

附件 5

《液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/气相
色谱-质谱法（征求意见稿）》

编制说明

《液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/气相色谱-质谱
法》标准编制组

二〇二〇年十月

项目名称：液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/气相色谱-质谱法

项目统一编号：2020-L-80

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 李旭华 马莉娟 吴 静

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

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 的消费和淘汰情况.....	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.....	10
5	方法研究报告.....	11
5.1	方法研究目标.....	11
5.2	方法原理.....	12
5.3	术语和定义.....	12
5.4	试剂和材料.....	12
5.5	仪器和设备.....	13
5.6	样品.....	13
5.7	分析步骤.....	15
5.8	结果计算与表示.....	24
5.9	方法适用性研究.....	25
5.10	检出限的测定.....	25
5.11	精密度试验.....	26
5.12	准确度试验.....	26
5.13	质量保证和质量控制.....	27
6	方法验证.....	30
6.1	验证方案.....	30
6.2	验证过程.....	31
6.3	方法验证结论.....	31
7	标准实施建议.....	32
8	参考文献.....	32
	附一：方法验证报告.....	36

《液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/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，《液态制冷剂中 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空-气相色谱-质谱法》的分析方法标准项目编号为 2020-L-80，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，确定液态制冷剂中消耗臭氧层物质采用顶空/气相色谱-质谱法测定的相关

技术指标及技术路线。本标准对液态制冷剂中消耗臭氧层物质的测定方法，包含沸点接近常温或略高于常温的三氟一氯甲烷（CFC-11）和 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷（HCFC-123）两项。

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，并组织 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《液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/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，标准编制组编写完成《液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/气相色谱-质谱法》的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“液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/气相色谱-质谱法”；（2）编制说明中细化环境管理的要求，细化 CFC-11 和 HCFC-123 的理化性质，说明要选择顶空法的理由；（3）标准文本中细化采样要求；（4）定量结果建议以质量分数（%）表示；（5）建议删除“11.4 加标样”相关内容；（6）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透对流层，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，即全氟氯烃（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^[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。

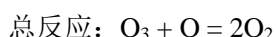
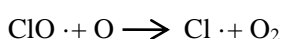
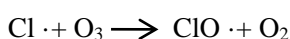
HFCs 为氟取代烷, 分子里不含氯原子, 被称作含氢氟烃。这些物质消耗臭氧潜能值 (Ozone Depletion Potential, ODP) 为 0, 但其全球变暖潜值 (Global Warming Potential, GWP) 非常高, 是二氧化碳的成百上千倍, 所以被定性为温室气体。

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试剂等, 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 在持续削减之后, 近几年出现了一些意外排放的情况^[5], 因此, 需要重视 ODS 控制的问题。

2.2 我国 ODS 和 HFCs 的消费和淘汰情况

《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，我国各类 ODS 和 HFCs 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 主要以二氟一氯甲烷（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 3 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，本标准主要针对液态制冷剂生产中可能涉及的禁用或受控的全氯氟烃、氢氯氟烃类 ODS 物质的测定开展研究。

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；1860~1930 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（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%/52%) 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，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 除特殊用途外全面削减率达到 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 HCFCs 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 年削减达到 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 80%^[8,11]。

我国加入《蒙特利尔议定书》后，开展了相关评估，并开展了涉及履约的各行业淘汰 ODS 研究和替代工作，包括制冷剂行业，对 ODS 削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] 和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、HCFC-142b、HCFC-124、HFC-152a、HFC-134a、CFC-12、HCFC-22、HFC-143a、HFC-125、HFC-32 和 HFC-23 的相关物理化学参数见表 4。

表4 目标化合物物理化学性质一览表^[16, 17]

序号	目标化合物	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
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为

气态，《进出口制冷剂检验取样方法》(SN/T 2537-2010)^[27]规定 CFC-11 和 HCFC-123 在取样时，仅需取液相样品。液态样品和气态样品的检测技术路线不同，因此，将 CFC-11 和 HCFC-123 与其余物质分开研究，制定方法标准，本标准对液态制冷剂中 CFC-11 和 HCFC-123 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]。

其中，CFC-11 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-11，即：若制冷剂中检出 CFC-11 则为违法；HCFC-123 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。

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) 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 CFC-11 和 HCFC-123 的产品检测能力，是建立和完善我国重点工业产品 ODS 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。目前，有关制冷剂中 CFCs 和 HCFCs 的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 和 HCFCs 等受控 ODS 建立顶空/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	--
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(F ₁₂)(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(F ₁₁)(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)	气相色谱仪(TCD)

类别	标准名称	相关化合物	分析方法
	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)
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)等国家标准；《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)等行业标准，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其他实验室或采用其他方法确认。

我国曾经主要使用的液态制冷剂主要为 CFC-11 和 HCFC-123，CFC-11 已被淘汰，HCFC-123 是过渡性替代产品。鉴于 CFC-11 和 HCFC-123 均属于《蒙特利尔议定书》受控物质，有必要研究建立相应的准确定性检测方法。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，利用目标化合物易挥发的特性，采用顶空/气相色谱-质谱仪检测制冷剂中 CFC-11 和 HCFC-123，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 ODS 执法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和主要研究对象。

结合我国 2010 年发布的《中国受控消耗臭氧层物质清单》^[19]，以及用作制冷剂的主要 ODS，考虑到不同物质在环境温度下的不同物理形态，将禁用前广泛使用的 CFC-11 和 HCFC-123 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。

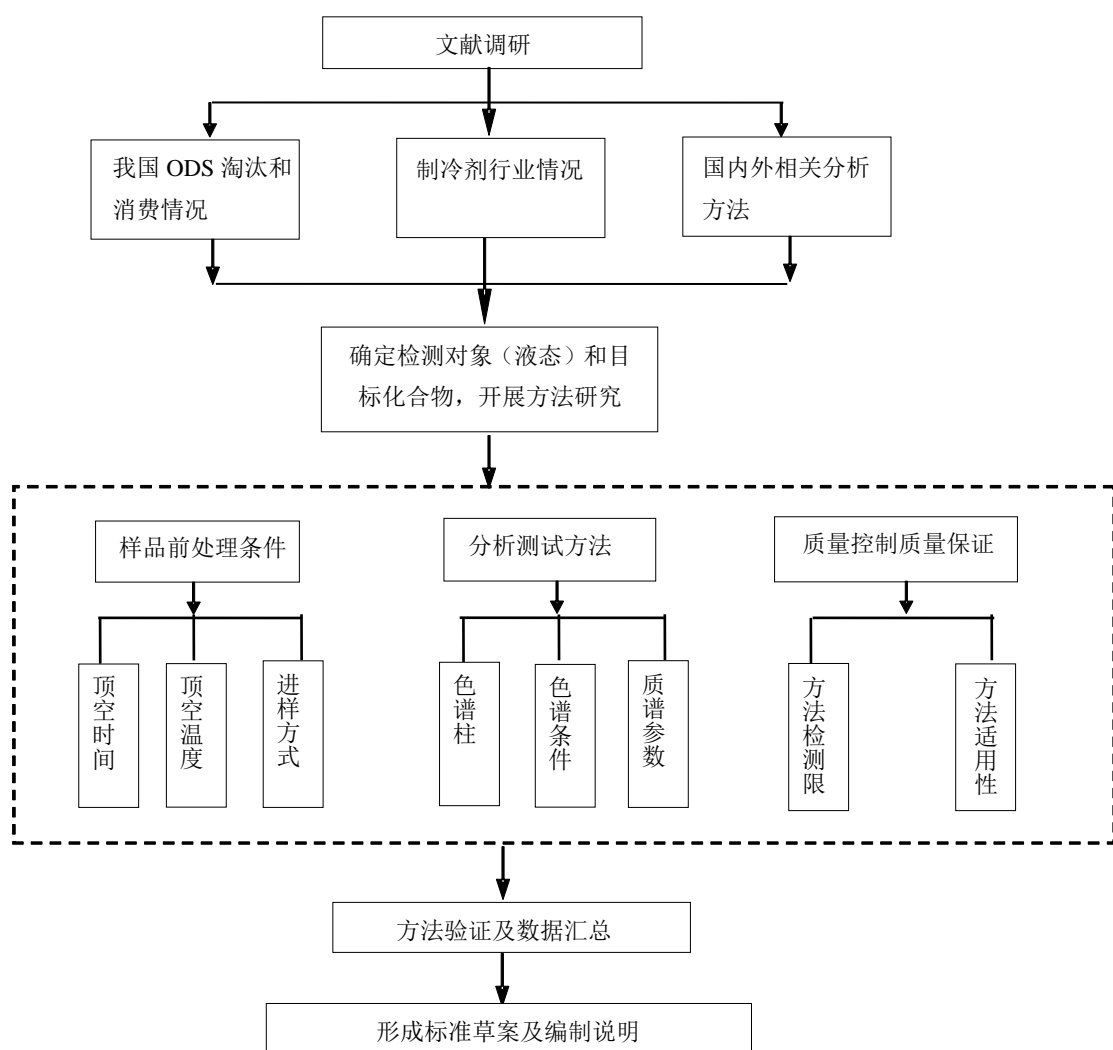


图1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本标准制订的目标是适用于液态制冷剂中部分 ODS 化合物的测定。制冷剂行业是我国 ODS 生产和消费主要行业之一，制冷剂的主要成分为 ODS 纯品，在环境温度下，制冷剂可能呈现气态或液态，本标准以液态制冷剂为研究对象。按照《蒙特利尔议定书》对 ODS 的淘汰相关规定，2010 年起，除特殊用途外，全面禁用 CFCs 物质，HCFCs 物质作为 CFCs 的替代物广泛应用于制冷剂，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 CFC-11 和 HCFC-123。

