员	环境工程	25	
刘劲松	男	50	教授级高级工程师	环境科学	22	浙江省生态环境监测中心
孙晓慧	男	39	高级工程师	环境科学	14	
孙琴琴	女	32	工程师	化学	3	
吴晓妍	女	31	工程师	分析化学	5	重庆市生态环境监测中心
杜兰	女	38	工程师	环境科学	8	
郑丽敏	女	28	助理工程师	化学工程	4	广东省环境监测中心
林玉君	女	37	高级工程师	分析化学	12	

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	性能状况
河北省生态环境监测中心	顶空	Agilent 7697A	良好
	气相色谱-质谱仪	Agilent 7890B/5977B	良好
河南省生态环境监测中心	顶空	Agilent 7697A	良好
	气相色谱-质谱仪	Agilent 7890B/5977A	良好
山东省生态环境监测中心	顶空	ENTECH 自动进样器 7650/L20	良好

验证单位	仪器名称	规格型号	性能状况
	气相色谱-质谱仪	7890A/ 5975C	良好
浙江省生态环境监测中心	顶空	PAL RTC	良好
	气相色谱-质谱仪	Agilent 6890N /5973i	良好
重庆市生态环境监测中心	顶空	Turbomatrixris40	良好
	气相色谱-质谱仪	Clarus 680/Clarus SQ8T	良好
广东省环境监测中心	顶空	Agilent 7697A	良好
	气相色谱-质谱仪	Agilent 7890B/5977A	良好

表 1-3 使用的标准品登记表

名称	生产厂家	纯度、浓度、溶剂等	验证单位
HFC-23	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	河北省生态环境监测中心
HFC-134a	中化蓝天氟材料有限公司	99.88%	
HCFC-142b	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-143a	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	
HFC-125	中化蓝天氟材料有限公司	99.96%	
HCFC-124	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-32	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-152a	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HCFC-22	浙江衢化氟化学有限公司	99.96%	
CFC-12	浙江衢化氟化学有限公司	99.9%	
HFC-227ea	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	
HFC-23	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	河南省生态环境监测中心
HFC-134a	中化蓝天氟材料有限公司	99.88%	
HCFC-142b	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-143a	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	
HFC-125	中化蓝天氟材料有限公司	99.96%	
HCFC-124	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-32	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-152a	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HCFC-22	浙江衢化氟化学有限公司	99.96%	
CFC-12	浙江衢化氟化学有限公司	99.9%	
HFC-227ea	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	
HFC-23	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	山东省生态环境监测中心
HFC-134a	中化蓝天氟材料有限公司	99.88%	
HCFC-142b	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	

名称	生产厂家	纯度、浓度、溶剂等	验证单位
HFC-143a	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	
HFC-125	中化蓝天氟材料有限公司	99.96%	
HCFC-124	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-32	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-152a	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HCFC-22	浙江衢化氟化学有限公司	99.96%	
CFC-12	浙江衢化氟化学有限公司	99.9%	
HFC-227ea	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	
HFC-23	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	浙江省生态环境监测中心
HFC-134a	中化蓝天氟材料有限公司	99.88%	
HCFC-142b	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-143a	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	
HFC-125	中化蓝天氟材料有限公司	99.96%	
HCFC-124	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-32	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-152a	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HCFC-22	浙江衢化氟化学有限公司	99.96%	重庆市生态环境监测中心
CFC-12	浙江衢化氟化学有限公司	99.9%	
HFC-227ea	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	
HFC-23	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-134a	中化蓝天氟材料有限公司	99.88%	
HCFC-142b	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-143a	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	
HFC-125	中化蓝天氟材料有限公司	99.96%	
HCFC-124	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	广东省环境监测中心
HFC-32	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-152a	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HCFC-22	浙江衢化氟化学有限公司	99.96%	
CFC-12	浙江衢化氟化学有限公司	99.9%	
HFC-227ea	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	
HFC-23	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-134a	中化蓝天氟材料有限公司	99.88%	
HCFC-142b	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-143a	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	
HFC-125	中化蓝天氟材料有限公司	99.96%	
HCFC-124	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	

名称	生产厂家	纯度、浓度、溶剂等	验证单位
HFC-32	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HFC-152a	中化蓝天氟材料有限公司	99.99%	
HCFC-22	浙江衢化氟化学有限公司	99.96%	
CFC-12	浙江衢化氟化学有限公司	99.9%	
HFC-227ea	中化蓝天氟材料有限公司	99.98%	

1.2 方法检出限测试数据

验证实验室得到的目标化合物的方法检出限数据汇总见表 1-4。各验证实验室验证结果表明，样品中 HFC-23、HFC-134a、HCFC-142b、HFC-143a、HFC-125、HCFC-124、HFC-32、HFC-152a、HCFC-22 和 CFC-12 含量分别大于 0.1%、0.09%、0.09%、0.09%、0.09%、0.08%、0.09%、0.09%、0.08%、0.09% 时，采用本标准方法可以检出。

表 1-4 方法检出限数据汇总表

目标化合物	实验室	测定结果 (%)							平均值 (%)	标准偏差 (%)	理论加标量 (%)	方法检出限 (%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次				
HFC-23	1 河北	0.115	0.100	0.070	0.069	0.032	0.073	0.117	0.082	0.030	0.100	0.1
	2 河南	0.223	0.260	0.276	0.217	0.257	0.278	0.227	0.248	0.026	0.250	0.09
	3 山东	0.108	0.108	0.130	0.133	0.133	0.130	0.130	0.125	0.011	0.100	0.04
	4 浙江	0.100	0.108	0.103	0.105	0.100	0.112	0.148	0.111	0.017	0.100	0.06
	5 重庆	0.110	0.101	0.110	0.111	0.122	0.116	0.112	0.112	0.006	0.100	0.02
	6 广东	0.118	0.117	0.105	0.122	0.086	0.116	0.116	0.111	0.012	0.100	0.04
HFC-134a	1 河北	0.108	0.086	0.088	0.086	0.074	0.070	0.079	0.084	0.012	0.100	0.04
	2 河南	0.246	0.243	0.274	0.228	0.293	0.268	0.304	0.265	0.028	0.250	0.09
	3 山东	0.106	0.106	0.117	0.118	0.117	0.116	0.117	0.114	0.005	0.100	0.02
	4 浙江	0.100	0.059	0.075	0.083	0.101	0.079	0.072	0.081	0.015	0.100	0.05
	5 重庆	0.111	0.100	0.087	0.099	0.106	0.100	0.105	0.101	0.008	0.100	0.03
	6 广东	0.107	0.106	0.075	0.092	0.095	0.110	0.102	0.098	0.012	0.100	0.04
HCFC-142b	1 河北	0.098	0.081	0.083	0.098	0.085	0.100	0.091	0.091	0.008	0.100	0.03
	2 河南	0.233	0.234	0.202	0.179	0.202	0.221	0.257	0.218	0.026	0.250	0.09
	3 山东	0.120	0.120	0.131	0.131	0.124	0.130	0.128	0.126	0.005	0.100	0.02
	4 浙江	0.110	0.090	0.083	0.091	0.082	0.078	0.081	0.088	0.011	0.100	0.04
	5 重庆	0.090	0.102	0.111	0.100	0.106	0.099	0.110	0.103	0.007	0.100	0.03
	6 广东	0.087	0.108	0.109	0.086	0.085	0.114	0.107	0.099	0.013	0.100	0.05
HFC-143a	1 河北	0.101	0.095	0.083	0.099	0.093	0.083	0.086	0.091	0.007	0.100	0.03
	2 河南	0.260	0.271	0.270	0.213	0.294	0.245	0.288	0.263	0.027	0.250	0.09

