

附件 7

《工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC
的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》
编制说明

《工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC
的测定 气相色谱-质谱法》
标准编制组

二〇二〇年十一月

项目名称：工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：2020-L-82

项目承担单位：中国环境监测总站、中国环境科学研究院

编制组主要成员：陈 焯、谭 丽、刘 方、袁 懋、李明珠、刘进斌、张静星、刘丽颖、马莉娟、朱晓平

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境监测司生态处项目负责人：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	标准制订的必要性分析.....	2
2.1	目标物的基本性质.....	2
2.2	目标物的环境危害.....	3
2.3	我国 ODS 的淘汰和消费情况.....	3
2.4	ODS 清洗剂.....	4
2.5	相关环保标准和环保工作的需要.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	7
3.1	主要国家、地区及国际组织的相关分析方法.....	7
3.2	国内相关分析方法.....	7
3.3	与本标准的关系.....	8
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	9
4.1	标准制订的基本原则.....	9
4.2	标准制订的技术路线.....	9
5	方法研究报告.....	10
5.1	方法研究的目标.....	10
5.2	方法原理.....	11
5.3	试剂和材料.....	11
5.4	仪器和设备.....	11
5.5	样品采集和保存.....	11
5.6	分析步骤.....	12
5.7	结果计算与表示.....	25
5.8	方法检出限.....	27
5.9	精密度试验.....	27
5.10	准确度试验.....	29
5.11	质量保证和质量控制.....	31
6	方法验证.....	33
6.1	方法验证方案.....	33
6.2	方法验证过程.....	34
6.3	方法验证结论.....	34
7	与开题报告的差异说明.....	34
8	标准实施建议.....	34
9	参考文献.....	36
附一	方法验证报告.....	38

《工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 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），要求由中国环境监测总站（以下简称“总站”）负责牵头制订工业产品中氯氟烃、氢氯氟烃等消耗臭氧层物质（ODS）检测的标准分析方法。针对组合聚醚及硬质聚氨酯泡沫，总站于 2019 年制定了 2 项标准分析方法，分别是《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）。根据履约监管的实际需求，2020 年总站继续开展 ODS 类清洗剂组成分析的方法研究及标准制定工作。

2020 年 10 月，生态环境部生态环境监测司公布了《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《工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的测定 气相色谱-质谱法》标准制订计划，项目统一编号为 2020-L-82，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

确定监测方法标准制订任务后，总站立即成立了标准编制组（以下简称“编制组”），由具有气相色谱和气相色谱-质谱分析经验，多年从事监测分析工作的技术人员组成。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

编制组检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对现有分析方法和监测工作需求进行调研，并初步确定了拟采用的工作方案和技术路线。

1.2.3 确定标准制订的技术路线

结合资料调研情况、工业产品中消耗臭氧层物质的检测现状、实验方法可行性及当前管理需求等情况，确定采用气相色谱-质谱法测定工业清洗行业中受控 ODS 的相关技术指标及路线。

1.2.4 开展实验研究，组织方法验证

2020 年 3 月~7 月，按照技术路线，编制组开展了标准方法研究工作，依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）^[1]中的相关规定，给出了检出限、测定下限、

实验室内的精密度、准确度等方法性能指标。同时编制了方法验证方案，组织河北省生态环境监测中心、河南省生态环境监测中心、山东省生态环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心和广东省环境监测中心等 6 家单位进行了方法验证工作。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2020 年 8 月，编制组进行试验结果及验证数据的汇总和整理，完成《工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的测定 气相色谱-质谱法》征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）的编写工作。

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）编制说明中细化环境管理的要求；（2）测定结果以质量分数（%）表示；（3）删除关于基体加标的质量保证和质量控制要求；（4）按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（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 标准制订的必要性分析

2.1 目标物的基本性质

20 世纪 30 年代后，人工合成出多种卤代烷。由于具有化学惰性和热稳定性、不燃性、沸点低及气液相易于转变，与碳氢类油脂相互混溶，表面张力低，粘度低等几乎完美的物理化学特性和低毒性，因此被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，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（Ozone-Depleting Substances, ODS）。为保护臭氧层，联合国于 1987 年组织签订了《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》），我国于 1991 年正式加入该议定书。

ODS 包括的种类很多，常见的如氯氟烃（CFCs）、氢氯氟烃（HCFCs）、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、1,1,1-三氯乙烷即甲基氯仿（TCA）、甲基溴（MBr）等。

其中，CFCs 为氯、氟取代甲、乙或丙烷上的所有氢原子形成的全氯氟烷的总称，又称氯氟化碳。其性质稳定、寿命长、不可燃、无毒性、极易挥发^[2,3]，主要用于制冷剂、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。

CTC 是甲烷上的所有氢原子被氯取代形成，易挥发、不易燃，曾广泛用作生产 CFCs 的原料、加工助剂、清洗剂和试剂等。因 CTC 对臭氧的破坏力很强，我国已于 2010 全面禁止其生产和使用。

3 个氯取代乙烷上的氢原子形成 TCA，由于氯原子取代位置不同而存在同分异构体。TCA 是一种不易爆、不易燃的无色液体，具有高效溶解油脂能力，主要用途为清洗剂和溶剂等。

清洗剂用途的受控 ODS 主要涉及 1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 (CFC-113)、1,1,1-三氯乙烷 (TCA) 和四氯化碳 (CTC) 等，其中 CFC-113、TCA、CTC 已于 2010 年全面禁止生产和使用，HCFC-141b 将于 2030 年实现除维修和特殊用途以外的完全淘汰^[4]。

2.2 目标物的环境危害

臭氧集中于大气的平流层（距地球表面 10 km~50 km），其中距地表 15 km~30 km 的位置臭氧浓度最高，被称为臭氧层。平流层臭氧可以吸收太阳光中的大部分紫外线，使人和其他生物免遭紫外线的伤害。

人类大量使用的 CFCs、HCFCs 等化学物质（如制冷剂、发泡剂、清洗剂等）在大气对流层中不易分解，当其进入平流层后受到强烈紫外线照射，分解产生氯游离基并与臭氧发生化学反应，1 个氯原子可以破坏数千个臭氧分子。随着时间的推移，臭氧层原有的动态平衡被打破，平流层的臭氧量急剧减少，臭氧层越来越薄甚至形成臭氧空洞，使更多的紫外线进入地球表面生物圈。

紫外线分为 3 个波段，100 nm~295 nm 的 UVC 对生物危害最大，但是渗透力较差，被臭氧层全部吸收；295 nm~320 nm 的 UVB 对生物有一定危害，大部分被臭氧层吸收；320 nm~400 nm 的 UVA 对生物基本无害，穿透力最强因而全部通过臭氧层。UVC 直接照射人体眼睛、裸露皮肤会造成伤害，短期照射可灼伤眼睛及皮肤，长期高强度照射会造成皮肤红肿、炎症，甚至是皮肤癌。UVB 影响人体免疫功能，使包括艾滋病毒在内的多种病毒活力增强；破坏植物光合作用，使农业减产；破坏浮游生物的染色体和色素，影响水生食物链等。此外，UVC 和 UVB 还伤害脱氧核糖核酸 DNA，据报道，臭氧层减少 10%，皮肤癌发病率将增加 26%，白内障患者将增加 160 万~175 万人^[2]。

消耗臭氧潜能值（Ozone Depletion Potential, ODP）用来衡量某种物质对臭氧破坏的潜在影响程度，规定以 CFC-11 的臭氧破坏影响作为基准，即 CFC-11 的 ODP 值为 1，其他物质的 ODP 值是相对于 CFC-11 的比较值。ODP 值越大，表明该物质对臭氧破坏的潜在影响越大。根据 ODP 值，本标准研究涉及的目标物对臭氧的潜在破坏影响从大到小依次是 CTC、CFC-113、TCA 和 HCFC-141b。

2.3 我国 ODS 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 6 类 94 种^[5]，这 6 类物质是氯氟烃（CFCs）、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、1,1,1-三氯乙烷（TCA）、氢氯氟烃（HCFCs）和甲基溴（MBr）。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，即将开展氢氟烃（HFCs）的

削减。

由于具有化学惰性和热稳定性、不燃性、低毒性、沸点低及气液相易于转变，与碳氢类油脂相互混溶，表面张力和粘度低等特性，ODS 的应用范围非常广泛，涉及航空航天、机械电子、医药卫生、石油及日用化工、建筑家具、食品加工、商业服务等许多行业。主要用作制冷剂、塑料发泡剂、喷射剂、清洁剂等。

受控 ODS 的用途主要为发泡剂、制冷剂、清洗剂、灭火剂和气雾推进剂等，涉及的消费行业主要有泡沫塑料、室内空调、工商业制冷和溶剂清洗等。

清洗行业是涉及多个领域和产品的特殊行业，其应用领域包括电子、航空、航天、机械、医疗器械、精密仪器等行业，曾经广泛使用的清洗剂 CFC-113、TCA 和 CTC，均属于 ODS 受控物质已被禁用和淘汰。由于相似的物理化学性质和较低的价格，HCFC-141b 被作为上述清洗剂的主要过渡性替代品使用。

2.4 ODS 清洗剂

2.4.1 种类及优缺点

传统清洗工艺使用的清洗剂是 ODS 清洗剂。常见的 ODS 清洗剂主要包括氯氟烃（CFC-11、CFC-12、CFC-13、CFC-112、CFC-113、CFC-114、CFC-115）；氢氯氟烃（HCFC-22、HCFC-123、HCFC-124、HCFC-134a、HCFC-152a、HCFC-141b、HCFC-142b）；哈龙（氟氯溴化碳，如哈龙-1211、哈龙-1301、哈龙-2402）；四氯化碳；三氯乙烷（1,1,1-三氯乙烷简称 TCA）和溴代正丙烷。其中，我国使用量最大的 ODS 清洗剂是 1,1,1-三氯乙烷（TCA），其次是 CFC-113，然后是 CTC。

ODS 清洗剂具有很多优异的性能：（1）除油性：为强极性溶剂，对油脂、油污清洗和溶解能力强，清洗效果好；（2）安全性：为含卤素的溶剂，无闪点、不易燃烧和爆炸，为安全型溶剂；（3）毒性：大多数 ODS 清洗剂无毒，对人体安全；（4）快干性：沸点低、易挥发，洗后的部件干燥速度快；（5）可回收性：沸点低、易蒸馏再生，也易于实现蒸汽清洗。