本方法适用于液态制冷剂中 CFC-11 和 HCFC-123 的测定。鉴于方法和纯度测定要求不同，本方法不适用于 CFC-11 和 HCFC-123 的纯度测定。检测化合物如表 6 所示：

表6 2种氯氟烃化合物列表

序号	目标化合物 中文名称	目标化合物 英文名称	CAS号
1	三氯一氟甲烷 (CFC-11)	Trichloromonofluoromethane	75-69-4
2	2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-123)	2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethane	306-83-2

5.2 方法原理

在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中的目标化合物向液上空间挥发，产生一定的蒸气压并达到气液两相动态平衡。气相中的目标化合物经气相色谱分离，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的术语定义，包括制冷剂、全氯氟烃和氢氯氟烃等。

5.3.1 制冷剂 refrigerant

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

5.4 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 甲醇 (CH₃OH)：液相色谱纯。

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

5.4.3 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-123) 标准溶液： $\rho(\text{CF}_3\text{CHCl}_2) = 200 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，或更高浓度的标准溶液，市售有证标准溶液，参照标准溶液证书相关说明保存。

本标准亦可使用CFC-11和HCFC-123的混合标准溶液，购置后的单标亦要配制成混合标准溶液，因此在标准中加注：亦可购置CFC-11和HCFC-123的混合标准溶液， $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。

5.4.4 一溴一氯甲烷 (CH₂BrCl) 内标标准溶液： $\rho(\text{CH}_2\text{BrCl}) = 20000 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液，参照标准溶液证书相关说明保存。

5.4.5 一溴一氯甲烷 (CH₂BrCl) 内标标准使用溶液： $\rho(\text{CH}_2\text{BrCl}) = 2000 \text{ mg/L}$ ，用甲醇 (5.4.1) 稀释内标标准溶液 (5.4.4)，临用现配；或购置市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，参照标准

溶液证书相关说明保存。

编制组对CFC-11、HCFC-123及内标物（CH₂BrCl）的标准溶液开展了保存实验研究。将上述标准溶液于4℃冰箱保存至1 d、2 d、5 d后，分别取20.0 μl CFC-11、20.0 μl HCFC-123和30.0 μl CH₂BrCl于盛有10 ml水的顶空瓶内，观察各目标物的回收率，见图2。由图2可知，当保存时间为1 d时，目标物的损失率在20%左右，因此，方法要求标准溶液临用现配。

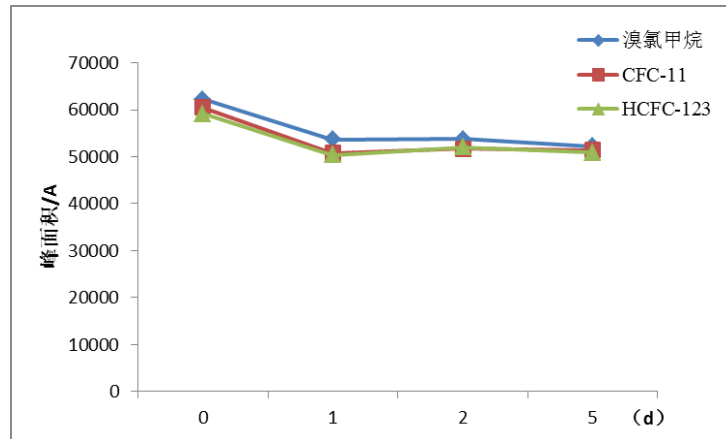


图2 标准溶液保存实验研究结果

5.4.6 4-溴氟苯（BFB）： $\rho=25$ mg/L，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。

5.4.7 载气：高纯氦气，纯度 $\geq 99.9999\%$ 。

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

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 分析天平：实际分度值0.0001 g。

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

5.5.6 顶空进样瓶：玻璃顶空瓶，密封垫（聚四氟乙烯/硅胶材质），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。

5.5.7 取样导管：采用不锈钢或其他耐腐蚀弹性金属管或聚四氟乙烯塑料管制作而成。取样前，将取样导管置于110℃烘箱中1 h，烘干，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。

5.5.8 滴管：带乳胶头，玻璃材质，用于实验室移取样品。

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

样品采集前首先了解采集样品的实际情况，样品的采集参考 GB/T 6678 和 GB/T 6680 相关规定。样品存储于小钢瓶时，按生产批次抽取，同一批号抽取 1 瓶小钢瓶作为样品，运回实验室；样品存储于大型钢瓶或集装压力储罐时，同一批号大型钢瓶或集装压力储罐抽取 1 瓶（罐）采样，采样时，将取样导管（5.5.7）的一端与大型钢瓶或集装压力储罐的阀门连接，另一端置于采样瓶（5.5.5）内，打开阀门，样品沿壁缓慢导入样品瓶中，样品瓶上部留有一定空间，拧紧瓶盖，每个大型钢瓶或集装压力储罐采集 2 份样品，1 份用于分析，1 份作为留样保存。

《工业用一氟三氯甲烷》（GB 7371-1987）和《副产 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷》（Q/JHGS 279-2016）中对样品的运输均规定为：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。

样品的保存参考 SN/T 2537 中“8 样品的保管”相关规定：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。制冷剂样品作为产品，纯度均接近 100%，且样品作为产品，具有相关有效期证书，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，SN/T 2537 也未对样品保存时间作出具体规定，因此不在文本中对样品的保存时间作出规定。

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；采集的样品瓶（5.5.5）在 4℃ 下密封避光运输和保存。

根据实际操作实验，提出以下注意事项：注 1：本标准仅适用于取样导管（5.5.7）能导出液态样品的制冷剂采样。注 2：CFC-11 和 HCFC-123 沸点接近于室温，对大型钢瓶或集装压力储罐的采集，应先小心排出气体后，再取液体。

5.6.2 试样制备

由于制冷剂样品浓度较高，单一制冷剂纯度在 99% 以上，混合制冷剂中的各化合物浓度一般也在 10% 以上，因此，采集后的制冷剂样品需要经稀释后方可上机测试，否则质谱响应太高，总离子流图（TIC 图）各目标物为平头峰，影响目标物的定性定量分析。

用取样导管（5.5.7）将采集的小钢瓶样品导入采样瓶（5.5.5），再从采样瓶中取样称量；采集的采样瓶直接取样称量。

称取采样瓶中约 0.5 g（精确到 0.0001 g）样品至预装约 5 ml 甲醇（5.4.1）的 10.0 ml 容量瓶中，用甲醇（5.4.1）定容至标线，摇匀，得到一次稀释样品 A。使用气密性注射器从一次稀释样品 A 中吸取 100 μ l 至另一容量瓶中，用甲醇（5.4.1）定容至 10.0 ml 标线，摇匀，得到二次稀释样品 B。使用气密性注射器从二次稀释样品 B 中吸取 20.0 μ l 至装有 10 ml 实验用水的顶空进样瓶（5.5.6）中，即样品共稀释 50000 倍，最后加入内标标准使用溶液（5.4.5）30.0 μ l 后，待测。

如果试样中目标化合物浓度不在标准系列浓度范围内，应适当调整稀释倍数后测定，同时记录稀释倍数 *D*。

根据实际实验结果，提出以下注意事项：CFC-11 和 HCFC-123 沸点接近于室温，对小钢瓶取样时，应先小心排出气体后，再倾倒取出液体于样品瓶（5.5.5）中，与滴管（5.5.8）