目标化合物	实验室	测定结果 (%)							平均值 (%)	标准偏差 (%)	理论加标量 (%)	方法检出限 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
	3 山东	0.118	0.118	0.125	0.126	0.128	0.128	0.127	0.124	0.004	0.100	0.02
	4 浙江	0.100	0.108	0.111	0.120	0.095	0.110	0.115	0.108	0.009	0.100	0.03
	5 重庆	0.102	0.092	0.097	0.085	0.099	0.088	0.092	0.094	0.006	0.100	0.02
	6 广东	0.109	0.118	0.110	0.114	0.131	0.113	0.111	0.115	0.008	0.100	0.03
HFC-125	1 河北	0.099	0.102	0.088	0.093	0.071	0.093	0.094	0.091	0.010	0.100	0.04
	2 河南	0.274	0.255	0.239	0.190	0.266	0.240	0.243	0.244	0.027	0.250	0.09
	3 山东	0.108	0.108	0.122	0.120	0.118	0.119	0.118	0.116	0.006	0.100	0.02
	4 浙江	0.090	0.105	0.109	0.118	0.108	0.111	0.102	0.106	0.009	0.100	0.03
	5 重庆	0.093	0.090	0.097	0.093	0.096	0.087	0.101	0.094	0.005	0.100	0.02
	6 广东	0.099	0.112	0.095	0.112	0.107	0.089	0.097	0.102	0.009	0.100	0.03
HCFC-124	1 河北	0.086	0.079	0.069	0.087	0.066	0.073	0.087	0.078	0.009	0.100	0.03
	2 河南	0.199	0.221	0.238	0.172	0.235	0.206	0.241	0.216	0.025	0.250	0.08
	3 山东	0.120	0.120	0.128	0.130	0.126	0.127	0.125	0.125	0.004	0.100	0.02
	4 浙江	0.090	0.123	0.113	0.115	0.104	0.111	0.095	0.107	0.012	0.100	0.04
	5 重庆	0.092	0.095	0.089	0.091	0.099	0.088	0.089	0.092	0.004	0.100	0.02
	6 广东	0.062	0.080	0.075	0.080	0.087	0.088	0.077	0.078	0.009	0.100	0.03
HFC-32	1 河北	0.069	0.126	0.126	0.079	0.099	0.142	0.115	0.108	0.027	0.100	0.09
	2 河南	0.212	0.211	0.263	0.207	0.207	0.182	0.220	0.215	0.024	0.250	0.08
	3 山东	0.095	0.095	0.110	0.105	0.110	0.107	0.109	0.104	0.007	0.100	0.03
	4 浙江	0.090	0.125	0.083	0.098	0.089	0.104	0.094	0.098	0.014	0.100	0.05
	5 重庆	0.108	0.093	0.087	0.083	0.106	0.088	0.095	0.094	0.010	0.100	0.04
	6 广东	0.063	0.062	0.081	0.082	0.068	0.082	0.066	0.072	0.009	0.100	0.03
HFC-152a	1 河北	0.076	0.113	0.076	0.065	0.063	0.105	0.108	0.087	0.021	0.100	0.07
	2 河南	0.259	0.266	0.244	0.202	0.271	0.216	0.230	0.241	0.026	0.250	0.09
	3 山东	0.105	0.105	0.114	0.113	0.114	0.112	0.112	0.111	0.004	0.100	0.02
	4 浙江	0.100	0.114	0.116	0.096	0.101	0.120	0.098	0.106	0.010	0.100	0.04
	5 重庆	0.104	0.095	0.114	0.108	0.134	0.127	0.094	0.111	0.015	0.100	0.05
	6 广东	0.110	0.063	0.057	0.076	0.060	0.072	0.076	0.073	0.018	0.100	0.06
HCFC-22	1 河北	0.061	0.063	0.053	0.064	0.040	0.056	0.069	0.058	0.010	0.100	0.04
	2 河南	0.198	0.226	0.199	0.180	0.229	0.220	0.257	0.216	0.025	0.250	0.08
	3 山东	0.101	0.101	0.114	0.113	0.112	0.113	0.111	0.109	0.006	0.100	0.02
	4 浙江	0.100	0.100	0.088	0.091	0.088	0.087	0.091	0.092	0.006	0.100	0.02
	5 重庆	0.102	0.100	0.103	0.096	0.117	0.101	0.096	0.102	0.007	0.100	0.03
	6 广东	0.093	0.098	0.110	0.083	0.104	0.091	0.090	0.096	0.009	0.100	0.03
CFC-12	1 河北	0.100	0.092	0.080	0.106	0.084	0.097	0.090	0.093	0.009	0.100	0.03

目标化合物	实验室	测定结果 (%)							平均值 (%)	标准偏差 (%)	理论加标量 (%)	方法检出限 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
	2 河南	0.268	0.251	0.252	0.200	0.251	0.208	0.205	0.234	0.028	0.250	0.09
	3 山东	0.117	0.117	0.126	0.125	0.126	0.126	0.125	0.123	0.004	0.100	0.02
	4 浙江	0.090	0.098	0.106	0.095	0.098	0.091	0.092	0.096	0.006	0.100	0.02
	5 重庆	0.096	0.099	0.092	0.096	0.105	0.093	0.099	0.097	0.004	0.100	0.02
	6 广东	0.096	0.107	0.104	0.104	0.098	0.119	0.115	0.106	0.008	0.100	0.03

1.3 方法精密度测试数据

采用实际样品测定的方式进行方法精密度验证。选用低浓度样品、中浓度样品，以及高浓度样品等开展精密度试验。每个样品进行6次平行测定，测定平均值、标准偏差和相对标准偏差。各验证单位得到的精密度测试数据汇总于表 1-5~表 1-7。

表 1-5 精密度测试结果汇总表（低浓度样品）

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次			
HFC-23	1 河北	1.19	1.19	1.19	1.16	1.19	1.19	1.19	0.012	1.0
	2 河南	1.21	1.18	1.20	1.02	1.24	1.11	1.16	0.081	7.0
	3 山东	0.96	0.97	1.00	0.97	0.97	0.96	0.97	0.015	1.5
	4 浙江	0.90	0.91	0.97	1.00	0.93	0.95	0.94	0.039	4.1
	5 重庆	0.75	0.83	0.78	0.82	0.82	0.79	0.80	0.029	3.6
	6 广东	0.93	0.95	1.01	0.98	0.94	0.96	0.96	0.028	2.9
HFC-134a	1 河北	1.20	1.16	1.17	1.14	1.14	1.14	1.16	0.024	2.1
	2 河南	1.19	1.14	1.15	1.15	1.16	1.09	1.15	0.033	2.8
	3 山东	1.01	0.99	1.01	0.98	1.00	0.99	1.00	0.012	1.2
	4 浙江	0.97	0.97	0.97	1.02	0.97	1.02	0.99	0.025	2.5
	5 重庆	0.91	0.95	0.96	0.99	0.99	0.93	0.96	0.032	3.4
	6 广东	0.90	0.94	0.93	0.94	0.94	0.97	0.94	0.021	2.2
HCFC-142b	1 河北	1.10	1.12	1.10	1.05	1.06	1.09	1.09	0.027	2.4
	2 河南	1.16	1.19	1.13	1.12	1.16	1.07	1.14	0.042	3.7
	3 山东	1.07	1.08	1.09	1.07	1.05	1.07	1.07	0.013	1.2
	4 浙江	0.89	0.88	0.89	0.86	0.88	0.88	0.88	0.010	1.2
	5 重庆	1.01	1.03	1.06	1.04	1.01	1.04	1.03	0.019	1.9
	6 广东	0.91	0.97	0.93	0.94	0.94	0.93	0.94	0.019	2.1
HFC-143a	1 河北	1.16	1.19	1.16	1.10	1.14	1.12	1.15	0.032	2.8
	2 河南	1.19	1.15	1.19	1.12	1.15	1.11	1.15	0.034	2.9

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次			
	3 山东	1.00	0.98	0.98	1.00	1.00	0.99	0.99	0.010	1.0
	4 浙江	0.92	0.93	0.92	0.93	0.91	0.93	0.92	0.0080	0.9
	5 重庆	0.90	0.83	0.90	0.92	0.88	0.85	0.88	0.033	3.7
	6 广东	0.96	0.96	1.01	1.00	0.98	0.99	0.98	0.022	2.3
HFC-125	1 河北	1.16	1.15	1.09	1.08	1.10	1.07	1.11	0.038	3.4
	2 河南	1.18	1.20	1.20	1.18	1.21	1.20	1.20	0.012	1.0
	3 山东	1.02	1.04	1.02	1.01	1.00	1.02	1.02	0.013	1.3
	4 浙江	0.96	0.92	0.93	0.98	0.93	0.96	0.95	0.024	2.5
	5 重庆	0.91	0.89	0.88	0.88	0.83	0.85	0.88	0.029	3.3
	6 广东	0.95	0.95	0.98	0.92	0.92	0.96	0.95	0.023	2.4
HCFC-124	1 河北	1.12	1.10	1.07	1.05	1.08	1.05	1.08	0.028	2.6
	2 河南	1.14	1.15	1.16	1.17	1.15	1.14	1.15	0.012	1.0
	3 山东	1.09	1.03	1.05	1.02	0.99	1.09	1.05	0.040	3.8
	4 浙江	0.85	0.85	0.94	0.94	0.93	0.93	0.90	0.042	4.6
	5 重庆	0.96	0.93	0.97	0.96	0.99	0.94	0.96	0.023	2.4
	6 广东	0.95	0.97	0.91	0.97	0.93	0.95	0.95	0.023	2.4
HFC-32	1 河北	1.23	1.18	1.16	1.09	1.15	1.07	1.15	0.059	5.1
	2 河南	1.15	1.17	1.28	1.05	1.16	1.02	1.14	0.093	8.2
	3 山东	1.05	1.01	0.95	0.97	0.99	0.96	0.99	0.037	3.8
	4 浙江	0.90	0.95	0.92	0.84	0.94	0.90	0.91	0.037	4.1
	5 重庆	0.83	0.88	0.91	0.91	0.85	0.88	0.88	0.032	3.6
	6 广东	0.95	1.02	1.00	0.94	0.91	0.91	0.96	0.047	4.9
HFC-152a	1 河北	1.14	1.20	1.15	1.14	1.16	1.15	1.16	0.023	1.9
	2 河南	1.11	1.16	1.21	1.05	1.11	1.07	1.12	0.059	5.3
	3 山东	0.99	1.00	0.99	0.98	0.97	0.97	0.98	0.012	1.2
	4 浙江	0.89	0.90	0.88	0.88	0.92	0.91	0.90	0.016	1.8
	5 重庆	0.84	0.87	0.86	0.88	0.91	0.83	0.87	0.028	3.3
	6 广东	0.95	0.92	0.92	0.91	0.95	0.94	0.93	0.016	1.7
HCFC-22	1 河北	1.13	1.18	1.14	1.11	1.15	1.13	1.14	0.024	2.1
	2 河南	1.25	1.26	1.25	1.21	1.24	1.20	1.24	0.024	2.0
	3 山东	1.00	1.02	1.01	1.01	0.98	0.99	1.00	0.015	1.5
	4 浙江	0.92	0.92	0.90	0.91	0.92	0.88	0.91	0.016	1.8
	5 重庆	0.82	0.78	0.84	0.84	0.82	0.80	0.82	0.025	3.0
	6 广东	0.93	0.96	0.91	0.93	0.93	0.90	0.92	0.022	2.4
CFC-12	1 河北	1.22	1.24	1.20	1.15	1.19	1.19	1.20	0.031	2.6