同时，ODS 清洗剂也存在一定的缺点和危害：（1）毒性：虽然毒性较小，但在高浓度的蒸汽环境中，有很强刺激性易对人体健康造成危害。（2）腐蚀性：氯原子（如 TCA）在一定条件下分解产生盐酸，会腐蚀金属工件、溶解或溶胀塑料橡胶件等。（3）蒸发损失大：沸点低、易挥发，在运输、储存和使用过程中约有 30%~40%的蒸发损失。（4）破坏臭氧层：不能自然降解，排放后对环境有较严重的污染。尤其是上升并滞留在大气平流层中，与臭氧分子发生链反应，消耗臭氧层中的臭氧并破坏臭氧层。

虽然 ODS 清洗剂具有油污油脂溶垢能力强、清洗效果好、价格低，易挥发、无闪点、不易燃烧爆炸，对人体毒性小等优异的特性，但是由于对臭氧层的破坏作用，将在规定期限内逐步削减其消费量，并最终全面禁止使用^[6]。

2.4.2 应用领域

金属零部件、光学玻璃镜片、液晶面板、印刷线路板、程控交换机、半导体、集成电路、制冷设备、医疗器械、纺织品等产品，在生产工序间、成品产出前、投入使用中的不同工序阶段都要进行表面清洗。这类清洗涉及面广、清洗质量要求高、清洗剂用量大、清洗工艺严、

清洗设备个性化强，不同于通常意义的石油、化工、电力设备化学清洗的特殊清洗。

ODS 清洗剂应用的行业主要涉及电子工业、化工行业、机械加工业、医疗器械、光学仪器仪表制造业等。其中，电子清洗、金属清洗和精密清洗是 ODS 清洗剂的主要应用领域。

电子清洗是电子产品在生产、使用等过程中必须进行的重要工序之一，也是 ODS 清洗较大的市场之一，涉及印刷线路板、真空元器件、程控交换机、半导体、集成电路、精密机电、电子仪器仪表等。电子行业需要清洗物品的主要污染物为颗粒性残留物，包括粉尘和污物；非极性残留污染物包括油脂、蜡和树脂残留物；极性残留污染物包括卤化物、酸和盐等。

金属清洗是涉及各个行业的普遍性清洗工艺，诸如机器机电零部件制造、制冷设备制造、医疗器械加工等。金属加工业是金属清洗最为集中的行业，需要清洗物品的污染物主要涉及颗粒性残留物、各类油脂、热粘附物、抛光膏残留物、指纹、涂料、粘污剂、油墨等。

精密清洗主要是对液晶显示器面板、硅晶片、显像管以及一些精密仪器、光学镜片等产品的清洗，对清洗的洁净度一般要求较高。精密清洗需要清洗物品的污染物主要涉及：灰尘、指纹、头皮、毛发及化妆品等人体污染物；衣着、纸制品、薄纱、掉落的纤维毛；换气装置性能欠佳或维护不良造成作业空间污染；金属粉末、玻璃及橡胶等的磨损粉末，光刻胶等油污、溶剂蒸汽等^[6]。

2.4.3 淘汰计划

《中国清洗行业 ODS 整体淘汰计划》（简称《清洗行业计划》）于 2000 年 3 月得到了多边基金执委会的批准。在这之前，清洗行业淘汰项目的执行模式为单个项目，虽然其对清洗行业 CFC-113 等的淘汰发挥了很重要的作用，但整个行业的 ODS 淘汰缺乏整体目标和规划，ODS 消费量未得到有效控制。《清洗行业计划》标志着我国清洗行业的 ODS 淘汰活动进入了一个新的重要阶段。

《清洗行业计划》涉及的企业分布在电子、邮电、航空、航天、轻工、纺织、机械、医疗器械、汽车、精密仪器等众多领域，主要的 ODS 溶剂包括四氯化碳（CTC）、三氟三氯乙烷（CFC-113）和三氯乙烷（TCA）。主要的清洗对象包括 4 大类，即液晶等精密工业清洗、电子清洗、金属清洗和其他用途的清洗。

根据《清洗行业计划》目标，我国清洗行业 ODS 整体淘汰于 2000 年到 2010 年实施完成。通过采取生产和消费同步淘汰的策略，严格控制 ODS 清洗剂的生产和供应，我国分别于 2003 年 6 月 1 日、2006 年 1 月 1 日和 2010 年 1 月 1 日彻底淘汰了作为清洗剂使用的 CTC、CFC-113 和 TCA。实现了预期的淘汰目标，为保护臭氧层做出了巨大贡献。

2.4.4 替代技术及实际替代情况

2.4.4.1 主要替代技术

由于 ODS 清洗剂具有诸多优点，一般情况下很难找到物理化学性能、性价比、清洗效果、废物处理、人为习惯等综合因素完全相当的替代品。替代实际上是一种让步接受，是在一定程度上的差异性接受。替代工作是一个系统工程，包含替代品、替代工艺、清洗设备、安全措施及设备、干燥工艺及设备、回收工艺及设备等一系列工作。有机溶剂、水基清洗、半水基清洗、免清洗技术是常用的 ODS 清洗剂替代技术。

电子清洗行业中免清洗是最经济和最环保的替代技术。如果需要清洗，水溶性的清洗应用最广泛，污水处理也相对简单，大部分情况下成本低于 CFC-113。对于航天、核控制、重要军事装备等要求极高可靠性的线路板、厚膜电路、或对水敏感的元器件，清洗替代技术可考虑选用正溴丙烷（*n*-PB）、氢氟烃（HFC-4310）等清洗剂。

精密清洗领域水洗和半水洗应用广泛。有机清洗剂中应用最广泛的替代品是溴代正丙烷，在液晶显示器和电真空行业有效的替代了 CFC-113，效果良好，此外氢氟醚（HFEs）和氢氟烃（HFCs）的用途也很广泛。

金属清洗行业常用的替代技术分为免清洗技术、水基清洗技术、碳氢化合物替代清洗技术和非 ODS 有机溶剂替代清洗技术。

溶剂清洗中应用最广泛的是 HCFC-141b，被绝大部分医疗器械公司选作替代品，房屋涂料、表面润滑剂中使用的 TCA 也绝大部分被 HCFC-141b 所替代^[7]。

2.4.4.2 企业对替代技术的选择

有机溶剂、水基清洗、半水基清洗、免清洗技术是常用的 ODS 清洗剂替代技术。在淘汰 ODS 溶剂时，绝大多数企业选择了有机溶剂作为替代清洗剂。在有机溶剂的选择方面，由于 HCFC-141b 性质与 CFC-113 接近而被广泛用于替代 CFC-113，此外 HCFC-141b 也是 TCA 和 CTC 的重要替代品。CFC-113 和 TCA 替代中应用的有机溶剂还包括三氯乙烯、四氯乙烯溶剂，醇、酮、醚类溶剂、正溴丙烷溶剂等。

受限于技术水平和经济成本，HCFC-141b 仍是 CFC-113、TCA 和 CTC 应用最广泛的替代品，然而其对臭氧层仍然有破坏作用，只能作为过渡性替代品，现已面临二次淘汰的问题^[7]。

2.5 相关环保标准和环保工作的需要

2.5.1 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》。经过 5 次修正和 6 次调整后，目前《蒙特利尔议定书》中规定的受控物质包括 96 种 ODS 和 18 种氢氟烃化合物（HFCs），共计 114 种。其中，受控的 ODS 物质分为 6 大类，即全氯氟烃（CFCs）、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、甲基溴（MBr）、甲基氯仿（TCA）和含氢氯氟烃（HCFCs）。

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》^[4]。其中，受控物质分为 8 大类，分别为全氯氟烃（CFCs）、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、甲基氯仿（TCA）、含氢氯氟烃（HCFCs）、含氢溴氟烃（HBFCs）、溴氯甲烷（CH₂BrCl）和甲基溴（MBr）。

鉴于目前我国 ODS 消费的主要行业为工业生产，有必要针对生产中可能涉及的管控物质建立相应的标准分析方法，以便为 ODS 监督监管提供必需的技术支持。

CFCs、HCFCs、TCA、CTC 等均属于 ODS 受控物质，曾经或正在作为清洗剂用于溶剂清洗行业。我国清洗行业 ODS 淘汰计划明确要求：2004 年起除必要用途外，禁止消费 CTC 清洗剂；2006 年起除必要用途外，禁止生产、销售和消费 CFC-113 清洗剂；2010 年起除必

要用途外，禁止生产、销售和消费 TCA 清洗剂。因此，清洗剂样品中不应含有 CTC、CFC-113 和 TCA 三种已禁用的化合物。此外，对于过渡性替代品 HCFC-141b，目前实行配额管理，但也将于 2030 年实现除维修和特殊用途以外的完全淘汰。

2.5.2 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^[8]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)^[9-12]，制冷剂中 ODS 测定的标准方法正在制定和研究过程中。除发泡剂、制冷剂外，对于溶剂清洗行业中可能涉及的 ODS 受控物质的组成测定也同样需要相应的标准分析方法。

目前，尚未查询到针对工业清洗剂中 ODS 组成测定的国内外标准分析方法。因此，为有效服务 ODS 监督监管，亟需针对 ODS 清洗剂开展标准分析方法研究及制定工作。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织的相关分析方法

目前，尚未查询到有关 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 等 ODS 清洗剂测定的国外标准分析方法。

3.2 国内相关分析方法

清洗行业曾主要使用的 ODS 清洗剂涉及 CFC-113、TCA 和 CTC 以及过渡性替代品 HCFC-141b。尚未查询到针对 ODS 清洗剂组成测定的国内现行标准方法，国内标准仅针对工业用途 HCFC-141b 和 CTC 建立了纯度测定的气相色谱标准方法^[13-15]。

国内相关标准分析方法 (表 1) 主要涉及工业用原料、涂料、文具及化妆品等介质中氯代烃的测定。

表1 国内相关标准方法

基质类别	标准名称	相关化合物	前处理方法	仪器分析方法
原料	《工业用 1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)》(GB/T 18827-2002)	1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)	直接进样	气相色谱仪(FID)
	《工业用氯代甲烷类产品纯度的测定 气相色谱法》(GB/T 21541-2008)	二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂)、三氯甲烷 (CHCl ₃)、四氯化碳 (CTC)	直接进样	气相色谱仪(FID)
	《工业用四氯化碳》(GB/T	四氯化碳 (CTC)、三氯甲烷	直接进样	气相色谱仪(FID)