同时于 4℃ 冷藏放置 2 h 后，再进行称量。

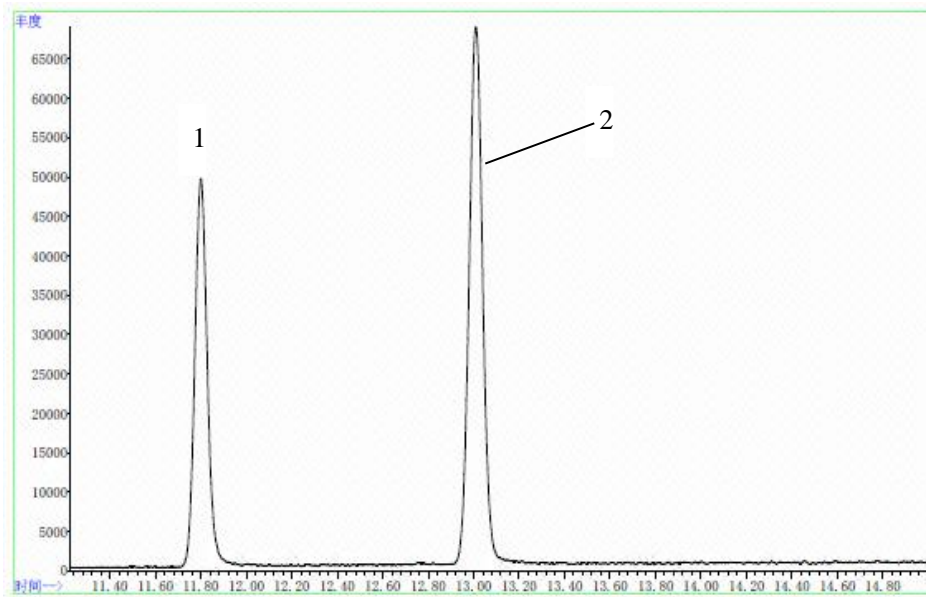
5.7 分析步骤

5.7.1 气相色谱-质谱仪 (GC-MS) 参考条件

5.7.1.1 色谱柱的选择

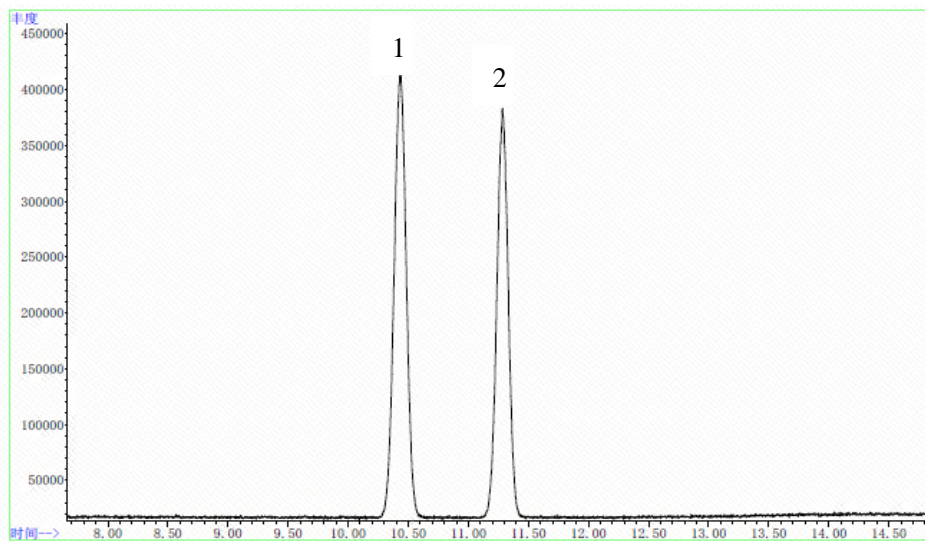
本方法的目标化合物涉及 CFC-11 和 HCFC-123 共 2 种物质。依据相似相溶原理，色谱柱的极性尽量与目标化合物的极性一致。由于目标化合物具有一定极性，因此考虑分别选用弱极性、中等极性和强极性的毛细管色谱柱；目标化合物的沸点较低且性质相似，因此考虑选用膜厚较厚、柱长较长的毛细管色谱柱。

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, 1.0 μm 膜厚)，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。



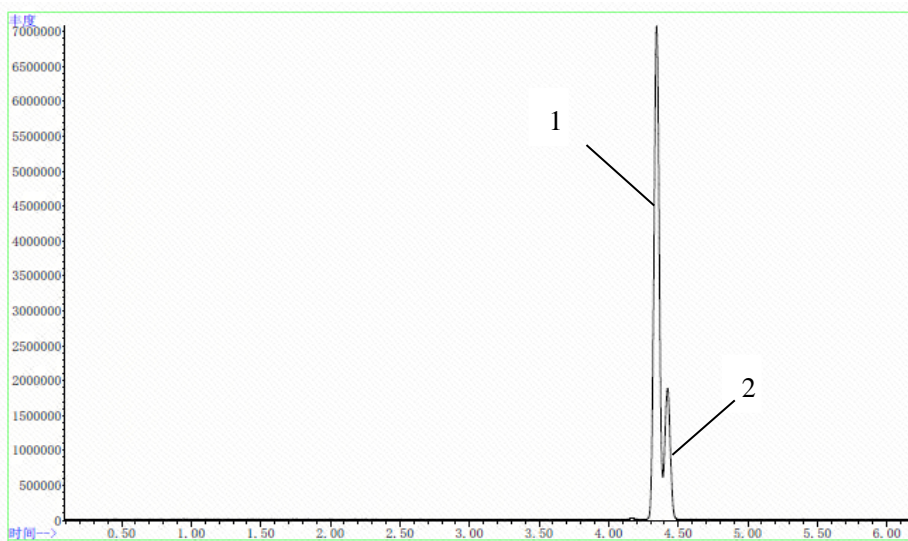
1—CFC-11, 2—HCFC-123

图3 DB-1 60 m×0.32 mm, 膜厚 1.5 μm 测试色谱 TIC 图



1—CFC-11, 2—HCFC-123

图4 DB-624 60 m×0.32 mm, 膜厚 1.12 μm 测试色谱 TIC 图



1—CFC-11, 2—HCFC-123

图5 DB-INNOWAX 60 m×0.32 mm, 膜厚 1.0 μm 测试色谱 TIC 图

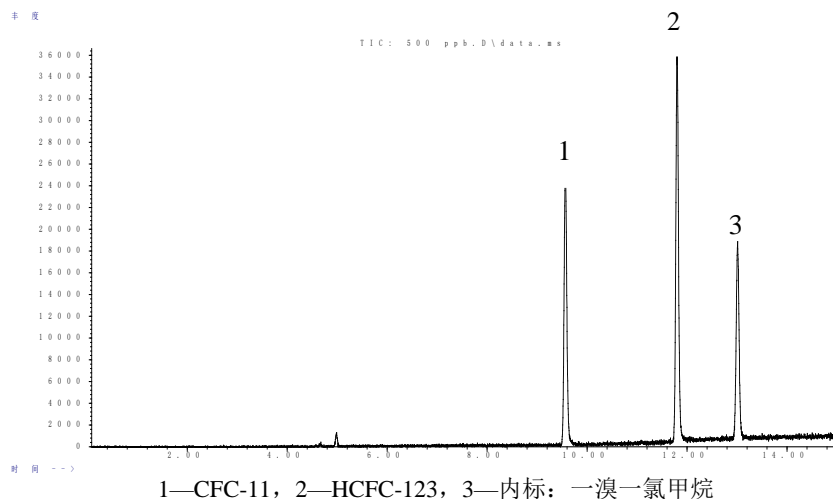


图6 GS-GasPro 60 m×0.32 mm 测试色谱 TIC 图

由图 3~图 5 可知：从不同极性的色谱柱的分离效果来看，DB-1（60 m×0.32 mm，膜厚 1.5 μm）的色谱柱、DB-624（60 m×0.32 mm，膜厚 1.12 μm）和 GS-GasPro（60 m×0.32 mm）的色谱柱均能实现 CFC-11 和 HCFC-123 的色谱峰分离，DB-INNOWAX（60 m×0.32 mm，膜厚 1.0 μm）不能实现 CFC-11 和 HCFC-123 的有效分离，因此可选用弱极性和中等极性的气液分配原理的色谱柱以及气固分配原理的色谱柱。

此外，弱极性的 DB-1 色谱柱不能有效分离 HFC-32 和 HFC-143a（图 7），中等极性的 DB-624 色谱柱不能有效分离 HFC-23 和 HFC-32（图 8），考虑到制冷剂中在常温下呈气态的其他 CFCs、HCFCs（如 HFC-32、HFC-23、HFC-143a 等）可能需要同时测定，为减少更换色谱柱、抽泄真空带来的大量时间浪费，因此考虑气态制冷剂和液态制冷剂使用同一根色谱柱。因此，本标准推荐使用气固分配原理的色谱柱 GS-GasPro。