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次			
	2 河南	1.23	1.24	1.24	1.22	1.26	1.19	1.23	0.024	1.9
	3 山东	1.01	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	1.00	0.0082	0.8
	4 浙江	0.92	0.91	0.90	0.91	0.91	0.88	0.90	0.013	1.4
	5 重庆	0.81	0.78	0.82	0.83	0.78	0.82	0.81	0.023	2.8
	6 广东	0.96	0.92	0.93	0.96	0.94	0.94	0.94	0.016	1.7

表 1-6 精密度测试结果汇总表 (中浓度样品)

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次			
HFC-23	1 河北	9.62	10.5	9.78	10.7	10.6	11.2	10.4	0.60	5.7
	2 河南	10.0	9.74	9.94	9.36	10.10	9.65	9.80	0.27	2.8
	3 山东	10.6	10.5	10.4	9.79	9.49	10.0	10.1	0.44	4.4
	4 浙江	10.5	10.2	9.51	10.1	10.1	10.2	10.1	0.33	3.2
	5 重庆	9.06	9.19	8.47	9.01	9.04	9.17	8.99	0.27	2.9
	6 广东	10.2	10.0	10.1	9.96	10.4	9.94	10.1	0.18	1.8
HFC-134a	1 河北	10.5	11.3	10.9	11.5	11.8	11.8	11.3	0.52	4.6
	2 河南	9.96	9.91	9.94	9.80	9.95	9.87	9.91	0.061	0.6
	3 山东	10.7	10.6	10.5	9.92	9.36	10.0	10.2	0.51	5.1
	4 浙江	10.5	10.7	10.3	10.6	10.5	10.8	10.6	0.18	1.7
	5 重庆	9.44	9.12	8.78	9.40	9.06	9.13	9.16	0.24	2.6
	6 广东	10.1	9.92	10.0	9.96	10.3	10.2	10.1	0.15	1.5
HCFC-142b	1 河北	9.56	10.4	10.1	10.5	10.8	11.0	10.4	0.52	5.0
	2 河南	9.91	9.68	9.83	9.60	9.61	9.64	9.71	0.13	1.3
	3 山东	10.7	10.7	10.4	9.82	9.43	10.00	10.2	0.51	5.0
	4 浙江	9.64	9.62	9.44	9.60	9.44	9.47	9.54	0.095	1.0
	5 重庆	11.0	10.4	10.2	10.5	10.6	10.4	10.5	0.27	2.6
	6 广东	9.67	9.65	9.77	9.69	9.69	9.84	9.72	0.072	0.7
HFC-143a	1 河北	9.58	10.40	10.2	10.6	10.9	11.0	10.4	0.52	5.0
	2 河南	10.0	9.88	10.0	9.70	10.1	9.96	9.94	0.14	1.4
	3 山东	10.6	10.7	10.5	9.89	9.38	9.99	10.2	0.51	5.0
	4 浙江	10.3	10.2	9.90	10.2	10.1	10.3	10.2	0.15	1.5
	5 重庆	9.89	10.10	9.60	9.79	9.99	10.0	9.90	0.18	1.8
	6 广东	10.2	10.2	10.2	10.1	10.3	10.1	10.2	0.075	0.7
HFC-125	1 河北	9.55	10.3	9.91	10.4	10.8	11.0	10.3	0.54	5.2

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
	2 河南	10.0	9.56	9.87	9.89	9.87	9.99	9.86	0.16	1.6
	3 山东	10.6	10.6	10.5	9.87	9.41	10.0	10.2	0.49	4.8
	4 浙江	10.7	10.5	10.4	10.4	10.5	10.7	10.5	0.14	1.3
	5 重庆	8.79	8.69	8.27	8.56	8.68	8.68	8.61	0.18	2.1
	6 广东	9.92	9.89	9.88	9.87	10.1	9.95	9.94	0.086	0.9
	HCFC-124	1 河北	9.81	10.5	10.3	10.7	10.9	11.0	10.5	0.44
2 河南		9.80	9.86	9.92	9.66	9.61	9.67	9.75	0.13	1.3
3 山东		10.7	10.7	10.5	9.78	9.39	9.97	10.2	0.54	5.3
4 浙江		9.70	9.78	9.78	9.97	9.52	9.75	9.75	0.15	1.5
5 重庆		10.1	9.66	9.63	9.95	10.1	9.7	9.85	0.23	2.3
6 广东		10.3	9.56	10.0	9.54	9.99	9.71	9.85	0.30	3.0
HFC-32	1 河北	9.40	10.2	9.73	10.4	11.0	11.0	10.3	0.65	6.4
	2 河南	9.61	9.39	9.95	9.14	9.94	9.89	9.65	0.34	3.5
	3 山东	10.6	10.6	10.4	9.86	9.40	9.98	10.1	0.48	4.7
	4 浙江	10.2	10.1	9.00	10.1	9.94	9.85	9.87	0.44	4.5
	5 重庆	8.13	7.97	7.70	7.99	8.02	8.15	7.99	0.16	2.0
	6 广东	9.86	9.91	9.96	9.90	9.97	9.82	9.90	0.058	0.6
HFC-152a	1 河北	9.71	10.6	9.95	10.6	11.1	11.1	10.5	0.58	5.5
	2 河南	9.51	9.69	9.89	9.32	9.74	9.66	9.64	0.20	2.0
	3 山东	10.6	10.7	10.5	9.85	9.35	9.95	10.2	0.53	5.2
	4 浙江	10.0	9.79	9.42	9.73	9.87	9.83	9.77	0.20	2.0
	5 重庆	9.77	9.40	9.39	10.00	9.70	9.44	9.62	0.25	2.6
	6 广东	9.99	9.96	10.1	9.93	10.2	10.1	10.0	0.10	1.0
HCFC-22	1 河北	9.63	10.6	9.95	10.5	10.8	11.0	10.4	0.52	5.0
	2 河南	9.85	9.64	9.79	9.58	9.79	9.71	9.73	0.10	1.1
	3 山东	10.7	10.7	10.7	9.11	9.39	10.00	10.1	0.72	7.1
	4 浙江	9.59	9.48	9.07	9.41	9.42	9.36	9.39	0.18	1.9
	5 重庆	8.74	8.45	8.44	8.58	8.69	8.37	8.55	0.15	1.7
	6 广东	10.0	9.83	9.83	9.73	9.94	9.69	9.84	0.12	1.2
CFC-12	1 河北	9.59	10.3	10.0	10.3	10.7	11.0	10.3	0.50	4.8
	2 河南	9.90	9.83	9.92	9.36	9.86	9.75	9.77	0.21	2.1
	3 山东	10.6	10.7	10.5	9.88	9.37	9.95	10.2	0.52	5.1
	4 浙江	9.97	9.75	9.78	9.76	9.80	9.67	9.79	0.10	1.0
	5 重庆	10.0	9.92	9.37	9.55	9.89	9.89	9.77	0.25	2.6
	6 广东	10.2	10.0	10.2	9.95	10.2	10.1	10.1	0.11	1.1