基质类别	标准名称	相关化合物	前处理方法	仪器分析方法
	4119-2008)	(CHCl ₃)、四氯乙烯 (C ₂ Cl ₄)		
涂料	《涂料中氯代烃的测定 气相色谱法》(GB/T 23992-2009)	二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂)、二氯乙烷 (C ₂ H ₄ Cl ₂)、三氯甲烷 (CHCl ₃)、三氯乙烷 (TCA)、四氯化碳 (CTC) 及其他氯代烃。	溶剂稀释	气相色谱仪 (ECD)
文具	《涂改类文具中氯代烃的测定 气相色谱法》(GB/T 32613-2016)	二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂)、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷 (C ₂ H ₄ Cl ₂)、三氯甲烷 (CHCl ₃)、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷 (TCA)、四氯化碳 (CTC)、三氯乙烯 (C ₂ HCl ₃) 以及其他类型的氯代烃。	溶剂稀释	气相色谱仪 (ECD)
化妆品	《化妆品中限用物质二氯甲烷和 1,1,1-三氯乙烷的测定 顶空气相色谱法》(GB/T 35953-2018)	二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂) 和 1,1,1-三氯乙烷 (TCA)。	顶空	气相色谱仪 (ECD)

工业用原料中氯代烃等相关化合物测定的标准方法^[13-15]有《工业用 1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)》(GB/T 18827-2002)、《工业用氯代甲烷类产品纯度的测定 气相色谱法》(GB/T 21541-2008) 和《工业用四氯化碳》(GB/T 4119-2008)。上述方法均采用气相色谱法 (FID) 直接进样的方式测定目标化合物的纯度。

涂料中氯代烃等化合物测定的标准方法^[16]为《涂料中氯代烃的测定 气相色谱法》(GB/T 23992-2009)。其中规定,一定量的样品经有机溶剂稀释后,注入气相色谱仪 (ECD) 进行分析,以测定其中 TCA 和 CTC 等氯代烃的含量。

文具中氯代烃等化合物测定的标准方法^[17]为《涂改类文具中氯代烃的测定 气相色谱法》(GB/T 32613-2016)。其中规定,称取一定量的样品经稀释定容后,取适量液体注入气相色谱仪 (ECD) 进行分析,以测定其中 TCA 和 CTC 等氯代烃的含量。

化妆品中相关氯代烃化合物测定的标准方法^[18]为《化妆品中限用物质二氯甲烷和 1,1,1-三氯乙烷的测定 顶空气相色谱法》(GB/T 35953-2018)。其中规定,一定量的样品用甲醇定容后,取一定体积的定容样品进行顶空前处理,经气相色谱法 (ECD) 分析测定其中二氯甲烷和三氯乙烷的含量。

3.3 与本标准的关系

目前,国内标准仅针对工业用途 HCFC-141b 和 CTC 建立了纯度测定的气相色谱标准方法^[13-15],尚未查询到针对 ODS 清洗剂组成测定的国内外现行标准方法。我国曾经主要使用的 1,1,1-三氯乙烷 (TCA)、CFC-113 和 CTC 等 ODS 清洗剂均已被淘汰和替代,HCFC-141b 是主要的过渡性替代产品。鉴于 CFC-113、HCFC-141b、TCA 和 CTC 均属于 ODS 受控物质,

有必要研究建立相应的组成测定方法。

在充分研究其他行业上述 ODS 受控物质相关标准分析方法的基础上，本标准方法针对清洗行业中曾经或正在使用的 TCA、CFC-113、CTC 和 HCFC-141b 等受控 ODS 类物质的组成测定，开展方法研究并建立相应的分析方法。

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

本标准依据《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》(GB/T 20001.4-2015)^[19]及《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010)^[1]的相关要求，以国内外文献调研为基础进行了编制。标准制订过程中依据以下基本原则开展工作：(1) 方法的检出限和适用范围可以满足工业清洗剂组成测定的需求；(2) 方法定性准确，满足相关特性指标要求；(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

我国氢氯氟烃等 ODS 的主要消费行业为泡沫塑料、制冷及溶剂行业。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。

由于泡沫塑料中 ODS 发泡剂的测定已有标准分析方法，制冷剂中 ODS 测定的标准方法正在制定和研究过程中。因此，本标准以溶剂清洗行业为研究对象，结合我国 2010 年发布的《中国受控消耗臭氧层物质清单》^[4]，以及曾经或正在使用的主要清洗剂种类，将 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 列为本标准方法的目标化合物，研究并建立相应的分析测试方法。

在文献调研和前期试验的基础上，确定样品前处理方法、仪器分析条件、方法性能指标及质量保证和质量控制要求等。具体的技术路线见图 1。

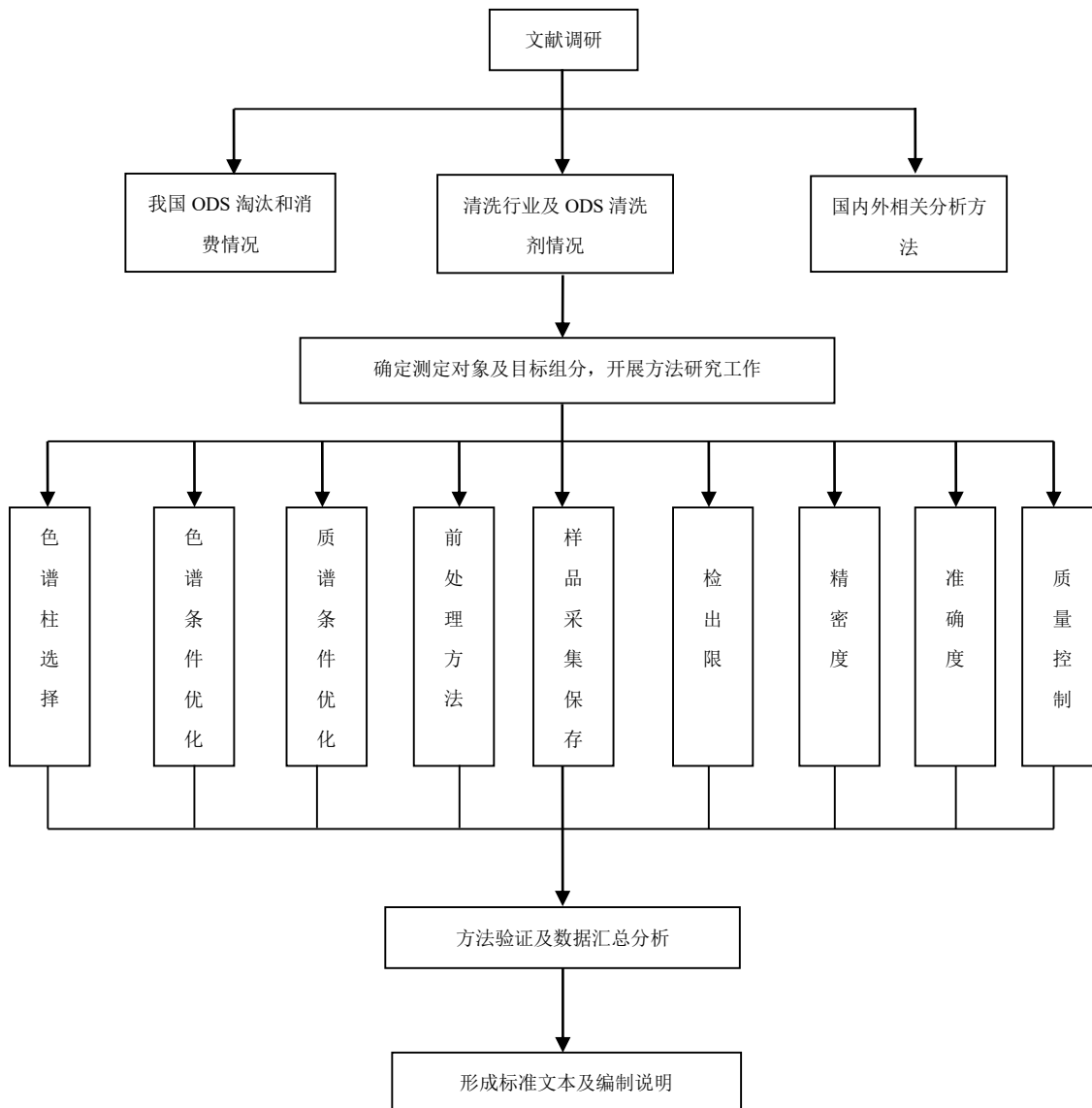


图1 技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的气相色谱-质谱法。

现行环境质量标准及排放标准中未涉及相关 ODS 清洗剂的浓度限值及排放要求。为服务于 ODS 受控物质的监督监管，本标准的测定对象为受控 ODS 清洗剂，具体为已淘汰和禁用的 CFC-113、TCA、CTC，以及作为过渡性替代品的 HCFC-141b。方法应能充分满足实际监测工作的需求，实现 ODS 清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的组成测定。

5.2 方法原理

样品稀释后经气相色谱分离，质谱检测器检测。通过与标准物质保留时间和质谱图相比较进行定性，内标法定量。

5.3 试剂和材料

本标准方法中使用到的试剂和材料如下。除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

5.3.1 甲醇 (CH₃OH)：液相色谱纯。

5.3.2 1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b) 标准溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) = 200 \text{ mg/L}$ ，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。

5.3.3 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 (CFC-113) 标准溶液： $\rho(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3) = 2000 \text{ mg/L}$ ，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。

5.3.4 1,1,1-三氯乙烷 (TCA) 标准溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{CCl}_3) = 1000 \text{ mg/L}$ ，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。

5.3.5 四氯化碳 (CTC) 标准溶液： $\rho(\text{CCl}_4) = 1000 \text{ mg/L}$ ，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。

5.3.6 一溴一氯甲烷内标标准溶液： $\rho(\text{CH}_2\text{BrCl}) = 2000 \text{ mg/L}$ ，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。

5.3.7 4-溴氟苯 (BFB) 溶液： $\rho = 25 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。

5.3.8 载气：高纯氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 仪器和设备

本方法中使用到的仪器和设备如下。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 气相色谱-质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，柱温箱可程序升温；质谱部分具 70 eV 电子轰击 (EI) 电离源，配 NIST 质谱图库，具有全扫描 (Scan)、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