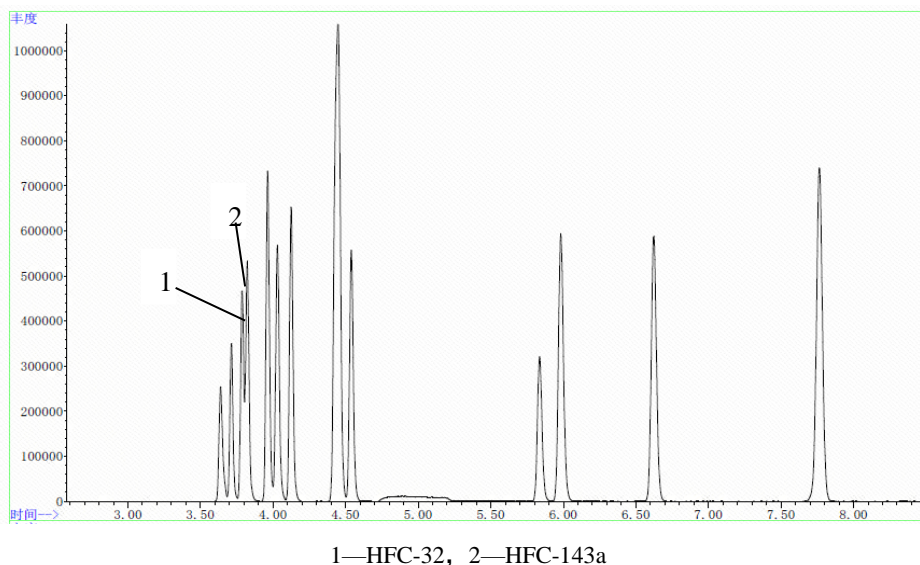


图7 DB-1 60 m×0.32 mm，膜厚 1.5 μm 测试色谱 TIC 图

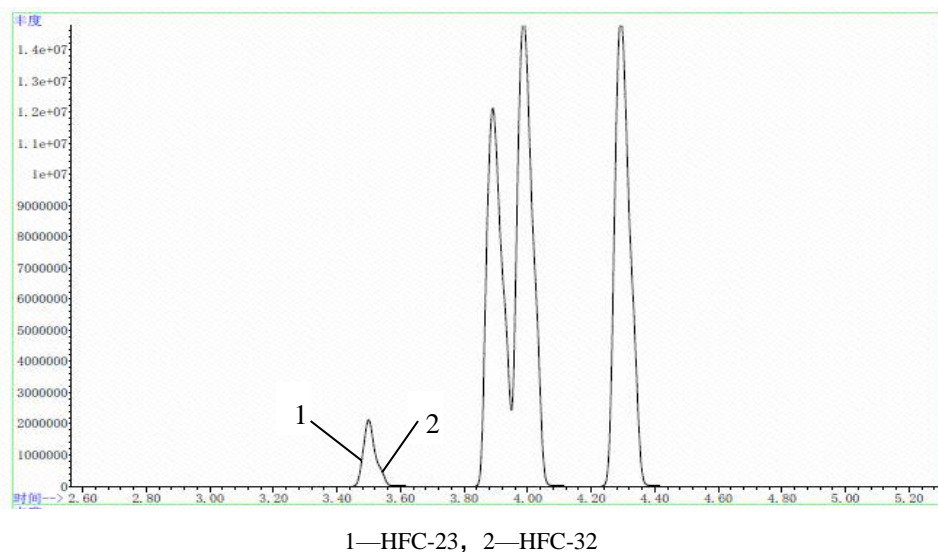


图8 DB-624 60 m×0.32 mm, 膜厚 1.12 μm 测试色谱 TIC 图

5.7.1.2 内标物的选择

确定了用于目标物分离的色谱柱后,进行内标物的选择。在遵循内标物选择基本原则的基础上,参照《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012)和《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)^[21,59]中的内标物,分别选择出峰时间较早的内标物氟苯和一溴一氯甲烷进行考察。结果表明:使用 GS-GasPro 柱时,氟苯在目标物之后出峰,但出峰时间太晚,与目标物的出峰时间相差较多,不宜作为本标准中目标化合物的内标物;一溴一氯甲烷与目标物性质结构相似,在样品中无检出不易受干扰,且出峰时间与 HCFC-123 较为接近(见图 6),因此,选择一溴一氯甲烷作为本标准方法的内标物。

5.7.1.3 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 100℃,当升到 220℃后,保持 3 min,目的是烘烤色谱柱,避免污染物残留在色谱柱内。

最终确定程序升温条件:100℃保持 0 min,以 10℃/min 升至 220℃,保持 3 min。优化的色谱条件下,得到目标物的色谱图见图 6。

5.7.1.4 分流比的确定

采用 GS-GasPro 柱,在 5.7.1.3 升温条件,考察不同分流比条件下,CFC-11 和 HCFC-123 在质谱上的响应差异。气相色谱进样口的分流比范围一般为 1:1~100:1,若需要更大分流比,则需对仪器硬件进行更换,考虑到仪器的通用性和方法的普适性,本标准选择 10:1、30:1、50:1 和 80:1 分流比开展比对研究实验,在上述分流比条件下,目标化合物的响应如图 9 所示。

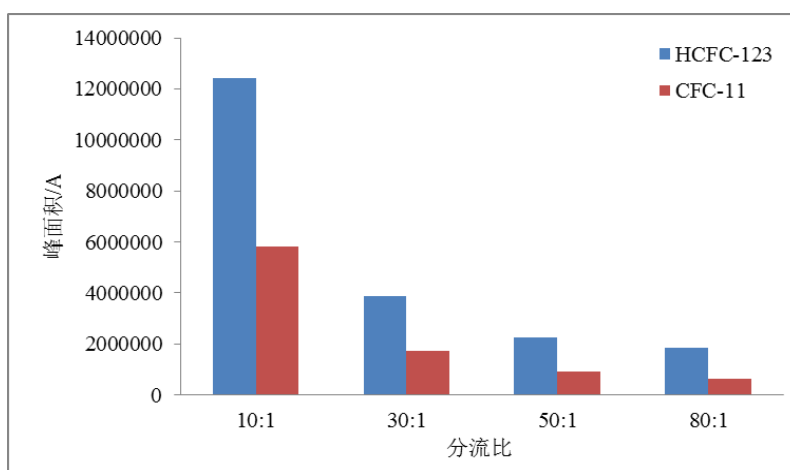


图9 不同分流比条件下目标化合物响应

制冷剂样品中化合物浓度较高，若不分流，质谱总离子流图为平头峰，当分流比为 10:1 时，目标化合物的响应在 12000000 amu 左右，质谱响应在几十万到几百万 amu 较为合适，因此，本标准选择分流比为 50:1。

5.7.1.5 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：45 amu~300 amu。

本标准方法的分析对象为液态制冷剂，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 7。

表7 化合物的定量和定性离子（参考）

序号	目标化合物	CAS号	类型	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	三氯一氟甲烷 (CFC-11)	75-69-4	目标化合物	101	103, 105, 66
2	2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-123)	306-83-2	目标化合物	83	85, 67, 69
3	一溴一氯甲烷 (CH ₂ BrCl)	74-97-5	内标化合物	49	130, 128, 51

5.7.2 前处理方法

5.7.2.1 前处理方式的选取

目标组分 CFC-11 和 HCFC-123 及内标物 CH₂BrCl 的基本理化性质见表 8。各目标化合物的沸点较低、常温下（25℃）饱和蒸气压较高，属于易挥发性有机物，且测定对象制冷剂为液态，考虑采用顶空方式作为样品的前处理方法，且顶空方式可有效消除标准溶液中的甲

醇对质谱的影响，因此，选择顶空作为前处理方法。

表8 化合物的基本理化性质^[16]

编号	化合物名称	中文名	分子式	沸点 (°C)	饱和蒸气压 (25°C, kPa)
1	CFC-11	三氯一氟甲烷	CCl ₃ F	23.7	106
2	HCFC-123	2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷	CF ₃ CHCl ₂	27.8	91.3
3	CH ₂ BrCl	一溴一氯甲烷	CH ₂ BrCl	68	19.6

5.7.2.2 顶空体系的选取

由于液态制冷剂中目标物含量相对较高，不宜直接进行顶空，需要加入一定量的溶剂作为液相载体。常见的液相体系为水或甲醇，本标准以 HCFC-123 为例，研究考察水和甲醇作为顶空前处理的液相体系，目标化合物在质谱上的响应差异，详见图 10。由图 10 可知，目标化合物在甲醇中溶解度较高，较难从液相顶空逸出，因此，本标准以水作为顶空体系。

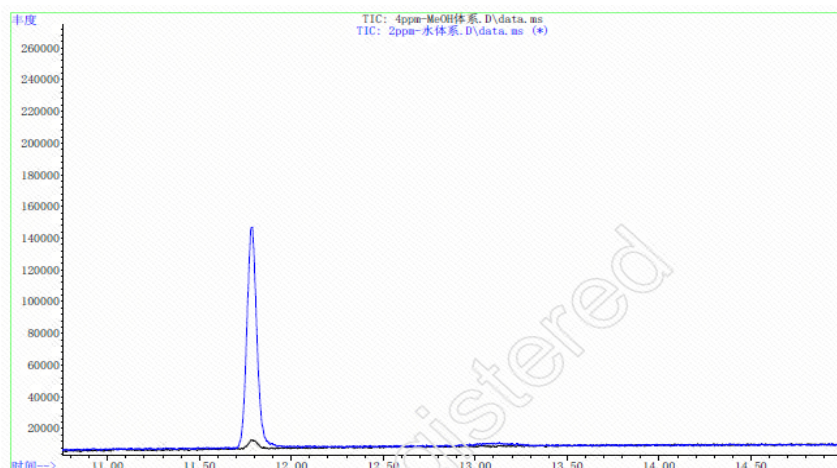


图10 不同顶空体系目标化合物的响应比较

5.7.2.3 顶空温度的选择

分别考察了顶空温度为 40°C、50°C、60°C、70°C、80°C 时，目标化合物在质谱上的响应的变化情况（图 11）。结果表明：随着温度的升高，各目标化合物的峰面积亦有所增加但变化不大，考虑到南北方地区室内温度差异，若设置温度太低（如 40°C），室内温度较高时，降温有可能达不到，若设置温度太高（如 80°C），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 60°C。