表 1-7 精密度测试结果汇总表（高浓度样品）

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
HFC-23	1 河北	86.2	83.9	84.2	82.5	82.7	81.3	83.5	1.7	2.0
	2 河南	91.4	91.3	89.4	92.6	87.7	93.0	90.9	2.0	2.2
	3 山东	117	115	114	114	113	112	114	1.7	1.5
	4 浙江	96.6	98.1	98.9	99.3	100	99.2	98.7	1.2	1.2
	5 重庆	81.4	85.6	88.4	86.3	85.8	84.5	85.3	2.3	2.7
	6 广东	98.7	99.7	99.5	99.8	99.1	98.7	99.3	0.49	0.5
HFC-134a	1 河北	85.3	87.8	87.9	87.1	98.0	88.8	89.2	4.5	5.0
	2 河南	96.7	96.0	97.0	97.4	97.1	98.6	97.1	0.86	0.9
	3 山东	106	105	104	103	102	101	104	1.9	1.8
	4 浙江	97.1	98.6	104	105	98.7	98.9	100	3.3	3.3
	5 重庆	92.7	89.5	90.4	91.1	91	92.8	91.3	1.3	1.4
	6 广东	110	110	110	111	111	111	111	0.55	0.5
HCFC-142b	1 河北	81.4	80.3	81.2	79.9	82.6	81.2	81.1	0.94	1.2
	2 河南	101	102	108	92.4	91.1	95.4	98.3	6.5	6.6
	3 山东	112	110	109	109	107	107	109	1.9	1.7
	4 浙江	105	107	104	106	104	101	104	2.1	2.0
	5 重庆	104	102	100	101	100	104	102	1.8	1.8
	6 广东	95.9	93.1	96.5	96.3	95.9	99.9	96.3	2.2	2.3
HFC-143a	1 河北	85.5	79.2	82.7	78.8	87.1	82.7	82.7	3.3	4.0
	2 河南	96.2	107	96.3	94.2	93.4	99.0	97.7	5.0	5.1
	3 山东	117	115	115	114	113	113	114	1.5	1.3
	4 浙江	104	105	102	106	104	107	105	1.8	1.7
	5 重庆	89.3	89.8	89.6	89.7	89.9	89.3	89.6	0.25	0.3
	6 广东	99.4	97.8	97.9	98.2	98.4	99.1	98.5	0.65	0.7
HFC-125	1 河北	92.4	84.7	84.0	84.8	90.5	79.6	86.0	4.7	5.4
	2 河南	98.7	91.1	94.3	96.2	95.1	97.5	95.5	2.7	2.8
	3 山东	112	110	109	108	107	107	109	1.9	1.8
	4 浙江	103	105	104	105	102	103	104	1.2	1.2
	5 重庆	89.1	90.7	89.5	87.8	88.8	89.1	89.2	1.0	1.1
	6 广东	101	99.1	99.4	99.7	99.5	99.3	99.7	0.68	0.7
HCFC-124	1 河北	84.1	83.0	83.3	85.2	85.3	82.3	83.9	1.2	1.5
	2 河南	91.2	103	91.6	90.2	89.5	92.6	93.0	5.0	5.4

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
	3 山东	113	112	111	110	109	109	111	1.6	1.5
	4 浙江	89.2	94.2	92.7	95.0	93.7	92.7	92.9	2.0	2.2
	5 重庆	90.4	89.4	90.3	88.4	89.8	88.9	89.5	0.79	0.9
	6 广东	98.1	95.8	99.2	98.1	100	99.1	98.4	1.5	1.5
HFC-32	1 河北	90.1	87.2	87.7	86.0	87.4	87.6	87.7	1.3	1.5
	2 河南	93.4	89.8	92.4	96.3	97.0	96.6	94.3	2.9	3.0
	3 山东	116	115	114	114	112	112	114	1.6	1.4
	4 浙江	94	100	101	101	103	101	100	3.1	3.1
	5 重庆	86	85.9	87.2	85.1	81	82.3	84.6	2.4	2.8
	6 广东	107	109	110	110	110	106	109	1.8	1.6
HFC-152a	1 河北	76.9	83.5	85.3	85.2	93.0	86.2	85.0	5.2	6.1
	2 河南	97.5	88.9	92.6	96.8	95.3	97.6	94.8	3.4	3.6
	3 山东	102	102	103	103	102	102	102	0.52	0.5
	4 浙江	92.0	94.6	94.1	97.1	94.8	94.4	94.5	1.6	1.7
	5 重庆	89.1	87.7	88.2	88.1	87	90.4	88.4	1.2	1.3
	6 广东	105	103	104	104	105	104	104	0.75	0.7
HCFC-22	1 河北	72.9	80.9	77.4	81.5	84.0	80.8	79.6	3.9	4.9
	2 河南	95.5	95.3	94.8	94.8	92.5	95.0	94.7	1.1	1.2
	3 山东	111	110	109	108	107	107	109	1.6	1.5
	4 浙江	96.3	97.0	95.8	99.4	95.3	97.0	96.8	1.4	1.5
	5 重庆	82	81.4	79.7	78.1	79.1	79.8	80.0	1.5	1.8
	6 广东	119	116	116	114	117	117	117	1.6	1.4
CFC-12	1 河北	86.1	84.2	83.4	84.9	83.1	81.9	83.9	1.5	1.8
	2 河南	106	107	112	98.2	95.0	101	103	6.3	6.1
	3 山东	116	115	114	114	113	113	114	1.2	1.0
	4 浙江	103	101	101	104	100	101	102	1.5	1.5
	5 重庆	90.3	89.5	88.2	87.4	87.9	87.6	88.5	1.2	1.3
	6 广东	110	108	105	106	106	106	107	1.8	1.7

注：相对标准偏差保留 2 位有效数字，其他数据保留 3 位有效数字。

1.4 方法准确度测试数据

采用实际样品加标测定的方式进行方法准确度验证。选用低浓度样品、中浓度样品，以及高浓度样品等开展准确度试验。样品加标前进行 6 次平行测定，得到样品的本底值；样品加标后进行 6 次平行测定，得到加标测定值。计算加标测定值、理论加标值和加标回收率等。

各验证单位得到的精密度测试数据汇总于表 1-8~表 1-10。

表 1-8 准确度测试结果汇总表（低浓度样品）

化合物名称	实验室	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次				
HFC-23	1 河北	1.89	1.97	1.95	1.95	2.02	2.20	1.00	2.00	1.18	82.0
	2 河南	1.99	2.09	2.08	2.02	2.05	1.98	1.00	2.04	1.16	88.0
	3 山东	2.03	2.03	2.02	1.99	1.97	1.99	1.00	2.01	0.96	105
	4 浙江	1.93	1.99	1.87	2.06	2.10	1.82	1.00	1.96	0.94	102
	5 重庆	1.67	1.73	1.72	1.6	1.71	1.66	1.00	1.68	0.73	94.8
	6 广东	1.95	1.97	1.85	1.95	1.87	1.93	1.00	1.92	0.96	95.8
HFC-134a	1 河北	1.69	1.56	1.76	1.83	1.82	1.94	1.00	1.77	1.16	61.0
	2 河南	2.00	2.03	2.04	2.05	2.04	2.11	1.00	2.05	1.15	90.0
	3 山东	1.97	1.97	2.01	1.94	2.03	2.04	1.00	1.99	0.99	100
	4 浙江	2.04	2.02	1.93	2.06	2.11	2.10	1.00	2.04	0.99	105
	5 重庆	1.81	1.88	1.83	1.68	1.73	1.87	1.00	1.80	0.90	90.1
	6 广东	2.00	1.89	1.83	1.88	1.85	1.88	1.00	1.89	0.94	95.3
HCFC-142b	1 河北	1.73	1.80	1.86	1.88	1.93	2.02	1.00	1.87	1.09	78.0
	2 河南	1.96	1.94	1.89	2.00	2.02	1.95	1.00	1.96	1.14	82.0
	3 山东	2.04	2.02	2.03	2.03	1.96	2.00	1.00	2.01	1.07	94.0
	4 浙江	1.74	1.76	1.76	1.85	1.79	1.83	1.00	1.79	0.88	91.2
	5 重庆	2.09	2.09	2.05	1.96	2.01	2.02	1.00	2.04	1.01	103
	6 广东	1.99	1.93	1.84	1.9	1.91	1.84	1.00	1.90	0.94	96.3
HFC-143a	1 河北	1.76	1.83	1.92	1.97	2.03	2.09	1.00	1.93	1.14	79.0
	2 河南	2.05	2.07	2.01	2.02	2.07	2.02	1.00	2.04	1.15	89.0
	3 山东	1.99	2.03	2.03	1.98	2.01	2.03	1.00	2.01	0.99	102
	4 浙江	1.94	1.94	1.96	2.00	2.00	1.84	1.00	1.95	0.92	103
	5 重庆	1.85	1.82	1.91	1.66	1.83	1.86	1.00	1.82	0.81	101
	6 广东	2.01	2.01	1.89	1.94	1.96	1.89	1.00	1.95	0.98	96.8
HFC-125	1 河北	1.77	1.86	1.90	1.88	1.96	2.03	1.00	1.90	1.11	79.0
	2 河南	2.04	2.09	2.05	2.04	2.09	2.09	1.00	2.07	1.20	87.0
	3 山东	2.00	2.02	2.01	1.97	2.00	2.01	1.00	2.00	1.02	98.0
	4 浙江	2.04	1.97	2.01	2.05	1.99	1.96	1.00	2.00	0.95	105
	5 重庆	1.62	1.7	1.64	1.62	1.68	1.62	1.00	1.65	0.81	83.7
	6 广东	1.99	1.9	1.86	1.95	1.93	1.88	1.00	1.92	0.95	97.4
HCFC-124	1 河北	1.73	1.80	1.82	1.90	1.87	2.03	1.00	1.86	1.08	78.0
	2 河南	1.99	2.05	1.97	2.05	1.98	1.95	1.00	2.00	1.15	85.0