5.4.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，60 m (柱长) \times 0.32 mm (内径) \times 1.50 μm (膜厚)。固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管色谱柱。

5.4.3 分析天平：实际分度值 0.0001 g。

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

5.4.5 采样勺：长手柄金属材质。

5.5 样品采集和保存

本方法中涉及的 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 均为工业清洗用溶剂。

鉴于被采样品为化工产品，应特别注意采样安全。样品采集须在被抽测单位及相关专业人员的配合和帮助下进行。采样人员应熟悉被采集样品的特性、安全操作知识和处理方法，

采样过程中严格遵守《工业用化学产品采样安全通则》（GB/T 3723）^[20]的各项安全规定

样品保存条件可通过考察物质的挥发性、稳定性、可燃性等特性进行确定。本方法中目标化合物：热稳定性和化学稳定性良好；无闪点、不易燃烧和爆炸，为安全型溶剂；无毒或低毒，对人体相对安全；沸点低、易挥发，在运输、储存和使用过程中蒸发损失较大。可见，目标化合物的性质较为稳定，主要影响样品采集和保存的特点为挥发性强。

《工业用 1,1-二氯-1-氟乙烷（HCFC-141b）》（GB/T 18827-2002）^[13]中规定“工业用 1,1-二氯-1-氟乙烷应贮存在阴凉、通风的地方，不得靠近热源，严禁日晒雨淋”。《工业用四氯化碳》（GB/T 4119-2008）^[15]中规定：“工业用四氯化碳产品应贮存在阴凉、通风、干燥的地方，不得靠近热源，避免暴晒雨淋”；上述标准均规定了保存条件，但未明确保存时间。此外，《液体化工产品采样通则》（GB/T 6680）^[21]中还规定：“对于易挥发物质，样品容器必须有预留空间，需密封，并定期检查是否泄漏”以及“对高纯物质应防止受潮和灰尘浸入”。上述相关标准均未对保存时间给出明确规定。考虑到工业清洗剂一般采用纯品物质且性质稳定，因此本标准重点关注采集和保存条件的要求，对保存时间不做要求。

综上所述，本标准方法的样品采集和保存规定如下：

每批号的样品随机抽取 1 个包装单位，每个包装单位采集 2 份样品，1 份用于实验室分析，1 份作为留样保存。使用采样勺采集样品，然后将勺中样品转移至采样瓶，样品瓶上部留有一定空间，拧紧瓶盖并定期检查密封性。样品在 4 °C 以下冷藏、避光、密封条件下运输和保存，防止受潮和灰尘浸入。

其他要求参照《化工产品采样总则》（GB/T 6678）^[22]和《液体化工产品采样通则》（GB/T 6680）^[21]的相关规定执行。

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器分析方法

5.6.1.1 色谱条件

（1）色谱柱

本方法的目标化合物涉及 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 共 4 种物质。选择毛细管色谱柱时，最重要的是选择合适的固定相。

基于气-液分配原理的毛细管色谱柱：根据目标化合物的极性及其沸点情况，初步选用弱极性和中等极性的毛细管色谱柱进行试验。其中，弱极性色谱柱选用 DB-1（固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷），中等极性色谱柱选用 DB-624（固定相为 6% 氰丙基苯基-94% 二甲基聚硅氧烷）。

基于气-固分配原理的毛细管色谱柱：固定相为多孔微粒，基于其吸附性能的不同实现溶质的分离，这类毛细管柱是分离室温下气态化合物的理想色谱柱。其中，GS-GasPro 柱尤其适用于轻烃的分离，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，同样采用 GS-GasPro 柱（60 m×0.32 mm）进行试验，并与 DB-1 和 DB-624 柱的分离效果进行比较。

考虑到性价比和普及性，首先选用柱长 30 m 的 DB-1 和 DB-624 柱进行了试验。

DB-1 柱 (30 m) 对目标物的分离情况 (图 2): 各目标化合物基本按照沸点从低到高的顺序出峰。虽然 4 种目标化合物均可以实现基线分离, 但最早出峰的目标化合物 HCFC-141b 与溶剂杂质峰乙醇的保留时间十分接近。尝试通过优化色谱条件的方式, 未能实现 HCFC-141b 和乙醇峰的有效分离。

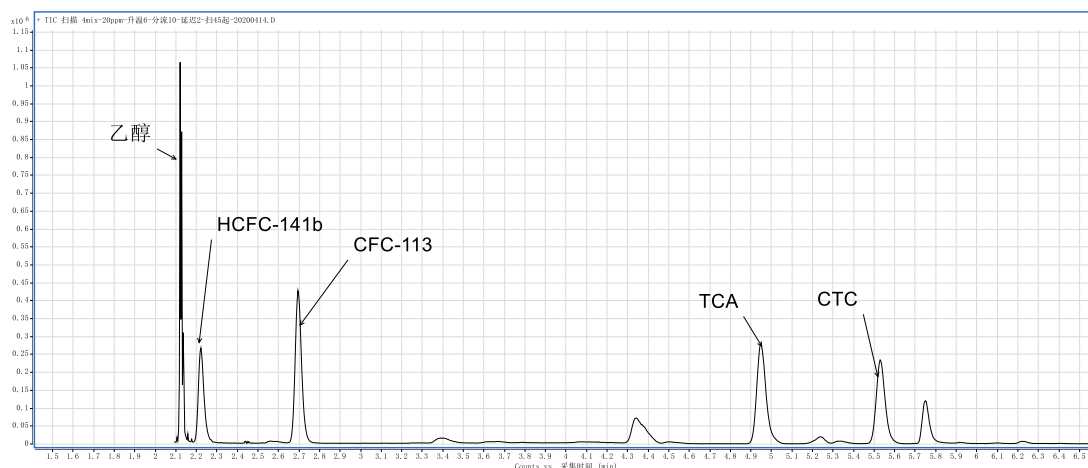
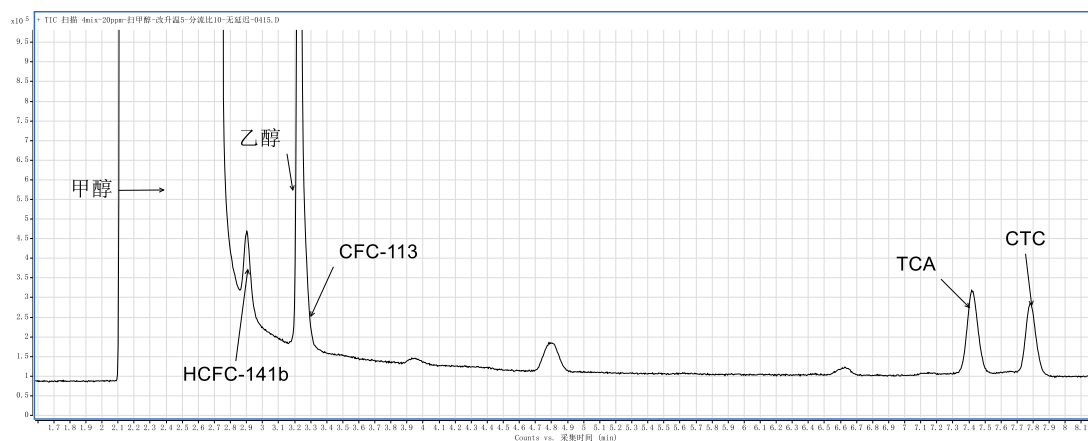


图2 目标物的分离情况 (DB-1, 30 m×0.25 mm×1.00 μm)

DB-624 柱 (30 m) 对目标物的分离情况 (图 3): 沸点较低的目标化合物 HCFC-141b 和 CFC-113 与溶剂峰保留时间十分相近。溶剂峰包括甲醇溶剂的主峰和溶剂中杂质乙醇的峰。其中, HCFC-141b 的色谱峰与甲醇溶剂峰尾相连, CFC-113 与溶剂中杂质乙醇同时出峰, 通过优化色谱条件的方式不能有效解决该问题。



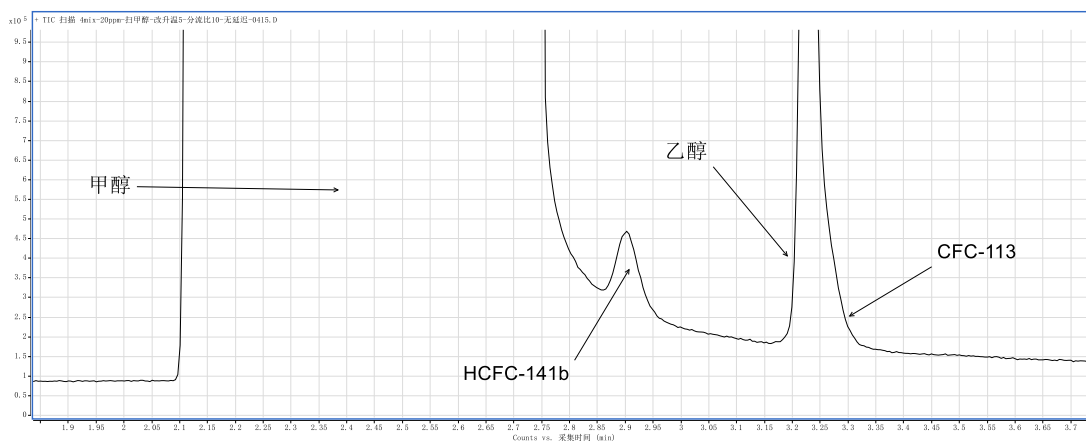


图3 目标物的分离情况 (DB-624UI, 30 m×0.25 mm×1.40 μm)

考虑到目标化合物沸点较低、性质相似的特点，以及采用 30 m 色谱柱的分离效果不够理想的情况，编制组又选用柱长较长的 60 m 色谱柱进行了试验。

DB-1 柱 (60 m) 对目标物的分离情况 (图 4): 各目标化合物的分离效果良好。与 30 m 柱相比, HCFC-141b 与溶剂杂质峰乙醇的保留时间间距加大, 可以有效避免溶剂峰的变化对 HCFC-141b 测定造成的不良影响。