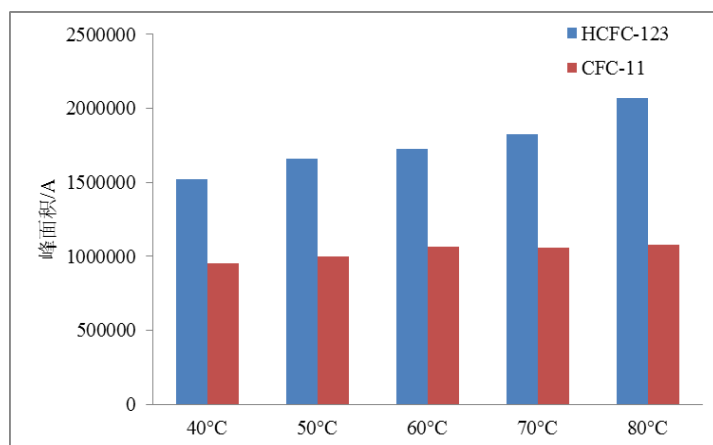


图11 顶空温度对目标物测定的影响

5.7.2.4 顶空时间的选择

分别考察了顶空时间为 1 min、3 min、5 min、7 min、10 min、12 min 和 15 min 时，目标化合物的色谱峰响应的变化情况（图 12）。结果表明：3 min 后，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显著增加。因此，选取顶空时间为 3 min。

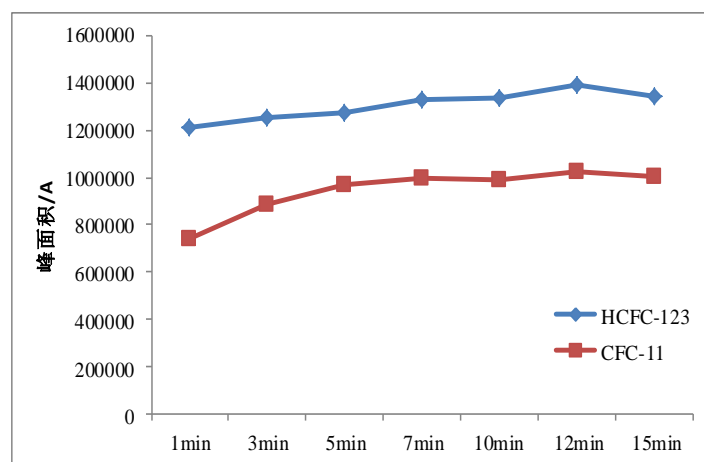


图12 顶空时间对目标物测定的影响

5.7.2.5 进样量的选择

顶空进样方式根据仪器配备不同而略有差异，目前市面上主要有两种方式的顶空进样器，一种采用取样针进样，进样体积设置范围为 250 μl ~2.5 ml；一种采用定量环进样，定量环体积基本均为 1 ml。由于制冷剂中目标化合物浓度较高，为避免平头峰、仪器污染现象，应尽量减少进样量。本实验分别考察了进样量为 250 μl 、500 μl 、750 μl 和 1000 μl 时，目标化合物的色谱峰响应的变化情况（图 13）。结果表明：随着进样量的增加，目标化合物的峰面积增加，当进样量为 250 μl 时，目标化合物的响应在百万 amu 量级，灵敏度较高。因此，当采用取样针进样时，选取进样量为 250 μl ；当采取定量环进样时，按照定量环体积进样，一般为 1 ml。

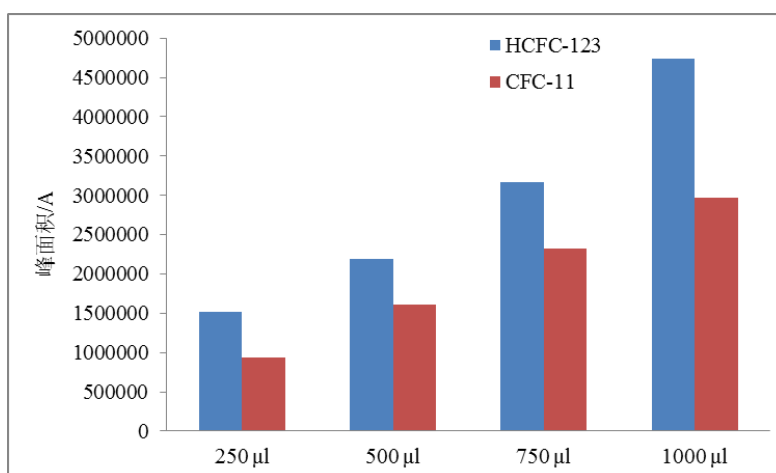


图13 进样量对目标物测定的影响

5.7.2.6 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 60℃。如采用取样针方式进样，建议取样针温度设置为 70℃。如采用定量环方式进样，建议传输线温度设置为 110℃，定量环温度设置为 100℃。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，或将 50.0 µl 的 4-溴氟苯溶液加入到 10 ml 水中，通过顶空进样器进样，经质谱仪分析，得到的 4-溴氟苯的关键离子丰度应满足表 9 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9 4-溴氟苯关键离子丰度标准^[59]

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。

分别移取一定量 CFC-11 (5.4.2) 和 HCFC-123 (5.4.3) 于容量瓶中, 甲醇 (5.4.1) 定容至刻线, 配制成 CFC-11 和 HCFC-123 浓度均为 100 mg/L 的标准使用溶液。用微量注射器分别移取 5.0 μl、10.0 μl、25.0 μl、50.0 μl、100 μl、200 μl、400 μl 的上述混合标准使用溶液, 于装有 10 ml 实验用水的顶空瓶 (5.5.6) 中, 然后加入内标标准使用溶液 (5.4.5) 30.0 μl, 配制成目标化合物浓度分别为 0.05 μg/ml、0.10 μg/ml、0.25 μg/ml、0.50 μg/ml、1.00 μg/ml、2.00 μg/ml 和 4.00 μg/ml, 内标物浓度为 6.00 μg/ml 的混合标准系列 (参考浓度)。按照仪器参考条件, 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:

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{IS_i}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中: RRF_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物的相对响应因子;

A_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物定量离子的响应值;

A_{IS_i} ——标准系列中第 i 点内标物定量离子的响应值;

ρ_{IS} ——标准系列中内标物的浓度, μg/ml;

ρ_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物的浓度, μg/ml。

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

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

式中: \overline{RRF} ——某目标化合物的平均相对响应因子;

RRF_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物的相对响应因子;

n ——标准系列点数。

结果表明, 在上述浓度范围内, 编制组测定目标化合物 CFC-11 和 HCFC-123 的相对响应因子的相对标准偏差小于 5% (表 10)。

表10 相对响应因子法

编号	化合物名称	RRF 的 $RSD\%$	方程	浓度范围
1	CFC-11	1.8	$y = 18.670313 x$	0.05 μg/ml~4.00 μg/ml
2	HCFC-123	2.1	$y = 12.354369 x$	

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，编制组测定目标化合物 CFC-11 和 HCFC-123 的线性较好（表 11）。

表11 校准曲线法

编号	化合物名称	相关系数	回归方程	浓度范围
1	CFC-11	0.9998	$y=12.2901x-0.8354$	0.05 $\mu\text{g/ml}$ ~4.00 $\mu\text{g/ml}$
2	HCFC-123	0.9998	$y=10.6857x-1.3278$	

5.7.4 空白试验

以甲醇代替样品，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 $\pm 30\%$ 以内。如果实际样品存在明显背景干扰，比较时应扣除背景影响。

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质量分数 w_x 按式（3）进行计算。

$$w_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times D \times V \times 10^{-6}}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m} \times 100\% \quad (3)$$

式中： w_x ——样品中某目标化合物的质量分数，%；

A_x ——某目标化合物定量离子的响应值；

A_{IS} ——内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——内标物的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

\overline{RRF} ——某目标化合物的平均相对响应因子；

D ——样品的稀释倍数；

m ——样品的取样量，g；

V ——一次稀释样品 A 的定容体积，ml；

10⁻⁶——μg 换算为 g。

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质量分数 w_x 按式（4）进行计算。

$$w_x = \frac{\rho_x \times D \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad (4)$$

式中： w_x ——样品中某目标化合物的质量分数，%；

ρ_x ——由校准曲线得到的某目标化合物的浓度，μg/ml；

D ——样品稀释倍数；

m ——样品的取样量，g；

V ——一次稀释样品 A 的定容体积，ml；

10⁻⁶——μg 换算为 g。

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 方法适用性研究

选取 3 种不同的制冷剂样品，按照 5.6.2 的试样制备方式、按照 5.7.1 和 5.7.2 的检测方法，检测样品中的目标化合物，结果见表 12。

表12 不同厂家制冷剂样品测试结果（%）

厂家	CFC-11	HCFC-123
1#	98.2	未检出
2#	97.6	未检出
3#	未检出	96.5

5.10 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）^[60]附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限 2~5 倍的样品，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：

①分别取一定量 CFC-11（200 mg/L，标准溶液）和 HCFC-123（200 mg/L，标准溶液）于容量瓶中，甲醇定容至刻度线，配制成 CFC-11 和 HCFC-123 浓度均为 100 mg/L 的混合溶液 A。

②取 50.0 μl 浓度均为 100 mg/L 的 CFC-11 和 HCFC-123 上述混合溶液 A,于容量瓶(1.0 ml)中,甲醇定容至 1.0 ml,配制成 CFC-11 和 HCFC-123 浓度均为 5.00 mg/L 的混合溶液 B。

③取 7 个顶空瓶,每个顶空瓶加入 10 ml 实验用水,向顶空瓶中加入 20.0 μl 的 CFC-11 和 HCFC-123 的上述混合溶液 B,再加入 30.0 μl 内标标准使用溶液 CH_2BrCl (2000 mg/L),采用本方法平行测定 7 次,计算检出限,检出限计算结果见表 13。当制冷剂的取样量为 0.5 g 时,CFC-11 和 HCFC-123 的方法检出限均为 0.3%。