化合物名称	实验室	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次				
	3 山东	1.98	2.11	2.07	1.91	2.02	2.09	1.00	2.03	1.09	94.0
	4 浙江	1.93	1.81	1.89	1.97	1.92	1.92	1.00	1.91	0.91	101
	5 重庆	1.98	1.92	1.97	1.84	1.93	1.83	1.00	1.91	0.90	101
	6 广东	2.02	1.93	1.84	1.98	1.93	1.86	1.00	1.93	0.95	98.3
HFC-32	1 河北	1.78	1.92	1.89	2.03	2.05	2.21	1.00	1.98	1.15	83.0
	2 河南	2.03	2.09	1.84	2.02	1.93	2.03	1.00	1.99	1.14	85.0
	3 山东	2.05	2.04	2.02	1.97	1.95	1.97	1.00	2.00	0.96	104
	4 浙江	1.93	1.83	1.98	1.90	1.90	1.80	1.00	1.89	0.91	98.2
	5 重庆	1.54	1.64	1.66	1.49	1.61	1.62	1.00	1.59	0.76	82.6
	6 广东	1.94	1.87	1.77	1.84	1.84	1.79	1.00	1.84	0.96	88.5
HFC-152a	1 河北	1.87	1.96	1.91	1.98	1.97	2.09	1.00	1.96	1.16	80.0
	2 河南	2.04	2.02	1.95	1.98	1.98	1.99	1.00	1.99	1.12	87.0
	3 山东	2.02	1.98	1.95	1.94	1.98	1.94	1.00	1.97	0.97	100
	4 浙江	1.90	1.86	1.80	2.01	1.82	1.73	1.00	1.85	0.90	95.5
	5 重庆	1.64	1.71	1.72	1.6	1.58	1.64	1.00	1.65	0.83	81.8
	6 广东	1.91	1.85	1.74	1.84	1.87	1.81	1.00	1.84	0.93	91.1
HCFC-22	1 河北	1.78	1.87	1.84	1.89	1.95	2.09	1.00	1.90	1.14	76.0
	2 河南	2.06	2.08	2.02	2.05	2.06	2.02	1.00	2.05	1.24	81.0
	3 山东	1.99	2.00	2.00	1.99	2.01	2.00	1.00	2.00	0.99	101
	4 浙江	1.82	1.82	1.75	1.89	1.89	1.73	1.00	1.82	0.91	91.3
	5 重庆	1.55	1.63	1.55	1.62	1.58	1.52	1.00	1.58	0.71	86.7
	6 广东	1.98	1.84	1.74	1.83	1.82	1.81	1.00	1.84	0.93	91.5
CFC-12	1 河北	1.82	1.87	1.93	1.97	1.99	2.10	1.00	1.95	1.20	75.0
	2 河南	2.03	2.07	2.05	2.08	2.08	2.11	1.00	2.07	1.23	84.0
	3 山东	2.00	2.02	2.01	2.00	2.00	2.01	1.00	2.01	0.99	102
	4 浙江	1.86	1.84	1.84	1.89	1.90	1.83	1.00	1.86	0.91	95.5
	5 重庆	1.70	1.80	1.72	1.67	1.64	1.70	1.00	1.71	0.70	101
	6 广东	1.99	1.81	1.84	1.88	1.91	1.90	1.00	1.89	0.94	95.0

表 1-9 准确度测试结果汇总表 (中浓度样品)

化合物名称	实验室	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次				
HFC-23	1 河北	17.9	18.0	18.1	18.8	16.7	18.0	10.0	17.9	10.4	75.0

化合物名称	实验室	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次				
	2 河南	21.0	22.2	21.8	22.3	21.3	21.1	10.0	21.6	9.80	118
	3 山东	18.3	19.2	19.2	19.8	20.4	18.9	10.0	19.3	10.2	91.0
	4 浙江	21.9	20.2	20.4	20.6	20.1	20.3	10.0	20.6	10.1	105
	5 重庆	19.0	18.9	18.8	19.3	19.5	19.0	10.0	19.1	8.57	105
	6 广东	19.5	20.2	19.9	20.4	20.1	19.8	10.0	20.0	10.1	99.0
	HFC-134a	1 河北	17.8	17.9	17.8	18.4	16.7	19.8	10.0	18.1	11.3
2 河南		22.1	22.4	22.2	22.6	21.5	22.0	10.0	22.1	9.91	122
3 山东		18.4	19.3	18.5	19.7	19.8	18.9	10.0	19.1	10.4	87.0
4 浙江		20.7	19.1	19.6	20.3	19.1	19.5	10.0	19.7	10.6	91.0
5 重庆		17.4	17.3	17.1	17.9	17.8	17.2	10.0	17.5	8.60	89.0
6 广东		19.9	20.0	20.0	20.2	20.1	19.8	10.0	20.0	10.1	99.0
HCFC-142b	1 河北	18.1	18.2	17.8	18.7	16.8	20.4	10.0	18.3	10.4	79.0
	2 河南	21.3	21.2	21.4	22.2	21.2	21.3	10.0	21.4	9.71	117
	3 山东	18.6	19.5	19.7	19.8	20.4	19.2	10.0	19.5	10.4	91.0
	4 浙江	18.8	17.6	18.0	19.8	18.9	19.2	10.0	18.7	9.53	91.7
	5 重庆	21.1	20.7	20.9	21.3	21.0	21.0	10.0	21.0	10.5	105
	6 广东	19.0	18.8	19.3	19.1	18.9	19.2	10.0	19.1	9.72	93.8
HFC-143a	1 河北	18.7	18.4	18.5	19.0	17.6	19.1	10.0	18.6	10.4	82.0
	2 河南	21.4	21.9	22.2	22.4	21.7	21.5	10.0	21.9	9.94	120
	3 山东	18.3	19.3	18.5	19.7	20.3	18.9	10.0	19.2	10.3	89.0
	4 浙江	21.1	19.6	19.7	19.8	19.3	19.5	10.0	19.8	10.2	96.0
	5 重庆	19.7	19.9	19.2	19.4	19.7	19.6	10.0	19.6	9.39	102
	6 广东	19.8	20.1	19.5	17.4	20.0	19.8	10.0	19.4	10.2	92.0
HFC-125	1 河北	19.0	19.5	19.0	19.4	18.2	19.2	10.0	19.1	10.3	88.0
	2 河南	22.2	21.8	21.8	22.5	21.8	22.2	10.0	22.1	9.86	122
	3 山东	18.5	19.5	20.3	19.7	19.6	18.8	10.0	19.4	10.3	91.0
	4 浙江	21.2	19.7	20.1	20.4	20.6	20.1	10.0	20.4	10.5	99.0
	5 重庆	17.5	17.1	16.9	17.6	17.3	17.3	10.0	17.3	8.37	89.3
	6 广东	19.7	19.8	20.1	19.9	19.7	19.5	10.0	19.8	9.94	98.6
HCFC-124	1 河北	18.7	18.6	18.6	19.5	17.5	20.6	10.0	18.9	10.5	84.0
	2 河南	21.8	21.3	21.6	22.1	20.9	21.4	10.0	21.5	9.75	118
	3 山东	18.4	19.3	19.6	19.6	20.5	19.3	10.0	19.5	10.4	91.0
	4 浙江	19.3	17.9	18.1	17.4	17.2	17.2	10.0	17.9	9.75	81.5
	5 重庆	19.9	19.3	19.3	19.7	19.4	19.1	10.0	19.5	9.35	102
	6 广东	18.6	18.9	19.2	19.6	19.2	18.3	10.0	19.0	9.85	91.5