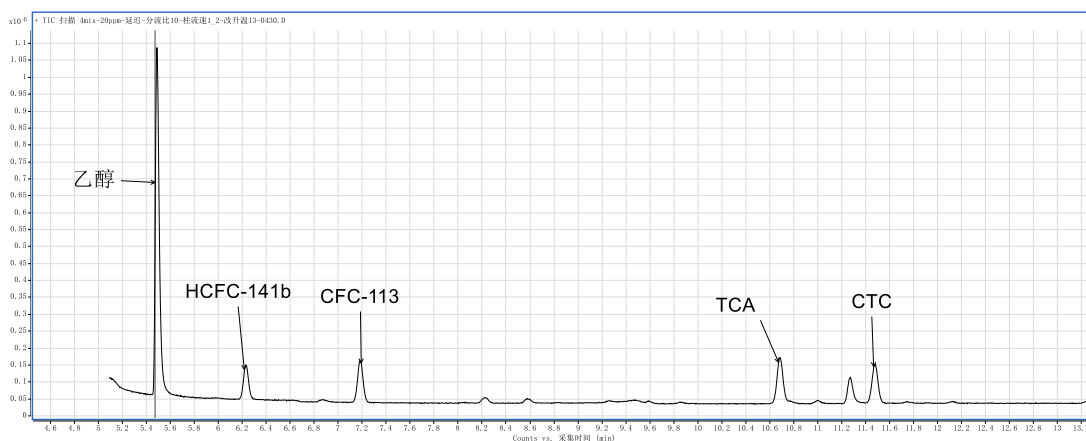


图4 目标物的分离情况 (DB-1, 60 m×0.32 mm×1.50 μm)

DB-624 柱 (60 m) 对目标物的分离情况 (图 5): 与 30 m 柱相比, CFC-113 的色谱峰与溶剂中杂质乙醇峰分开但相距仍然较近; HCFC-141b 的色谱峰与甲醇溶剂峰的分得到了一定改善, 但溶剂峰的拖尾仍是影响 HCFC-141b 测定的不利因素。可见, 虽然使用长柱在一定程度上改善了分离度, 但不论是 CFC-113 还是 HCFC-141b, 使用 DB-624 柱 (60 m) 分析目标物都容易受到溶剂峰的影响。

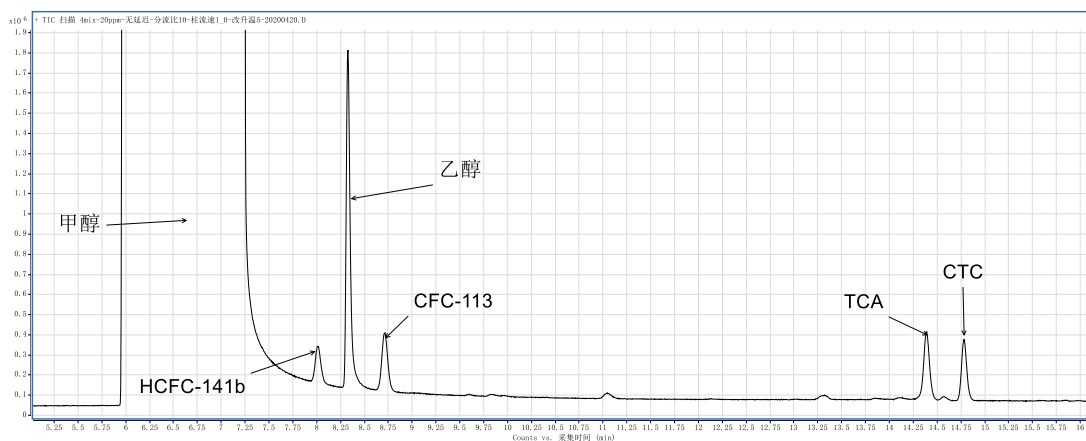


图5 目标物的分离情况 (DB-624UI, 60 m×0.25 mm×1.40 μm)

GS-GasPro 柱 (60 m) 对目标物的分离情况 (图 6 和图 7)：就目标物的保留情况来说，使用 DB-1 和 DB-624 柱分析时，HCFC-141b 和 CFC-113 在 9 min 之前出峰；使用 GS-GasPro 柱分析时，HCFC-141b 和 CFC-113 的出峰时间调整至 14 min 左右，说明 GS-GasPro 柱对低沸点的 HCFC-141b 和 CFC-113 的保留相对较强。就溶剂的出峰时间来说，使用 DB-1 和 DB-624 柱分析时，溶剂在所有目标化合物之前出峰；使用 GS-GasPro 柱时，溶剂出峰时间后移，且溶剂峰将目标化合物 CTC 和 TCA 的色谱峰覆盖 (图 6)。通过扫描质量数的设置，可以过滤掉溶剂峰，但存在 TCA 在 GS-GasPro 柱响应较低 (图 7) 和大量溶剂损伤质谱灯丝的问题。因此，GS-GasPro 柱不适用于本方法中 4 种目标化合物的分离。

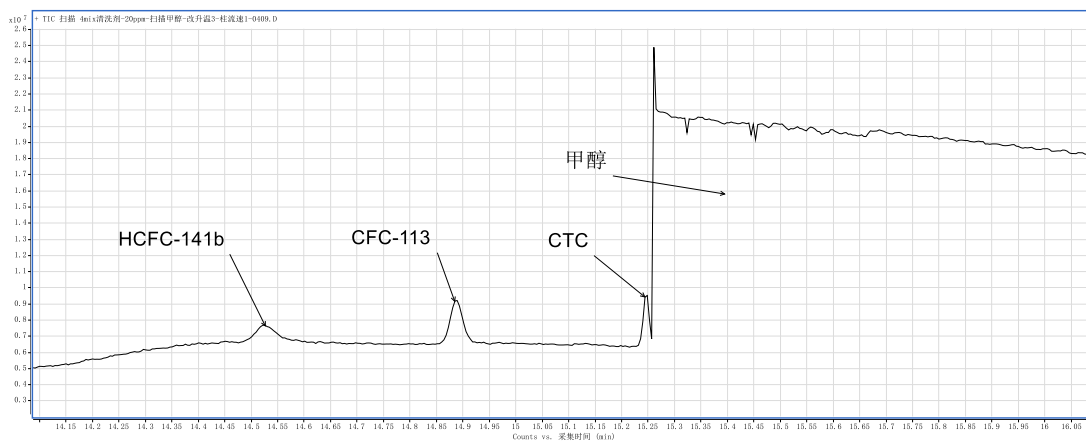


图6 目标物的分离情况 (GS-GasPro, 60 m×0.32 mm) (扫甲醇)

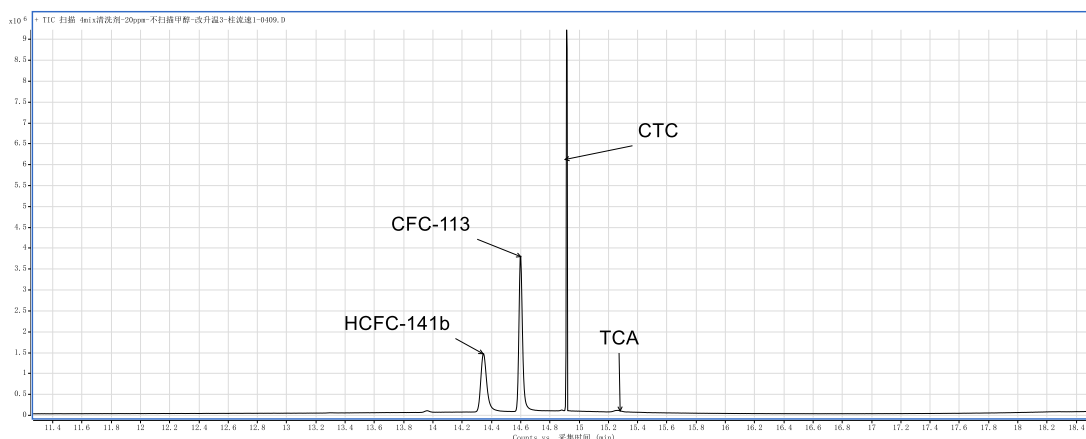


图7 目标物的分离情况 (GS-GasPro, 60 m×0.32 mm) (不扫甲醇)

综上所述,使用 DB-1 (30 m) 和 DB-624 (30 m/60 m) 柱时,低沸点化合物 HCFC-141b 和 CFC-113 的色谱峰容易受到溶剂峰的干扰。使用 GS-GasPro 柱时,存在 TCA 的响应低、溶剂影响 CTC 和 TCA 出峰以及质谱灯丝寿命等问题。

使用 DB-1 (60 m) 柱时,目标物的分离及保留情况良好,且溶剂峰不干扰测定。因此,最终选用 DB-1 (60 m×0.32 mm×1.50 μm) 进行目标化合物的分离。

(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)^[23]、《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734-2014)^[24]和《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)^[25]中的内标物,分别选择出峰时间较早的内标物氟苯、1,2-二氯乙烷-*d*₄和一溴一氯甲烷进行考察。结果表明(图8):使用 DB-1 柱(60 m)分离时,氟苯在 TCA 之前出峰,1,2-二氯乙烷-*d*₄在 CTC 之后出峰,但出峰时间与目标化合物都比较接近;一溴一氯甲烷在 CFC-113 和 TCA 之间出峰,且与目标化合物的色谱峰相距较远,不会影响目标物的测定。因此,选择一溴一氯甲烷作为本标准方法的内标物。

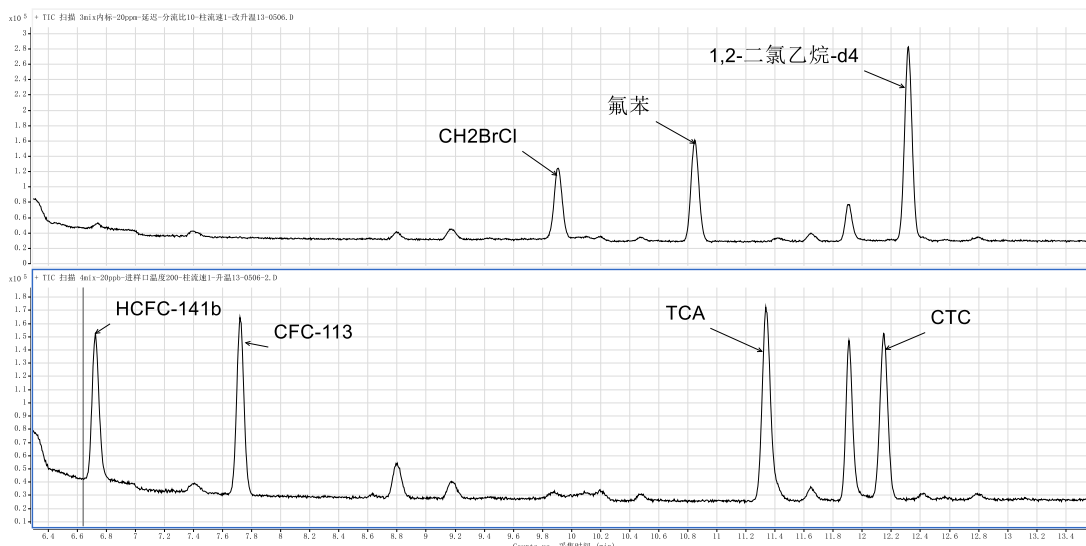


图8 内标物的分离情况 (DB-1, 60 m×0.32 mm×1.50 μm)