表13 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				
CFC-11	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	1.1	1.0	0.08	3.143	0.3
HCFC-123	1.0	1.0	1.0	1.1	0.9	0.9	1.0	1.0	0.07		0.3

5.11 精密度试验

编制组选用制冷剂 1#、制冷剂 2#和制冷剂 3# 3 个实际样品进行精密度试验。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 14。样品测定的相对标准偏差在 1.3%~3.3%。

表14 目标化合物的方法精密度

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			
制冷剂 1#	CFC-11	12.1	11.6	11.8	11.7	12.1	11.8	11.9	0.2	1.8
	HCFC-123	93.2	92.8	93.9	95.7	95.7	94.9	94.4	1.2	1.3
制冷剂 2#	CFC-11	49.7	48.1	49.8	49.7	49.3	49.3	49.3	0.7	1.3
	HCFC-123	54.6	52.0	54.3	54.8	53.0	53.7	53.8	1.1	2.0
制冷剂 3#	CFC-11	91.1	91.6	93.4	92.2	87.1	87.8	90.5	2.5	2.8
	HCFC-123	10.5	11.3	11.4	11.3	11.2	10.7	11.1	0.4	3.3

5.12 准确度试验

编制组分别测定了制冷剂 1#、制冷剂 2#和制冷剂 3# 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 CFC-11 和 HCFC-123 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 15~表 17。实际样品测定的加标回收率在 90.1%~118%。

表15 准确度验证数据（制冷剂 1#）

化合物名称		平行测定结果（%）						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			
CFC-11	加标测定值	25.1	23.1	23.1	24.0	25.5	22.7	23.9	16.6	90.1
	理论加标值	8.1						--	--	--
HCFC-123	加标测定值	183	183	182	178	186	179	182	104	97.0
	理论加标值	80.4						--	--	--

表16 准确度验证数据（制冷剂 2#）

化合物名称		平行测定结果（%）						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			
CFC-11	加标测定值	106	108	110	111	110	105	108	60.0	118
	理论加标值	40.6						--	--	--
HCFC-123	加标测定值	97.2	98.6	99.0	101	99.8	95.6	98.5	53.3	112
	理论加标值	40.2						--	--	--

表17 准确度验证数据（制冷剂 3#）

化合物名称		平行测定结果（%）						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			
CFC-11	加标测定值	192	189	196	194	195	192	193	104	110
	理论加标值	81.2						--	--	--
HCFC-123	加标测定值	20.4	20.5	20.5	20.7	20.6	20.1	20.5	12.4	101
	理论加标值	8.0						--	--	--

5.13 质量保证和质量控制

5.13.1 空白试验

空白试验采用通用要求，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”。

5.13.2 校准

5.13.2.1 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相对响应

因子 (*RRF*) 的相对标准偏差 (*RSD*) 应 $\leq 20\%$ ；采用校准曲线法校准时，曲线的相关系数应 ≥ 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 18 和表 19）确定。

表18 校准曲线相关系数汇总表

实验室	校准曲线相关系数	
	CFC-11	HCFC-123
河北省生态环境监测中心	0.9983	0.9993
河南省生态环境监测中心	0.9987	0.9989
山东省生态环境监测中心	0.9996	0.9998
浙江省生态环境监测中心	0.9993	0.9994
重庆市生态环境监测中心	0.9998	0.9998
广东省环境监测中心	0.9973	0.9965

表19 *RRF* 的相对标准偏差 (*RSD*) 汇总表

实验室	<i>RRF</i> 的 <i>RSD</i> (%)	
	CFC-11	HCFC-123
河北省生态环境监测中心	13	8.5
河南省生态环境监测中心	13	14
山东省生态环境监测中心	7.9	6.3
浙江省生态环境监测中心	8.4	8.1
重庆市生态环境监测中心	5.9	5.8
广东省环境监测中心	16	17

5.13.2.2 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 分析一次标准系列中间浓度点，其测定结果与标准值间的相对误差在 $\pm 20\%$ 以内。否则，须重新绘制校准曲线”。

5.13.3 精密度控制

为保证分析过程的精密性，采用通常方式要求，即“每 10 个样品或每批次样品 (≤ 10 个/批) 应至少测定 1 个平行样。平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ ”。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 20）确定。

表20 平行样相对偏差数据汇总表

实验室	平行样的相对偏差 (%)	
	CFC-11	HCFC-123
河北省生态环境监测中心	3.2~7.4	3.9~6.9
河南省生态环境监测中心	2.7~8.5	4.7~8.0
山东省生态环境监测中心	8.5~13	2.4~10
浙江省生态环境监测中心	1.6~6.7	1.0~1.9
重庆市生态环境监测中心	2.6~5.8	4.7~6.6
广东省环境监测中心	3.1~6.8	3.7~7.4

5.13.4 准确度控制

6个实验室基体加标的回收率控制范围统计结果见表21。被测样品中目标化合物的含量较高，均接近于100%，目前实际工作中难以获得足够高浓度的商品化标准溶液用于基体加标，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21 实际样品加标回收数据汇总表

实验室	加标回收率 (%)	
	CFC-11	HCFC-123
河北省生态环境监测中心	81.3~111	85.0~110
河南省生态环境监测中心	103~106	90.1~96.2
山东省生态环境监测中心	113~123	81.0~118
浙江省生态环境监测中心	90.0~99.8	98.3~103
重庆市生态环境监测中心	93.8~110	97.0~114
广东省环境监测中心	86.6~106	96.3~111

5.13.5 废物处理

由于样品为受控物质或其他化工产品，为保证废液得到妥善处理，按常规提出“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”的要求。

5.13.6 注意事项

鉴于采集的样品特性，为保证取样的安全和避免发生不必要的问题，根据化工产品采样经验和相关标准，提出以下注意事项：

- 1、采样时，须在抽测单位配合下，同时有熟悉液态制冷剂产品特性、安全操作有关知

识的专业人员帮助下进行。

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

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

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

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 22。

表22 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 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	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 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)^[60]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

以甲醇为基体,加入目标化合物的标准溶液,加标浓度控制在估计方法检出限的 2~5 倍。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 分析方法标准制修订技术导则》(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# 3 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。

通过对 6 个实验室对《液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/气相色谱-质谱

法》中目标化合物检出限数据进行汇总,当取样量为 0.5 g, CFC-11 和 HCFC-123 的方法检出限分别为 0.5%和 0.4%。单一制冷剂中目标化合物浓度接近 100%,混合制冷剂中单一目标化合物亦大于 10%,方法检出限满足检测要求。

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 1.0%~13%;实验室间相对标准偏差为 3.4%~20%;重复性限为 1.5%~13%;再现性限为 2.7%~28%。

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 95.2%~104%。

7 标准实施建议

目前,我国尚未发布关于制冷剂中氯氟烃、氢氯氟烃类物质测定的标准方法。本标准规定的顶空/气相色谱-质谱法,适用于液态制冷剂中三氯一氟甲烷(CFC-11)和 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(HCFC-123)的检测,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受控物质 CFC-11 和 HCFC-123 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](https://www.esrl.noaa.gov/csl/assessments/ozone/2018/downloads/2018%20Ozone%20Assessment.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] 美国材料实验协会. 挤出型聚苯乙烯泡沫塑料中残留发泡剂的标准测定方法: ASTM D7132-2014 [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] 环境保护部. 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法: HJ 639-2012. [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [60]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：液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空
/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、试剂及溶剂情况见表 1-1~表 1-4。

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	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	

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	PE Turbomatrix40	良好
	气相色谱-质谱仪	PerkinElmer Clarus680/Clarus SQ 8T	良好
浙江省生态环境监测中心	顶空	PAL RTC	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	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
CFC-11 工业纯品	浙江衢化氟化学有限公司	纯度 99.9%	河北省生态环境监测中心
HCFC-123 工业纯品	浙江蓝天环保高科技股份有限公司	纯度 99.9%	
溴氯甲烷标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	20000 µg/ml, 甲醇	
CFC-11 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	2000 µg/ml, 甲醇	
HCFC-123 标准溶液	AccuStandard	200 µg/ml, 甲醇	
CFC-11 工业纯品	浙江衢化氟化学有限公司	纯度 99.9%	河南省生态环境监测中心
HCFC-123 工业纯品	浙江蓝天环保高科技股份有限公司	纯度 99.9%	
溴氯甲烷标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	20000 µg/ml, 甲醇	
CFC-11 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	2000 µg/ml, 甲醇	
HCFC-123 标准溶液	AccuStandard	200 µg/ml, 甲醇	
CFC-11 工业纯品	浙江衢化氟化学有限公司	纯度 99.9%	山东省生态环境监测中心
HCFC-123 工业纯品	浙江蓝天环保高科技股份有限公司	纯度 99.9%	
溴氯甲烷标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	20000 µg/ml, 甲醇	
CFC-11 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	2000 µg/ml, 甲醇	
HCFC-123 标准溶液	AccuStandard	200 µg/ml, 甲醇	
CFC-11 工业纯品	浙江衢化氟化学有限公司	纯度 99.9%	浙江省生态环境监测中心
HCFC-123 工业纯品	浙江蓝天环保高科技股份有限公司	纯度 99.9%	
溴氯甲烷标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	20000 µg/ml, 甲醇	
CFC-11 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	2000 µg/ml, 甲醇	
HCFC-123 标准溶液	AccuStandard	200 µg/ml, 甲醇	
CFC-11 工业纯品	浙江衢化氟化学有限公司	纯度 99.9%	重庆市生态环境监测中心
HCFC-123 工业纯品	浙江蓝天环保高科技股份有限公司	纯度 99.9%	
溴氯甲烷标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	20000 µg/ml, 甲醇	
CFC-11 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	2000 µg/ml, 甲醇	
HCFC-123 标准溶液	AccuStandard	200 µg/ml, 甲醇	
CFC-11 工业纯品	浙江衢化氟化学有限公司	纯度 99.9%	广东省环境监测中心
HCFC-123 工业纯品	浙江蓝天环保高科技股份有限公司	纯度 99.9%	
溴氯甲烷标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	20000 µg/ml, 甲醇	
CFC-11 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	2000 µg/ml, 甲醇	
HCFC-123 标准溶液	AccuStandard	200 µg/ml, 甲醇	