化合物名称	实验室	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次				
HFC-32	1 河北	17.4	17.3	17.3	18.4	16.2	17.8	10.0	17.4	10.3	71.0
	2 河南	20.3	22.1	21.0	22.1	21.1	21.2	10.0	21.3	9.65	117
	3 山东	18.3	19.2	19.3	19.7	20.3	18.6	10.0	19.2	10.2	90.0
	4 浙江	20.2	18.8	19.0	19.1	18.1	18.6	10.0	19.0	9.85	91.5
	5 重庆	15.7	15.6	15.3	15.5	15.5	15.7	10.0	15.6	7.53	80.7
	6 广东	18.9	19.3	19.9	19.9	19.3	19.1	10.0	19.4	9.90	95.0
HFC-152a	1 河北	17.2	17.1	17.3	18.2	16.1	18.5	10.0	17.4	10.5	69.0
	2 河南	21.0	21.7	21.3	21.9	20.6	21.2	10.0	21.3	9.64	117
	3 山东	18.4	19.3	18.2	19.6	20.9	19.1	10.0	19.3	10.3	90.0
	4 浙江	19.4	18.2	18.3	18.4	18.8	20.2	10.0	18.9	9.78	91.2
	5 重庆	18.1	18.2	17.8	18.9	18.1	18.5	10.0	18.3	9.04	92.6
	6 广东	19.3	19.6	19.8	19.8	19.2	19.2	10.0	19.48	10.0	94.8
HCFC-22	1 河北	17.7	17.9	17.6	18.4	16.6	18.4	10.0	17.8	10.4	74.0
	2 河南	20.8	21.2	20.5	21.9	20.5	21.1	10.0	21.0	9.73	113
	3 山东	18.5	19.4	19.2	19.6	20.2	18.9	10.0	19.3	10.4	89.0
	4 浙江	19.6	18.1	18.3	18.2	18.3	20.0	10.0	18.8	9.39	94.1
	5 重庆	17.4	16.8	16.8	17.4	17.0	17.1	10.0	17.1	8.27	88.3
	6 广东	18.9	19.2	19.3	19.5	19.5	18.9	10.0	19.2	9.84	93.6
CFC-12	1 河北	18.9	18.8	18.8	19.6	17.7	19.3	10.0	18.9	10.3	86.0
	2 河南	21.6	21.7	21.7	22.1	21.3	21.7	10.0	21.7	9.77	119
	3 山东	18.5	19.4	19.6	19.7	19.8	19.0	10.0	19.3	10.5	88.0
	4 浙江	20.1	18.5	18.7	18.1	17.8	17.8	10.0	18.5	9.79	87.1
	5 重庆	19.4	19.0	19.1	19.5	18.9	19.4	10.0	19.2	9.55	96.5
	6 广东	19.5	19.6	19.9	20.0	19.9	19.5	10.0	19.7	10.1	96.0

表 1-10 准确度测试结果汇总表（高浓度样品）

化合物名称	实验室	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次				
HFC-23	1 河北	135	132	129	129	126	129	50.0	130	83.5	93.0
	2 河南	143	144	142	139	139	137	50.0	141	90.9	100
	3 山东	160	161	161	161	161	159	50.0	161	106	110
	4 浙江	144	146	145	145	146	144	50.0	145	98.7	92.6
	5 重庆	141	141	139	141	142	143	50.0	141	90.2	102
	6 广东	147	146	151	147	147	149	50.0	148	99.3	97.4

化合物名称	实验室	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次				
HFC-134a	1 河北	135	134	135	139	153	136	50.0	139	89.2	99.6
	2 河南	147	153	143	147	147	146	50.0	147	97.1	100
	3 山东	137	136	136	136	136	134	50.0	136	87.8	96.4
	4 浙江	146	153	147	146	147	151	50.0	148	100	96.0
	5 重庆	146	146	142	144	142	144	50.0	144	92.8	102
	6 广东	153	152	153	154	154	150	50.0	153	111	84.0
HCFC-142b	1 河北	126	125	124	124	121	122	50.0	124	81.1	85.8
	2 河南	146	146	147	148	136	155	50.0	146	98.3	95.4
	3 山东	140	140	140	140	141	139	50.0	140	92.6	94.8
	4 浙江	155	155	157	152	154	154	50.0	155	105	100
	5 重庆	161	159	165	165	160	160	50.0	162	112	100
	6 广东	143	142	144	145	145	145	50.0	144	96.3	95.4
HFC-143a	1 河北	136	133	131	131	132	134	50.0	133	82.7	101
	2 河南	160	144	157	158	154	152	50.0	154	97.7	113
	3 山东	146	147	147	147	147	145	50.0	147	97.4	99.2
	4 浙江	153	148	157	152	151	156	50.0	153	105	96.0
	5 重庆	141	138	140	139	138	140	50.0	139	89.8	98.4
	6 广东	146	146	146	146	152	150	50.0	148	98.5	99.0
HFC-125	1 河北	139	135	130	132	134	137	50.0	135	86.0	98.0
	2 河南	148	143	145	164	148	155	50.0	151	95.5	111
	3 山东	141	141	141	141	140	138	50.0	140	92.4	95.2
	4 浙江	154	156	152	155	154	152	50.0	154	104	100
	5 重庆	140	137	138	137	135	138	50.0	138	88.8	98.4
	6 广东	152	150	151	151	152	151	50.0	151	99.7	103
HCFC-124	1 河北	129	128	127	129	126	128	50.0	128	83.9	88.2
	2 河南	146	142	144	145	142	140	50.0	143	93.0	100
	3 山东	143	143	144	144	144	142	50.0	143	94.2	97.6
	4 浙江	142	147	145	142	143	145	50.0	144	92.9	102
	5 重庆	139	139	141	141	137	138	50.0	139	88.9	100
	6 广东	153	151	152	147	154	144	50.0	150	98.4	103
HFC-32	1 河北	123	137	137	132	136	137	50.0	134	87.7	92.6
	2 河南	139	140	129	142	141	136	50.0	138	94.3	87.4
	3 山东	150	150	150	150	150	147	50.0	150	96.9	106
	4 浙江	150	149	160	153	150	146	50.0	151	99.8	102
	5 重庆	126	129	124	128	125	130	50.0	127	85.1	83.8

化合物名称	实验室	平行测定结果 (%)						理论加标值 (%)	平均值 (%)	样品本底值 (%)	加标回收率 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次				
	6 广东	155	153	156	154	154	154	50.0	154	109	90.0
HFC-152a	1 河北	134	128	127	124	141	125	50.0	130	85.0	90.0
	2 河南	143	136	138	160	146	154	50.0	146	94.8	102
	3 山东	127	127	128	127	128	126	50.0	127	85.9	82.2
	4 浙江	148	152	148	147	150	150	50.0	149	94.5	109
	5 重庆	141	139	136	138	135	134	50.0	137	90.4	93.2
	6 广东	153	157	151	151	150	149	50.0	152	104	96.0
HCFC-22	1 河北	136	129	138	131	120	124	50.0	130	79.6	101
	2 河南	143	140	137	140	141	139	50.0	140	94.7	90.6
	3 山东	141	141	141	141	150	139	50.0	142	92.4	99.2
	4 浙江	147	147	153	144	150	145	50.0	148	96.8	102
	5 重庆	130	126	128	129	128	128	50.0	128	78.0	100
	6 广东	163	165	164	165	163	163	50.0	164	117	94.0
CFC-12	1 河北	137	134	145	134	129	126	50.0	134	83.9	100
	2 河南	145	155	144	156	158	170	50.0	155	103	104
	3 山东	144	145	145	146	146	143	50.0	145	97.0	96.0
	4 浙江	150	146	151	145	153	154	50.0	150	102	96.0
	5 重庆	140	138	139	140	139	139	50.0	139	87.5	103
	6 广东	154	158	157	157	153	157	50.0	156	107	98.0

1.5 其他需要说明的问题

无。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限数据汇总

对验证实验室测定的方法检出限数据进行分析, 结果统计见表 2-1。取 6 个实验室测定结果的最大值, 作为本标准的方法检出限。顶空瓶中 HFC-23、HFC-134a、HCFC-142b、HFC-143a、HFC-125、HCFC-124、HFC-32、HFC-152a、HCFC-22 和 CFC-12 含量分别大于 0.1%、0.09%、0.09%、0.09%、0.09%、0.08%、0.09%、0.09%、0.08%、0.09% 时, 采用本标准方法可以检出。

表 2-1 方法检出限数据汇总表

目标化合物	各实验室方法检出限 (%)						最大值 (%)
	1 河北	2 河南	3 山东	4 浙江	5 重庆	6 广东	
HFC-23	0.10	0.09	0.04	0.06	0.02	0.04	0.1
HFC-134a	0.04	0.09	0.02	0.05	0.03	0.04	0.09
HCFC-142b	0.03	0.09	0.02	0.04	0.03	0.05	0.09
HFC-143a	0.03	0.09	0.02	0.03	0.02	0.03	0.09
HFC-125	0.04	0.09	0.02	0.03	0.02	0.03	0.09
HCFC-124	0.03	0.08	0.02	0.04	0.02	0.03	0.08
HFC-32	0.09	0.08	0.03	0.05	0.04	0.03	0.09
HFC-152a	0.07	0.09	0.02	0.04	0.05	0.06	0.09
HCFC-22	0.04	0.08	0.02	0.02	0.03	0.03	0.08
CFC-12	0.03	0.09	0.02	0.02	0.02	0.03	0.09