(3) 进样口温度

采用 DB-1(60 m×0.32 mm×1.50 μm)柱,分别考察了 200 °C、220 °C、240 °C 和 260 °C 进样口温度下,目标化合物的峰面积变化情况(图9)。

结果表明:除 HCFC-141b 以外,其它 3 种目标化合物的峰面积随进样口温度的变化不明显。从保证目标化合物及溶剂充分汽化的角度考虑,选取进样口温度为 240 °C。

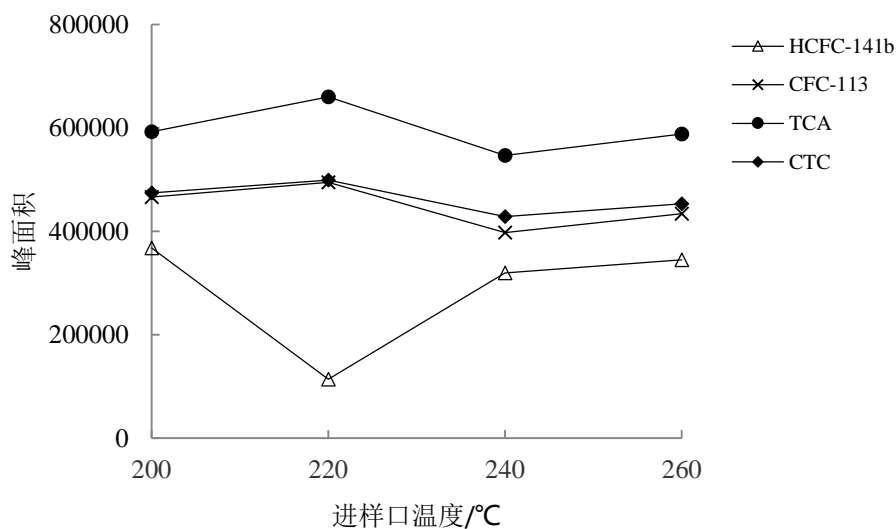


图9 进样口温度对目标物峰面积的影响

(4) 柱流速

采用 DB-1(60 m×0.32 mm×1.50 μm)柱,分别考察了 0.8 ml/min、1.0 ml/min、1.2 ml/min、

1.5 ml/min 和 2.0 ml/min 不同柱流速下，各化合物的峰宽变化（图 10）以及目标物与杂峰的分离情况（表 2）

本研究所使用的色谱柱内径为 0.32 mm，建议的流速范围 1 ml/min~3 ml/min。大流速不利于质谱部分真空度的保持。因此在峰形可接受的条件下，不宜选取过快的流速。此外，目标化合物 TCA 与 CTC 之间存在杂峰，流速的选取要考虑到杂峰与目标物的分离。综合考虑目标物的峰宽及与杂峰的分离情况，选取柱流速为 1.0 ml/min。

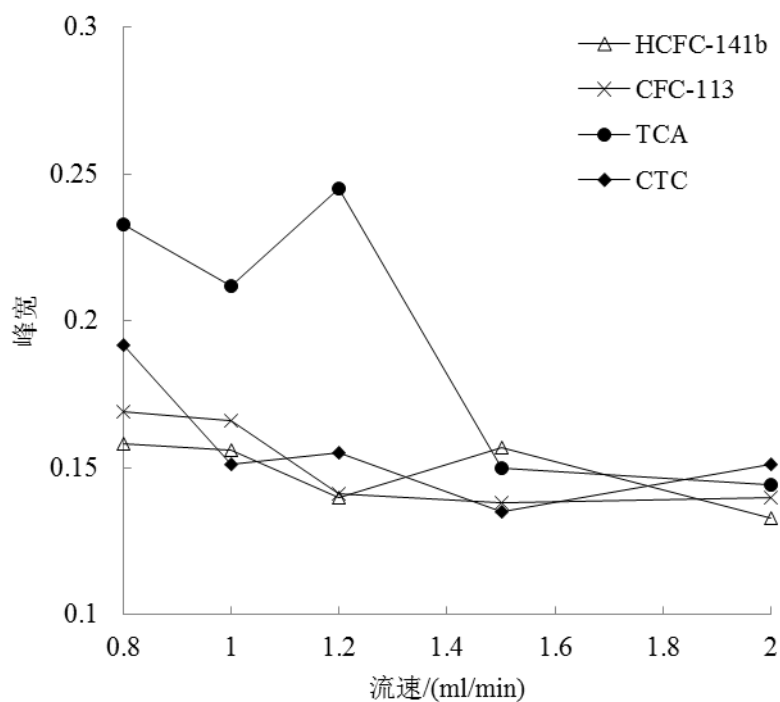


图10 柱流速对目标物峰宽的影响

表2 流速对分离的影响

流速 (ml/min)	目标物	保留时间 (min)	时间间隔 (min)
0.8	杂峰	12.746	0.264
	CTC	13.010	
1.0	杂峰	11.903	0.246
	CTC	12.149	
1.2	杂峰	11.272	0.209
	CTC	11.481	
1.5	杂峰	10.550	0.142
	CTC	10.692	
2.0	杂峰	9.665	0.087

流速 (ml/min)	目标物	保留时间 (min)	时间间隔 (min)
	CTC	9.752	

(5) 进样模式

采用 DB-1 (60 m×0.32 mm×1.50 μm) 柱, 分别考察了不分流、不同分流比时, 目标化合物的色谱分离情况 (图 11)。

不分流条件下, 4 种目标化合物的色谱峰峰形很差, 其中 TCA 和 CTC 更是与杂质峰未实现基线分离。分流比为 5:1 时, 各目标化合物的分离明显改善, 仅 TCA 与杂质峰未完成分离。分流比为 10:1 时, 4 种目标化合物均与杂质峰实现基线分离且峰形尖锐。随着分流比加大至 20:1, 各化合物的峰形及分离度变化不明显, 但 TCA 与 CTC 之间的杂质峰降低。结果表明: 分流有利于改善各目标化合物的峰形及分离度, 以及降低杂质峰对测定的干扰程度。因此, 最终选择分流比为 20:1。

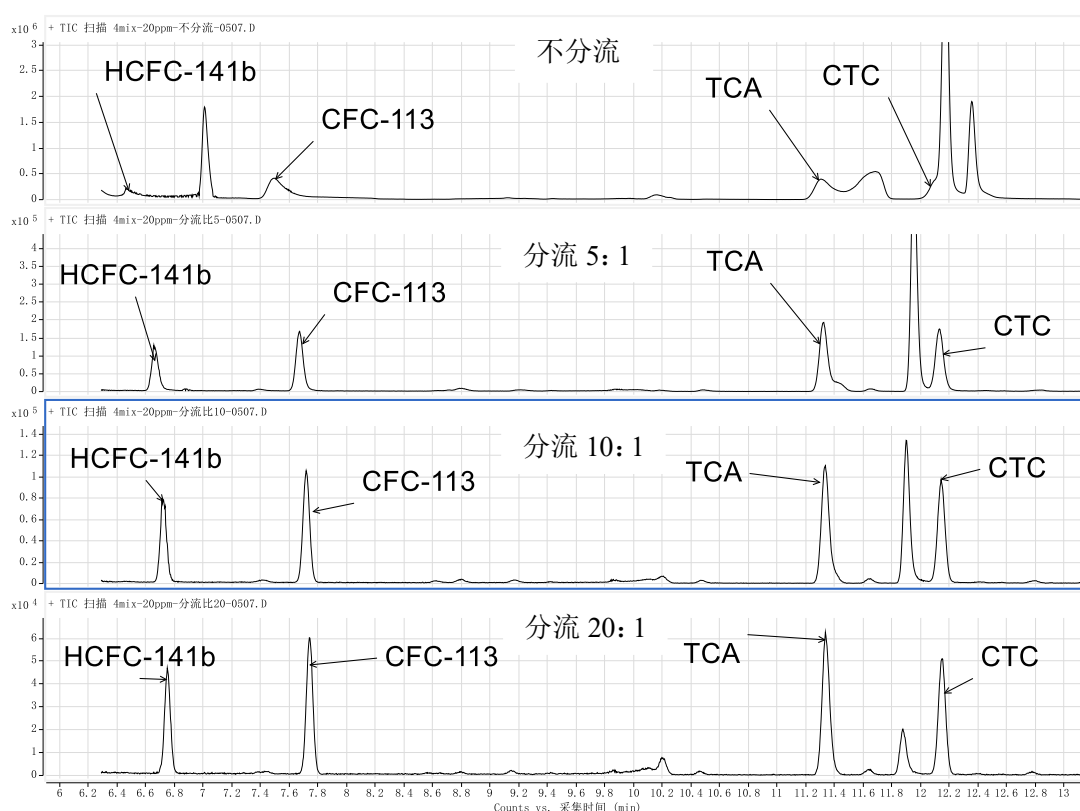


图11 进样模式对目标物分离的影响

(6) 程序升温条件

采用 DB-1 (60 m×0.32 mm×1.50 μm) 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。

最终确定程序升温条件: 40 °C 保持 2 min, 以 5 °C/min 升至 100 °C, 再以 15 °C/min 升至 220 °C。优化的色谱条件下, 得到目标物的色谱图见图 12。