表 1-4 使用的试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家	纯度	备注	验证单位
甲醇	韩国德山药品工业(株)	99.8%	农残级	河北省生态环境监测中心
甲醇	CNW	色谱纯	/	河南省生态环境监测中心
甲醇	Fishier Chemical	99.9%	/	山东省生态环境监测中心
甲醇	Fisher Chemical	色谱纯	/	浙江省生态环境监测中心
甲醇	DUKSAN PURE CHEMICALS	色谱纯	/	重庆市生态环境监测中心
甲醇	Fisher Chemical	HPLC 级	/	广东省环境监测中心

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 1-5~表 1-6。各验证实验室验证结果表明,当取样量为 0.5 g 时,样品中 CFC-11 和 HCFC-123 的含量大于 0.5%和 0.4% 时,采用本方法,可以检出目标化合物。

表 1-5 方法检出限、测定下限数据汇总表 (CFC-11)

目标化合物	实验室	测定结果 (%)							平均值 (%)	标准偏差 (%)	方法检出限 (%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次			
CFC-11	1 河北	0.9	0.7	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	0.7	0.11	0.4
	2 河南	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	0.05	0.2
	3 山东	1.0	1.0	0.9	1.2	1.2	0.9	1.0	1.0	0.13	0.5
	4 浙江	1.0	1.0	0.9	0.9	0.7	0.8	0.7	0.9	0.13	0.5
	5 重庆	1.1	1.0	1.0	0.9	1.0	1.1	1.1	1.0	0.07	0.3
	6 广东	1.0	0.8	0.9	1.0	1.0	0.8	1.1	0.9	0.11	0.4

表 1-6 方法检出限、测定下限数据汇总表 (HCFC-123)

目标化合物	实验室	测定结果 (%)							平均值 (%)	标准偏差 (%)	方法检出限 (%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次			
HCFC-123	1 河北	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.8	0.7	0.7	0.07	0.3
	2 河南	0.9	1.0	0.9	1.1	0.9	1.0	1.0	1.0	0.08	0.3
	3 山东	1.1	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	0.08	0.3
	4 浙江	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	0.9	1.1	0.11	0.4
	5 重庆	1.2	1.2	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	0.10	0.4
	6 广东	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	1.0	0.9	0.9	0.06	0.2

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。选用制冷剂 1#、制冷剂 2#和制冷剂 3# 3 个实际样品。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 1-7~表 1-9。

表 1-7 精密度测试结果汇总表（制冷剂 1#）

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			
CFC-11	1 河北	9.6	11.8	11.5	11.1	10.4	10.5	10.8	0.8	7.4
	2 河南	9.9	11.1	9.4	10.6	11.7	11.1	10.6	0.9	8.5
	3 山东	10.4	9.7	9.5	12.1	13.0	11.8	11.1	1.4	13
	4 浙江	10.4	10.8	11.4	9.5	10.9	10.1	10.5	0.7	6.7
	5 重庆	11.8	12.2	11.2	11.9	10.9	11.6	11.6	0.5	4.3
	6 广东	9.6	10.0	9.9	9.4	10.1	9.8	9.8	0.3	3.1
HCFC-123	1 河北	75.7	77.4	82.6	91.7	81.1	80.5	81.5	5.6	6.9
	2 河南	73.2	83.8	75.9	82.9	89.8	88.1	82.3	6.6	8.0
	3 山东	99.8	105	102	103	105	107	104	2.5	2.4
	4 浙江	85.8	85.0	87.3	85.4	87.0	86.0	86.1	0.9	1.0
	5 重庆	73.3	80.2	82.4	81.5	87.9	87.7	82.2	5.4	6.6
	6 广东	89.5	85.5	88.6	80.8	87.9	87.9	86.7	3.2	3.7

表 1-8 精密度测试结果汇总表（制冷剂 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			
CFC-11	1 河北	48.0	52.2	47.0	45.8	43.9	47.4	47.4	2.8	5.9
	2 河南	42.5	45.5	50.4	42.8	43.9	42.5	44.6	3.1	7.0
	3 山东	51.4	49.9	54.4	54.9	56.8	60.5	54.7	3.8	6.9
	4 浙江	49.8	51.5	50.6	49.6	51.6	50.4	50.6	0.8	1.6
	5 重庆	49.0	51.4	49.9	47.6	50.2	50.2	49.7	1.3	2.6
	6 广东	51.4	48.5	50.4	54.2	51.6	44.2	50.1	3.4	6.8
HCFC-123	1 河北	51.2	53.3	50.4	48.6	47.4	50.3	50.2	2.1	4.2
	2 河南	41.1	45.2	50.9	44.1	46.5	44.0	45.3	3.3	7.3
	3 山东	42.4	43.1	45.0	49.3	49.9	54.8	47.4	4.8	10
	4 浙江	47.4	49.2	47.5	48.0	49.4	48.4	48.3	0.8	1.7
	5 重庆	48.2	48.4	48.4	44.9	51.9	49.8	48.6	2.3	4.7
	6 广东	50.9	47.8	48.6	50.9	51.0	41.7	48.5	3.6	7.4

表 1-9 精密度测试结果汇总表（制冷剂 3#）

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			
CFC-11	1 河北	81.0	83.0	75.9	81.1	82.5	79.0	80.4	2.6	3.2
	2 河南	72.2	75.2	69.7	74.4	72.5	73.9	73.0	2.0	2.7
	3 山东	88.8	94.0	101	113	95.8	98.0	98.5	8.4	8.5
	4 浙江	90.7	91.4	87.7	87.0	89.6	85.3	88.6	2.3	2.6
	5 重庆	95.0	90.0	87.7	90.3	89.0	79.5	88.6	5.1	5.8
	6 广东	76.5	75.5	77.6	79.3	74.2	87.5	78.4	4.8	6.1
HCFC-123	1 河北	12.7	13.5	12.5	13.3	13.2	12.4	12.9	0.5	3.9
	2 河南	8.0	8.8	8.0	8.6	8.6	9.1	8.5	0.4	4.7
	3 山东	6.5	7.2	8.1	8.8	7.4	7.3	7.6	0.8	10
	4 浙江	10.3	10.7	10.7	10.5	10.5	10.5	10.5	0.2	1.9
	5 重庆	9.7	9.8	9.2	9.3	9.5	8.5	9.3	0.5	5.4
	6 广东	8.5	8.6	8.7	8.4	7.9	9.7	8.6	0.6	7.0

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。选用制冷剂 1#、制冷剂 2#和制冷剂 3# 3 个实际样品。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 1-10~表 1-15。

表 1-10 准确度测试结果汇总表（制冷剂 1#）

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)						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				
CFC-11	1 河北	加标测定值	17.5	15.2	18.8	17.1	19.2	20.4	18.0	11.5	81.3
		理论加标值	8.0						-		
	2 河南	加标测定值	17.6	16.4	16.9	16.8	14.4	16.9	16.5	8.0	106
		理论加标值	8.0						-		
	3 山东	加标测定值	18.4	19.4	21.2	22.5	21.0	24.8	21.2	11.1	123
		理论加标值	8.0						-		
	4 浙江	加标测定值	18.3	18.2	17.4	17.2	17.7	17.5	17.7	10.5	90.0
		理论加标值	8.0						-		
	5 重庆	加标测定值	21.5	20.3	18.4	18.0	19.7	18.2	19.4	11.9	93.8
		理论加标值	8.0						-		
	6 广东	加标测定值	15.3	15.0	15.0	15.0	12.7	14.9	14.7	6.2	106
		理论加标值	8.0						-		

表 1-11 准确度测试结果汇总表（制冷剂 1#）

目标化合物	实验室		平行测定结果（%）						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			
HCFC-123	1 河北	加标测定值	161	168	168	120	167	181	161	88.5	90.4
		理论加标值	80.0						-		
	2 河南	加标测定值	148	140	149	151	125	155	148	66.9	96.2
		理论加标值	80.9						-		
	3 山东	加标测定值	181	193	194	196	191	184	181	104	103
		理论加标值	83.5						-		
	4 浙江	加标测定值	165	170	171	164	168	171	165	86.1	103
		理论加标值	80.0						-		
	5 重庆	加标测定值	179	168	154	148	156	146	179	67.0	114
		理论加标值	80.4						-		
	6 广东	加标测定值	130	146	132	121	147	148	130	52.6	105
		理论加标值	80.5						-		