2.2 方法精密度数据汇总

对验证单位测定实际样品得到的精密度数据进行分析，结果统计见表 2-2~表 2-11。

表 2-2 精密度测试数据汇总表 (HFC-23)

实验室号	低浓度样品			中浓度样品			高浓度样品		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	1.19	0.012	1.0	10.4	0.60	5.7	83.5	1.7	2.0
2 河南	1.16	0.081	7.0	9.80	0.27	2.8	90.9	2.0	2.2
3 山东	0.97	0.015	1.5	10.1	0.44	4.4	114	1.7	1.5
4 浙江	0.94	0.039	4.1	10.1	0.32	3.2	98.7	1.2	1.2
5 重庆	0.80	0.029	3.6	8.99	0.26	2.9	85.3	2.3	2.7
6 广东	0.96	0.028	2.9	10.1	0.18	1.8	99.3	0.49	0.5
\bar{x} (%)	1.00			9.92			95.3		
S' (%)	0.15			0.49			11		
RSD' (%)	15			5.0			12		
重复性限 r (%)	0.12			1.0			4.7		
再现性限 R (%)	0.42			1.7			32		

表 2-3 精密度测试数据汇总表 (HFC-134a)

实验室号	低浓度样品			中浓度样品			高浓度样品		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	1.16	0.024	2.1	11.3	0.52	4.6	89.2	4.5	5.0
2 河南	1.15	0.033	2.8	9.91	0.061	0.6	97.1	0.86	0.9
3 山东	1.00	0.012	1.2	10.2	0.51	5.1	104	1.9	1.8
4 浙江	0.99	0.025	2.5	10.6	0.18	1.7	100	3.3	3.3
5 重庆	0.96	0.032	3.4	9.16	0.24	2.6	91.3	1.3	1.4
6 广东	0.94	0.021	2.2	10.1	0.15	1.5	111	0.55	0.5
\bar{x} (%)	1.03			10.2			98.8		
S' (%)	0.098			0.71			8.1		
RSD' (%)	9.5			7.0			8.2		
重复性限 r (%)	0.07			0.92			7.0		
再现性限 R (%)	0.28			2.2			24		

表 2-4 精密度测试数据汇总表 (HCFC-142b)

实验室号	低浓度样品			中浓度样品			高浓度样品		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	1.09	0.027	2.4	10.4	0.52	5.0	81.1	0.94	1.2
2 河南	1.14	0.042	3.7	9.71	0.13	1.3	98.3	6.5	6.6
3 山东	1.07	0.013	1.2	10.2	0.51	5.0	109	1.9	1.7
4 浙江	0.88	0.010	1.2	9.54	0.095	1.0	105	2.1	2.0
5 重庆	1.03	0.019	1.9	10.5	0.27	2.6	102	1.8	1.8
6 广东	0.94	0.019	2.1	9.72	0.072	0.7	96.3	2.2	2.3
\bar{x} (%)	1.02			10.0			98.6		
S' (%)	0.099			0.41			9.7		
RSD' (%)	9.7			4.1			9.9		
重复性限 r (%)	0.07			0.91			8.8		
再现性限 R (%)	0.28			1.4			28		

表 2-5 精密度测试数据汇总表 (HFC-143a)

实验室号	低浓度样品			中浓度样品			高浓度样品		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	1.15	0.032	2.8	10.4	0.52	5.0	82.7	3.3	4.0
2 河南	1.15	0.034	2.9	9.94	0.14	1.4	97.7	5.0	5.1
3 山东	0.99	0.0098	1.0	10.2	0.51	5.0	115	1.5	1.3
4 浙江	0.92	0.0080	0.9	10.2	0.15	1.5	105	1.8	1.7
5 重庆	0.88	0.033	3.7	9.90	0.18	1.8	89.6	0.25	0.3
6 广东	0.98	0.022	2.3	10.2	0.075	0.7	98.5	0.65	0.7
\bar{x} (%)	1.01			10.1			98.1		
S' (%)	0.11			0.19			11		
RSD' (%)	11			1.9			12		
重复性限 r (%)	0.07			0.89			7.4		
再现性限 R (%)	0.33			0.97			32		

表 2-6 精密度测试数据汇总表 (HFC-125)

实验室号	低浓度样品			中浓度样品			高浓度样品		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	1.11	0.038	3.4	10.3	0.54	5.2	86.0	4.7	5.4
2 河南	1.20	0.012	1.0	9.86	0.16	1.6	95.5	2.7	2.8
3 山东	1.02	0.013	1.3	10.2	0.48	4.8	109	1.9	1.8
4 浙江	0.95	0.024	2.5	10.5	0.14	1.3	104	1.2	1.2
5 重庆	0.88	0.029	3.3	8.61	0.18	2.1	89.2	0.95	1.1
6 广东	0.95	0.023	2.4	9.94	0.086	0.9	99.7	0.68	0.7
\bar{x} (%)	1.02			9.90			97.2		
S' (%)	0.12			0.68			8.8		
RSD' (%)	12			6.8			9.0		
重复性限 r (%)	0.07			0.89			6.8		
再现性限 R (%)	0.34			2.1			25		

表 2-7 精密度测试数据汇总表 (HCFC-124)

实验室号	低浓度样品			中浓度样品			高浓度样品		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	1.08	0.028	2.6	10.5	0.44	4.2	83.9	1.2	1.5
2 河南	1.15	0.012	1.0	9.75	0.12	1.3	93.0	5.0	5.4
3 山东	1.05	0.040	3.8	10.2	0.54	5.3	111	1.6	1.5
4 浙江	0.90	0.042	4.6	9.75	0.14	1.5	92.9	2.0	2.2
5 重庆	0.96	0.023	2.4	9.85	0.23	2.3	89.5	0.79	0.9
6 广东	0.95	0.022	2.4	9.85	0.30	3.0	98.4	1.5	1.5
\bar{x} (%)	1.02			9.98			94.7		
S' (%)	0.093			0.30			9.2		
RSD' (%)	9.2			3.0			9.7		
重复性限 r (%)	0.08			0.93			6.9		
再现性限 R (%)	0.27			1.2			26		

表 2-8 精密度测试数据汇总表 (HFC-32)

实验室号	低浓度样品			中浓度样品			高浓度样品		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	1.15	0.059	5.1	10.3	0.65	6.4	87.7	1.3	1.5
2 河南	1.14	0.093	8.2	9.65	0.34	3.5	94.3	2.9	3.0
3 山东	0.99	0.037	3.8	10.1	0.48	4.7	114	1.6	1.4
4 浙江	0.91	0.037	4.1	9.87	0.44	4.5	100	3.1	3.1
5 重庆	0.88	0.032	3.6	7.99	0.16	2.0	84.6	2.4	2.8
6 广东	0.96	0.047	4.9	9.90	0.058	0.6	109	1.8	1.6
\bar{x} (%)	1.00			9.64			98.3		
S' (%)	0.12			0.84			12		
RSD' (%)	12			8.7			12		
重复性限 r (%)	0.15			1.1			6.3		
再现性限 R (%)	0.36			2.6			33		

表 2-9 精密度测试数据汇总表 (HFC-152a)

实验室号	低浓度样品			中浓度样品			高浓度样品		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	1.16	0.022	1.9	10.5	0.58	5.5	85.0	5.2	6.1
2 河南	1.12	0.059	5.3	9.64	0.20	2.0	94.8	3.4	3.6
3 山东	0.98	0.012	1.2	10.2	0.53	5.2	102	0.52	0.5
4 浙江	0.90	0.016	1.8	9.77	0.20	2.0	94.5	1.6	1.7
5 重庆	0.87	0.028	3.3	9.62	0.25	2.6	88.4	1.2	1.3
6 广东	0.93	0.016	1.7	10.0	0.10	1.0	104	0.75	0.7
\bar{x} (%)	0.99			9.96			94.8		
S' (%)	0.12			0.35			7.4		
RSD' (%)	12			3.5			7.8		
重复性限 r (%)	0.08			1.0			7.5		
再现性限 R (%)	0.35			1.3			22		

表 2-10 精密度测试数据汇总表 (HCFC-22)

实验室号	低浓度样品			中浓度样品			高浓度样品		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	1.14	0.024	2.1	10.4	0.52	5.0	79.6	3.9	4.9
2 河南	1.24	0.024	2.0	9.73	0.10	1.1	94.7	1.1	1.2
3 山东	1.00	0.015	1.5	10.1	0.72	7.1	109	1.6	1.5
4 浙江	0.91	0.016	1.8	9.39	0.18	1.9	96.8	1.4	1.5
5 重庆	0.82	0.025	3.0	8.55	0.15	1.7	80.0	1.4	1.8
6 广东	0.92	0.022	2.4	9.84	0.12	1.2	117	1.6	1.4
\bar{x} (%)	1.00			9.67			96.2		
S' (%)	0.16			0.64			15		
RSD' (%)	16			6.7			16		
重复性限 r (%)	0.06			1.1			5.8		
再现性限 R (%)	0.45			2.0			43		