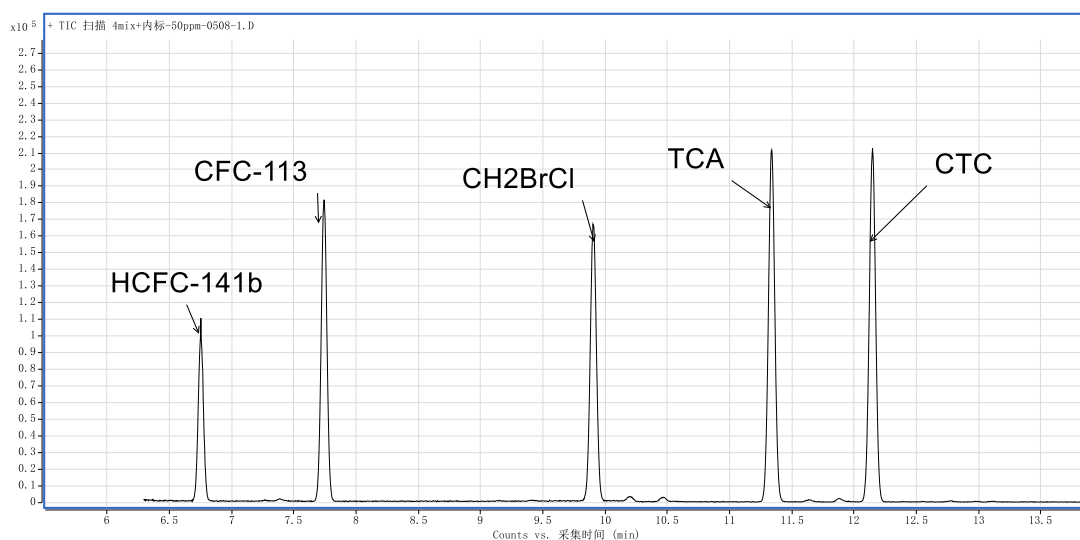


图12 目标化合物的色谱分离情况

(6) 优化后的色谱条件

进样口温度：240 °C；载气：高纯氦气；进样模式：分流进样（分流比 20:1）；柱流量（恒流模式）：1.0 ml/min。程序升温：40 °C保持 2.0 min，以 5 °C/min 升至 100 °C，再以 15 °C/min 升至 220 °C。进样量：1.0 μl。

其中，分流比可视样品中目标物浓度情况调整，但需保证校准和样品分析时的色谱条件一致。

5.6.1.2 质谱条件

离子源：电子轰击 (EI) 源；离子源温度：230 °C；离子化能量：70 eV；传输线温度：250 °C；四极杆温度：150 °C。扫描方式：全扫描 (Scan)。扫描范围：45 amu~200 amu。溶剂延迟时间：6.2 min。

清洗剂样品多为目标化合物的纯品物质，即待测样品中目标物的浓度水平较高，质谱检测器采用全扫描模式即可满足检测灵敏度需求。如确有需要，也可采用选择离子扫描方式。目标化合物及内标物的定量和定性离子参见表 3。

表3 目标化合物及内标物的定量和定性离子（参考）

序号	目标化合物	简称	CAS 号	类别	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	1,1-二氯-1-氟乙烷	HCFC-141b	1717-00-6	目标化合物	81	83、61、101
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	CFC-113	76-13-1	目标化合物	101	151、103、153
3	1,1,1-三氯乙烷	TCA	71-55-6	目标化合物	97	99、61、119

序号	目标化合物	简称	CAS 号	类别	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
4	四氯化碳	CTC	56-23-5	目标化合物	117	119、121、82
5	一溴一氯甲烷	CH ₂ BrCl	74-97-5	内标物	130	128、49、93

5.6.2 前处理方法

目标化合物 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 及内标物 CH₂BrCl 的沸点较低属于易挥发性有机物，且纯品状态均为无色液体（表 4），因此可考虑采用液体直接进样或顶空进样的前处理方式。

直接进样的前处理方式不需要特定的仪器设备，步骤简单，分析效率相对较高。由仪器分析方法优化的结果可知，以甲醇为溶剂的各目标化合物标准溶液直接进入气相色谱-质谱仪分析的技术路线切实可行。

与直接进样相比，顶空进样的前处理方式步骤相对繁琐，但其优势为可有效降低背景干扰。由于本标准方法的测试对象为纯品物质，影响测定的干扰物质相对较少，上述优势不能有效体现。此外，在顶空前处理方法研究阶段，需要对顶空温度、时间等条件进行优化以提高检测灵敏度。本方法测试的样品中目标化合物的浓度很高，需要将样品稀释后才能测定。如采用顶空前处理方式，以提高灵敏度为目的的顶空条件优化研究将不具有实际意义。

综上所述，本标准方法采用甲醇为溶剂将样品稀释适当倍数后，液体直接进样的方式作为前处理方法。

表4 化合物的基本信息

编号	简称	CAS 号	全称	分子式	沸点	分子量	状态
1	HCFC-141b	1717-00-6	1,1-二氯-1-氟乙烷	CH ₃ CCl ₂ F	32 °C	117	无色液体
2	CFC-113	76-13-1	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	C ₂ F ₃ Cl ₃	45 °C	186	无色液体
3	TCA	71-55-6	1,1,1-三氯乙烷(甲基氯仿)	C ₂ H ₃ Cl ₃	75 °C	132	无色液体
4	CTC	56-23-5	四氯化碳	CCl ₄	76 °C	152	无色液体
5	CH ₂ BrCl	74-97-5	一溴一氯甲烷	CH ₂ BrCl	68 °C	129.5	无色液体

5.6.3 干扰消除

清洗剂样品一般为目标化合物的纯品物质，其中杂质含量相对很低，样品本身不含明显干扰测定的杂质。样品的前处理主要涉及稀释过程，甲醇作为稀释溶剂被大量使用，需要确认甲醇中是否含有明显干扰测定的杂质。

在优化的仪器条件下，对 6 种不同厂家/纯度的甲醇（表 5）进行分析，考察其中的杂质及对目标物测定的影响。结果表明：4#甲醇为优级纯试剂，其中杂质种类相对较多；农残

/色谱纯的 5 种甲醇试剂中均含有杂质 ($RT=11.39$ min) 在 TCA ($RT=11.33$ min) 附近出峰, 但鉴于二者的特征离子不同, 使用质谱仪分析时不影响 TCA 的测定。

表5 甲醇厂家及纯度信息

编号	名称	生产厂家	级别	纯度
1#	甲醇	J.T.Baker	HPLC	100%
2#	甲醇	韩国德山药品工业 (Duksan)	农残	99.9%
3#	甲醇	J.T.Baker	HPLC&UPLC	99.9%
4#	甲醇	国药化学试剂	优级纯	99.7%
5#	甲醇	KL pure	农残	99.9%
6#	甲醇	Merck	LC	—

5.6.4 校准

5.6.4.1 仪器性能检查

样品分析前,用微量注射器移取 $1.0 \mu\text{l}$ 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 6 的要求,否则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源。

表6 4-溴氟苯的关键离子及丰度评价表^[26]

质荷比 (m/z)	相对丰度评价	质荷比 (m/z)	相对丰度评价
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%	—	—

5.6.4.2 校准曲线绘制

清洗剂样品中目标化合物的浓度水平较高,可视情况选取较高浓度范围作为目标化合物的校准曲线范围。

先向容量瓶中加入少量甲醇,用微量注射器分别移取一定量的目标化合物标准溶液于 1 组容量瓶中,加入内标标准溶液后,用甲醇定容至标线,摇匀。配制成目标化合物浓度分别为 $5.00 \mu\text{g/ml}$ 、 $10.0 \mu\text{g/ml}$ 、 $20.0 \mu\text{g/ml}$ 、 $50.0 \mu\text{g/ml}$ 、 $100 \mu\text{g/ml}$, 内标物浓度为 $50.0 \mu\text{g/ml}$ 的混合标准系列 (参考浓度)。按照仪器参考条件,由低浓度到高浓度依次进样分析,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。

5.6.4.3 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， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物的浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

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(表 7)：在试验的浓度范围内，编制组测定目标化合物 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的相对响应因子的相对标准偏差小于 5% (表 6)。

表7 平均相对响应因子法

编号	化合物名称	RRF 的 $RSD\%$	方程	浓度范围
1	HCFC-141b	4.6	$y = 2.375081 x$	5.00 $\mu\text{g/ml}$ ~ 100 $\mu\text{g/ml}$
2	CFC-113	3.4	$y = 1.376596 x$	
3	TCA	2.6	$y = 2.262495 x$	
4	CTC	3.8	$y = 2.119154 x$	

5.6.4.4 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，在试验的浓度范围内，编制组测定目标化合物 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的线性关系良好 (表 8)。

表8 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	HCFC-141b	0.9999	$y = 2.498262 x - 0.034968$	5.00 $\mu\text{g/ml}$ ~ 100 $\mu\text{g/ml}$
2	CFC-113	0.9999	$y = 1.423231 x - 0.012153$	
3	TCA	0.9999	$y = 2.355755 x - 0.032866$	
3	CTC	0.9997	$y = 2.245090 x - 0.044394$	

5.6.5 样品测定

5.6.5.1 试样的制备

先向容量瓶中加入少量甲醇，然后称取约 0.5 g（精确到 0.0001 g）样品至容量瓶中，用甲醇定容至标线，摇匀。将容量瓶中的试样用甲醇分步稀释 1000 倍，最后一步稀释时加入内标准溶液使内标物浓度为 50.0 $\mu\text{g/ml}$ ，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 。