表 1-12 准确度测试结果汇总表（制冷剂 2#）

目标化合物	实验室		平行测定结果（%）						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			
CFC-11	1 河北	加标测定值	88.8	89.4	90.1	91.2	95.1	89.9	90.8	46.4	111
		理论加标值	40.0						-		
	2 河南	加标测定值	88.3	79.0	78.5	72.0	86.2	70.5	79.1	37.8	103
		理论加标值	40.0						-		
	3 山东	加标测定值	106	98.4	108	107	100	108	105	54.6	122
		理论加标值	41.0						-		
	4 浙江	加标测定值	90.1	89.9	89.6	89.2	87.8	84.6	88.5	50.6	94.8
		理论加标值	40.0						-		
	5 重庆	加标测定值	84.0	85.3	89.8	78.5	90.9	82.8	85.2	45.5	98.8
		理论加标值	40.2						-		
	6 广东	加标测定值	78.3	81.3	84.7	76.0	72.7	80.4	78.9	40.2	96.5
		理论加标值	40.1						-		

表 1-13 准确度测试结果汇总表（制冷剂 2#）

目标化合物	实验室		平行测定结果（%）						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			
HCFC-12 3	1 河北	加标测定值	89.8	90.5	91.4	91.8	96.4	91.0	91.8	47.9	110
		理论加标值	40.0						-		
	2 河南	加标测定值	85.6	76.3	78.0	73.1	86.5	73.0	78.8	40.5	94.8
		理论加标值	40.4						-		
	3 山东	加标测定值	96.1	87.9	99.5	102	97.8	98.1	96.8	47.4	118
		理论加标值	41.8						-		
	4 浙江	加标测定值	88.4	89.0	85.8	87.8	88.9	85.4	87.6	48.3	98.3
		理论加标值	40.0						-		
	5 重庆	加标测定值	74.7	78.3	83.7	73.9	85.8	81.0	79.6	40.4	97.0
		理论加标值	40.4						-		
	6 广东	加标测定值	78.9	79.4	81.8	75.7	73.9	86.8	79.4	40.7	96.3
		理论加标值	40.2						-		

表 1-14 准确度测试结果汇总表（制冷剂 3#）

目标化合物	实验室		平行测定结果（%）						平均值（%）	本底值（%）	加标回收率（%）
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
CFC-1 1	1 河北	加标测定值	136	151	171	154	149	157	153	84.2	86.1
		理论加标值	80.0						-		
	2 河南	加标测定值	144	153	145	157	149	143	148	65.0	104
		理论加标值	80.0						-		
	3 山东	加标测定值	208	184	189	181	192	191	191	98.5	113
		理论加标值	81.9						-		
	4 浙江	加标测定值	169	170	169	167	167	168	168	88.6	99.8
		理论加标值	80.0						-		
	5 重庆	加标测定值	175	148	168	210	186	212	183	95.0	110
		理论加标值	80.4						-		
	6 广东	加标测定值	147	154	150	154	151	150	151	81.6	86.6
		理论加标值	80.1						-		

表 1-15 准确度测试结果汇总表（制冷剂 3#）

目标化合物	实验室		平行测定结果（%）						平均值（%）	本底值（%）	加标回收率（%）
			1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
HCFC-123	1 河北	加标测定值	15.6	16.5	18.5	16.3	16.3	17.2	16.7	9.9	85.0
		理论加标值	8.0						-		
	2 河南	加标测定值	14.8	15.4	14.4	16.4	15.7	15.5	15.4	8.1	90.1
		理论加标值	8.1						-		
	3 山东	加标测定值	15.1	13.9	15.0	14.2	14.0	13.8	14.3	7.5	81.0
		理论加标值	8.4						-		
	4 浙江	加标测定值	18.2	18.5	18.4	18.3	18.2	18.5	18.4	10.5	98.8
		理论加标值	8.0						-		
	5 重庆	加标测定值	17.0	15.5	16.9	20.7	18.3	20.9	18.2	9.7	105
		理论加标值	8.1						-		
	6 广东	加标测定值	16.6	16.4	17.4	16.8	16.6	17.6	16.9	8.0	111
		理论加标值	8.0						-		

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。取测定结果的最大值，作为本标准的方法检出限。当取样量为 0.5 g 时，顶空瓶中 CFC-11 和 HCFC-123 含量分别为 0.5% 和 0.4% 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		实验室测定值（%）						最大值（%）
		1 河北	2 河南	3 山东	4 浙江	5 重庆	6 广东	
CFC-11	方法检出限	0.4	0.2	0.5	0.5	0.3	0.4	0.5
HCFC-123	方法检出限	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.2	0.4

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 2-3。

表 2-2 精密度测试数据汇总表 (CFC-11)

实验室号	制冷剂 1#			制冷剂 2#			制冷剂 3#		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	10.8	0.8	7.4	47.4	2.8	5.9	80.4	2.6	3.2
2 河南	10.6	0.9	8.5	44.6	3.1	7.0	73.0	2.0	2.7
3 山东	11.1	1.4	13	54.7	3.8	6.9	98.5	8.4	8.5
4 浙江	10.5	0.7	6.7	50.6	0.8	1.6	88.6	2.3	2.6
5 重庆	11.6	0.5	4.3	49.7	1.3	2.6	88.6	5.1	5.8
6 广东	9.8	0.3	3.1	50.1	3.4	6.8	78.4	4.8	6.1
\bar{x} (%)	10.7			49.5			84.6		
S' (%)	0.6			3.4			9.1		
RSD' (%)	5.6			6.8			11		
重复性限 r (%)	2.4			7.7			13		
再现性限 R (%)	2.7			12			28		

表 2-3 精密度测试数据汇总表 (HCFC-123)

实验室号	制冷剂 1#			制冷剂 2#			制冷剂 3#		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
1 河北	81.5	5.6	6.9	50.2	2.1	4.2	12.9	0.5	3.9
2 河南	82.3	6.6	8.0	45.3	3.3	7.3	8.5	0.4	4.7
3 山东	104	2.5	2.4	47.4	4.8	10	7.6	0.8	10
4 浙江	86.1	0.9	1.0	48.3	0.8	1.7	10.5	0.2	1.9
5 重庆	82.2	5.4	6.6	48.6	2.3	4.7	9.3	0.5	5.4
6 广东	86.7	3.2	3.7	48.5	3.6	7.4	8.6	0.6	7.0
\bar{x} (%)	87.1			48.1			9.6		
S' (%)	8.4			1.6			1.9		
RSD' (%)	9.6			3.4			20		
重复性限 r (%)	13			8.6			1.5		
再现性限 R (%)	26			9.1			5.5		

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 1.0%~13%；实验室间相对标准偏差为 3.4%~20%；重复性限为 1.5%~13%；再现性限为 2.7%~28%。

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 2-4。

表 2-4 准确度测试数据汇总表（加标回收率%）

实验室编号	制冷剂 1#		制冷剂 2#		制冷剂 3#	
	CFC-11	HCFC-123	CFC-11	HCFC-123	CFC-11	HCFC-123
1 河北	81.3	90.4	111	110	86.1	85.0
2 河南	106	96.2	103	94.8	104	90.1
3 山东	123	103	122	118	113	81.0
4 浙江	90.0	103	94.8	98.3	99.8	98.8
5 重庆	93.8	114	98.8	97.0	110	105
6 广东	106	105	96.5	96.3	86.6	111
加标回收率均值	100	102	104	102	99.9	95.2
加标回收率标准偏差	15	8.0	10	9.4	12	12

结论：6 个实验室分别对含目标化合物含量不同的 3 个实际样品进行了加标回收测定，加标回收率均值为 95.2%~104%。CFC-11 和 HCFC-123 的加标回收率最终值：制冷剂 1#为 100%±30%和 102%±16%；制冷剂 2#为 104%±20%和 102%±19%；制冷剂 3#为 99.9%±24%和 95.2%±24%。

3 方法验证结论

（1）方法检出限及测定下限

取 6 个验证实验室测定结果的最大值，作为本标准的方法检出限。

当取样量为 0.5 g 时，CFC-11 和 HCFC-123 的方法检出限分别为 0.5%和 0.4%，对应的测定下限分别为 2.0%和 1.6%。

（2）方法精密度

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

方法精密度具体测试结果见表 3-1。

表 3-1 方法精密度（实际样品）

目标化合物	测定均值 (%)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (%)	再现性限 R (%)
CFC-11	10.7	3.1~13	5.6	2.4	2.7
	49.5	1.6~7.0	6.8	7.7	12
	84.6	2.6~8.5	11	13	28
HCFC-123	87.1	1.0~8.0	9.6	13	26

目标化合物	测定均值 (%)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (%)	再现性限 R (%)
	48.1	1.7~10	3.4	8.6	9.1
	9.6	1.9~10	20	1.5	5.5

(3) 方法准确度

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

方法准确度具体测试结果见表3-2。

表3-2 方法准确度（实际样品加标）

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