表 2-11 精密度测试数据汇总表 (CFC-12)

实验室号	低浓度样品			中浓度样品			高浓度样品		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	1.20	0.031	2.6	10.3	0.50	4.8	83.9	1.5	1.8
2 河南	1.23	0.024	1.9	9.77	0.21	2.1	103	6.3	6.1
3 山东	1.00	0.0082	0.8	10.2	0.52	5.1	114	1.2	1.0
4 浙江	0.90	0.013	1.4	9.79	0.099	1.0	102	1.5	1.5
5 重庆	0.81	0.023	2.8	9.77	0.25	2.6	88.5	1.2	1.3
6 广东	0.94	0.016	1.7	10.1	0.11	1.1	107	1.8	1.7
\bar{x} (%)	1.01			9.99			99.7		
S' (%)	0.17			0.24			11		
RSD' (%)	17			2.4			11		
重复性限 r (%)	0.06			0.92			8.1		
再现性限 R (%)	0.47			1.1			33		

结论：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 0.3%~8.2%；实验室间相对标准偏差为 1.9%~17%；重复性限为 0.06%~8.8%；再现性限为 0.27%~43%。

2.3 方法准确度数据汇总

对验证实验室测定实际样品加标得到的准确度数据进行分析，结果统计见表 2-12~表 2-14。

表 2-12 准确度测试数据汇总表 (低浓度样品)

实验室编号	加标回收率 (%)						加标回收率均值 (%)	加标回收率标准偏差 (%)
	1 河北	2 河南	3 山东	4 浙江	5 重庆	6 广东		
HFC-23	82.0	88.0	105	102	94.8	95.8	94.6	8.6
HFC-134a	61.0	90.0	100	105	90.1	95.3	90.2	16
HCFC-142b	78.0	82.0	94.0	91.2	103	96.3	90.8	9.3
HFC-143a	79.0	89.0	102	103	101	96.8	95.1	9.4
HFC-125	79.0	87.0	98.0	105	83.7	97.4	91.7	10
HCFC-124	78.0	85.0	94.0	101	101	98.3	92.9	9.4
HFC-32	83.0	85.0	104	98.2	82.6	88.5	90.2	8.9
HFC-152a	80.0	87.0	100	95.5	81.8	91.1	89.2	7.8
HCFC-22	76.0	81.0	101	91.3	86.7	91.5	87.9	8.8
CFC-12	75.0	84.0	102	95.5	101	95.0	92.1	10

表 2-13 准确度测试数据汇总表（中浓度样品）

实验室编号	加标回收率（%）						加标回收率均值（%）	加标回收率标准偏差（%）
	1 河北	2 河南	3 山东	4 浙江	5 重庆	6 广东		
HFC-23	75.0	118	91.0	105	105	99.0	98.8	15
HFC-134a	68.0	122	87.0	91.0	89.0	99.0	92.7	18
HCFC-142b	79.0	117	91.0	91.7	105	93.8	96.3	13
HFC-143a	82.0	120	89.0	96.0	102	92.0	96.8	13
HFC-125	88.0	122	91.0	99.0	89.3	98.6	98.0	13
HCFC-124	84.0	118	91.0	81.5	102	91.5	94.7	14
HFC-32	71.0	117	90.0	91.5	80.7	95.0	90.9	16
HFC-152a	69.0	117	90.0	91.2	92.6	94.8	92.4	15
HCFC-22	74.0	113	89.0	94.1	88.3	93.6	92.0	13
CFC-12	86.0	119	88.0	87.1	96.5	96.0	95.4	12

表 2-14 准确度测试数据汇总表（高浓度样品）

实验室编号	加标回收率（%）						加标回收率均值（%）	加标回收率标准偏差（%）
	1 河北	2 河南	3 山东	4 浙江	5 重庆	6 广东		
HFC-23	93.0	100	110	92.6	102	97.4	99.2	6.5
HFC-134a	99.6	100	96.4	96.0	102	84.0	96.3	6.5
HCFC-142b	85.8	95.4	94.8	100	100	95.4	95.2	5.2
HFC-143a	101	113	99.2	96.0	98.4	99.0	101	6.0
HFC-125	98.0	111	95.2	100	98.4	103	101	5.6
HCFC-124	88.2	100	97.6	102	100	103	98.5	5.4
HFC-32	92.6	87.4	106	102	83.8	90.0	93.6	8.6
HFC-152a	90.0	102	82.2	109	93.2	96.0	95.4	9.4
HCFC-22	101	90.6	99.2	102	100	94.0	97.8	4.5
CFC-12	100	104	96.0	96.0	103	98.0	99.5	3.4

结论：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 87.9%~101%。低浓度混合样品 HFC-23、HFC-134a、HCFC-142b、HFC-143a、HFC-125、HCFC-124、HFC-32、HFC-152a、HCFC-22 和 CFC-12 的加标回收率最终值分别为：94.6%±17.1%、90.2%±30.9%、90.8%±18.6%、95.1%±18.8%、91.7%±19.9%、92.9%±18.9%、90.2%±17.8%、89.2%±15.6%、87.9%±17.6%、92.1%±21.1%；中浓度混合样品 HFC-23、HFC-134a、HCFC-142b、HFC-143a、HFC-125、HCFC-124、HFC-32、HFC-152a、HCFC-22 和 CFC-12 的加标回收率最终值分别为：98.8%±29.3%、92.7%±35.3%、96.3%±26.2%、96.8%±26.4%、98.0%±25.3%、94.7%±27%、90.9%±31%、92.4%±30.5%、92.0%±25.2%、95.4%±24.8%；高浓度混合样品 HFC-23、HFC-134a、HCFC-142b、HFC-143a、

HFC-125、HCFC-124、HFC-32、HFC-152a、HCFC-22 和 CFC-12 的加标回收率最终值分别为：99.2%±13.0%、96.3%±12.9%、95.2%±10.4%、101%±12.1%、101%±11.1%、98.5%±10.7%、93.6%±17.3%、95.4%±18.7%、97.8%±9.0%、99.5%±6.9%。

3 方法验证结论

(1) 方法检出限及测定下限

取 6 个实验室方法检出限的最大值，作为本标准的方法检出限。

样品中 HFC-23、HFC-134a、HCFC-142b、HFC-143a、HFC-125、HCFC-124、HFC-32、HFC-152a、HCFC-22 和 CFC-12 含量分别大于 0.1%、0.09%、0.09%、0.09%、0.09%、0.08%、0.09%、0.09%、0.08%、0.09%时，采用本标准方法可以检出。

(2) 方法精密度

结论：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 0.3%~8.2%；实验室间相对标准偏差为 1.9%~17%；重复性限为 0.06%~8.8%；再现性限为 0.27%~43%。

方法精密度具体测试结果见表 3-1。

表 3-1 方法精密度（实际样品）

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 (%)
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

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-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

(3) 方法准确度

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 87.9%~101%。

方法准确度具体测试结果见表 3-2。

表 3-2 方法准确度 (实际样品加标)

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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
HFC-23	0.99	1.00	94.6	94.6±17
	9.86	10.0	98.8	98.8±30
	94.8	50.0	99.2	99.2±13
HFC-32	0.98	1.00	90.2	90.2±18
	9.57	10.0	90.9	90.9±32
	95.5	50.0	93.6	93.6±17
HFC-125	1.01	1.00	91.7	91.7±20
	9.88	10.0	98.0	98.0±26
	94.4	50.0	101	101±11
HFC-143a	1.00	1.00	95.1	95.1±19
	10.1	10.0	96.8	96.8±26
	95.2	50.0	101	101±12
CFC-12	1.00	1.00	92.1	92.1±20
	10.0	10.0	95.4	95.4±24
	96.7	50.0	99.5	99.5±6.8
HCFC-22	0.99	1.00	87.9	87.9±18
	9.67	10.0	92.0	92.0±26
	93.1	50.0	97.8	97.8±9.0
HFC-134a	1.02	1.00	90.2	90.2±32
	10.2	10.0	92.7	92.7±36
	96.3	50.0	96.3	96.3±13
HFC-152a	0.98	1.00	89.2	89.2±16
	9.88	10.0	92.4	92.4±30
	92.4	50.0	95.4	95.4±19

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-124	1.01	1.00	92.9	92.9 ± 19
	9.93	10.0	94.7	94.7 ± 28
	91.9	50.0	98.5	98.5 ± 11
HCFC-142b	1.02	1.00	90.8	90.8 ± 19
	10.0	10.0	96.3	96.3 ± 26
	97.6	50.0	95.2	95.2 ± 10