5.6.5.2 试样的测定

按照与校准曲线的建立相同的仪器分析条件进行试样的测定。如果试样中目标化合物浓度不在标准系列的浓度范围内，应适当调整样品的稀释倍数 D 后再测定。

编制组测定 3 个清洗剂的模拟样品得到的目标化合物的总离子流色谱柱图见图 13~图 15。

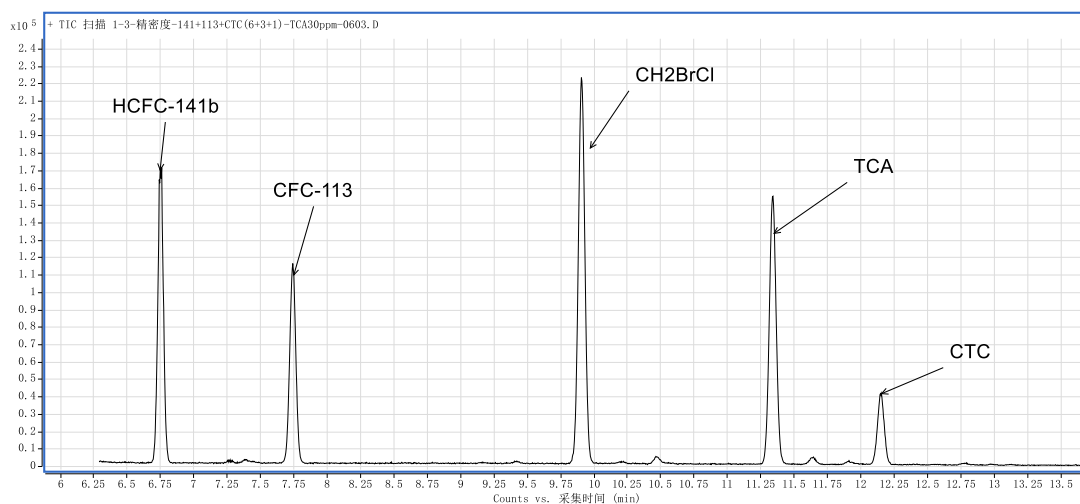


图13 模拟样品 1#中目标化合物的总离子流图（稀释 1000 倍）

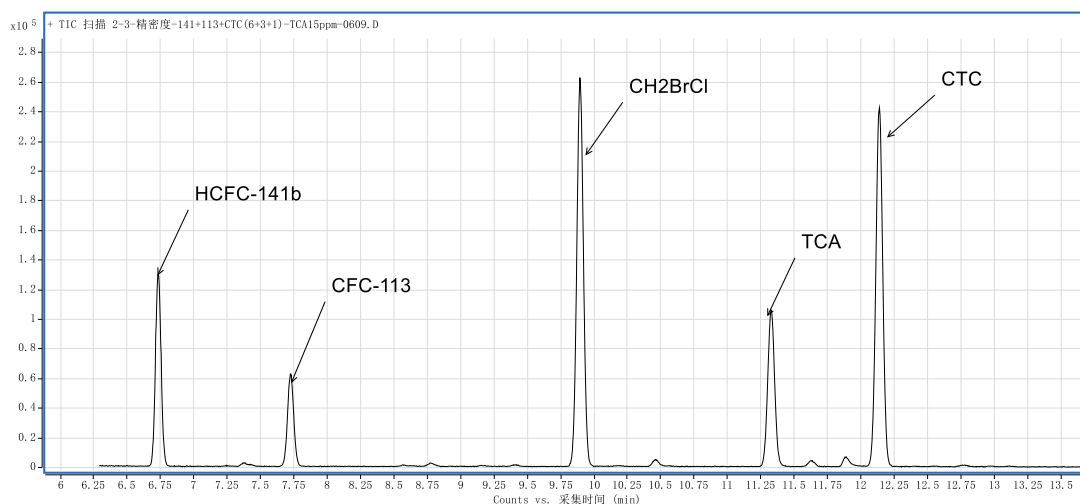


图14 模拟样品 2[#]中目标化合物的总离子流图（稀释 1000 倍）

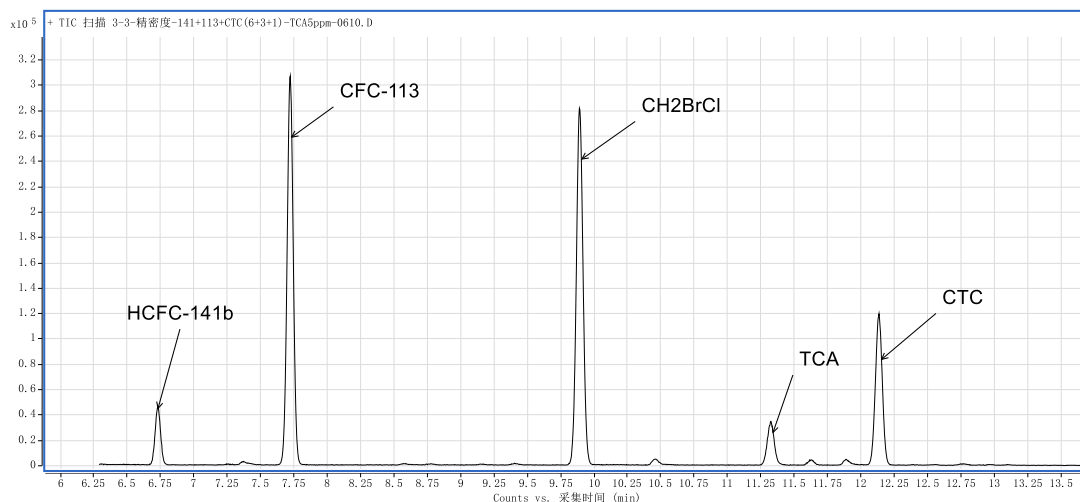


图15 模拟样品 3[#]中目标化合物的总离子流图（稀释 1000 倍）

5.6.6 空白试验

以甲醇代替样品，按照与试样测定相同的仪器分析条件进行空白试样的测定。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间和质谱图，对目标化合物进行定性。

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。

目标化合物的定量、定性离子以及标准质谱图中相对丰度高于 30%的所有离子均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的相对丰度偏差要在±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。

5.7.2 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。目标化合物及内标物的定量和定性离子见表 3。

5.7.2.1 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 式 (3) 进行计算。

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

式中： w_x ——样品中某目标化合物的质量浓度，%；

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， $\mu\text{g/ml}$ ；

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 ——称样所用容量瓶的定容体积，ml；

10^{-6} —— μg 换算为 g 的倍数。

5.7.2.2 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浓度，%；

ρ_x ——由校准曲线得到的某目标化合物的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

D ——样品稀释倍数；

m ——样品的取样量，g；

V ——称样所用容量瓶的定容体积，ml；

10^{-6} —— μg 换算为 g 的倍数。

5.7.2.3 测定结果的保留位数

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

注：在符合质量控制要求的前提下，测定结果出现单一组分的质量浓度大于 100%或多组分的质量浓度之和大于 100%的情况，均属于在方法允许误差范围内的合格结果。

5.7.3 结果表示

样品测定结果按照“成分含××”表示。

5.8 方法检出限

以甲醇为基体，加入目标化合物的标准溶液。按照样品分析的全步骤，平行测定 7 次，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) [1]附录 A.1 中的规定，按式 (5) 计算方法检出限。

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

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 t 分布(单侧)；当 n 为 7 时， $t_{(n-1, 0.99)} = 3.143$ 。

S —— n 次平行测定的标准偏差。

编制组测定得到的方法检出限及测定下限计算结果见表 9。当取样量为 0.5 g 时，HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的质量分数大于等于 0.4%、0.4%、0.2% 和 0.2% 时，采用本标准方法可以检出。

表9 目标化合物的方法检出限

化合物名称		HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
测定结果 (μg)	1	0.0098	0.0100	0.0112	0.0089
	2	0.0100	0.0107	0.0107	0.0103
	3	0.0102	0.0111	0.0100	0.0106
	4	0.0104	0.0104	0.0102	0.0107
	5	0.0094	0.0091	0.0107	0.0099
	6	0.0095	0.0095	0.0097	0.0101
	7	0.0073	0.0074	0.0097	0.0095
平均值 (μg)		0.0095	0.0098	0.0103	0.0100
标准偏差 (μg)		0.0010	0.0012	0.0006	0.0006
t 值 ($n=7$)		3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (%)		0.4	0.4	0.2	0.2

5.9 精密度试验

编制组采用 HCFC-141b、CFC-113 和 CTC 的工业纯品配制了 3 个混合模拟样品，模拟样品中各化合物的含量情况见表 10。由于未获得 TCA 的纯品物质，模拟样品中均不含 TCA，采用向样品中加标的方式考察 TCA 测定结果的精密度。每个样品进行 6 次平行测定，计算测定结果平均值、标准偏差和相对标准偏差，结果见表 11~表 13。样品测定结果的相对标准偏差在 1.7%~12%。

表10 清洗剂混合模拟样品信息

样品编号	目标物质量百分含量 (%)			
	HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
1#	≈60	≈30	—	≈10
2#	≈30	≈10	—	≈60
3#	≈10	≈60	—	≈30

注：编制组未获得 TCA 纯品物质，故模拟样品中不含 TCA。

表11 精密度测试结果（模拟样品 1#）

化合物名称		HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
平行测定结果 (%)	1	56.9	32.4	54.2	12.9
	2	55.9	31.8	51.3	13.4
	3	54.8	30.8	53.5	12.7
	4	52.8	29.8	52.9	13.2
	5	54.2	30.3	51.5	12.9
	6	53.8	29.9	52.4	12.5
平均值 (%)		54.7	30.8	52.6	12.9
标准偏差 (%)		1.5	1.1	1.1	0.3
相对标准偏差 (%)		2.7	3.4	2.1	2.5

表12 精密度测试结果（模拟样品 2#）

化合物名称		HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
平行测定结果 (%)	1	39.7	16.2	31.3	69.1
	2	38.6	15.8	30.7	65.0
	3	35.8	14.6	30.7	64.9
	4	34.5	13.8	30.6	63.3
	5	30.6	12.4	29.7	59.8
	6	30.9	12.3	30.3	58.7
平均值 (%)		35.0	14.2	30.6	63.5
标准偏差 (%)		3.8	1.7	0.5	3.8
相对标准偏差 (%)		11	12	1.7	6.0

表13 精密度测试结果（模拟样品 3#）

化合物名称		HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
平行测定结果 (%)	1	11.2	65.1	9.5	29.8
	2	12.1	71.3	7.8	31.1
	3	11.3	64.4	9.0	29.2
	4	12.0	70.8	9.3	31.7
	5	11.2	65.5	9.3	28.8
	6	10.9	64.8	9.4	29.3
平均值 (%)		11.5	67.0	9.0	30.0
标准偏差 (%)		0.5	3.2	0.7	1.1
相对标准偏差 (%)		4.3	4.7	7.2	3.8

5.10 准确度试验

编制组分别测定了模拟样品 1#、2#和 3#（表 10）中目标化合物的样品含量。然后，向样品中分别加入一定量的 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 后进行 6 次平行测定，测定结果作为加标测定值，并分别计算加标回收率，结果见表 14~表 16。样品测定的加标回收率在 88.1%~106%。

表14 准确度测试结果（模拟样品 1#）

化合物名称		HCFC-141b		CFC-113		TCA		CTC	
		加标测定值	理论加标值	加标测定值	理论加标值	加标测定值	理论加标值	加标测定值	理论加标值
平行测定结果 (%)	1	119	59.6	62.9	29.7	54.2	60.0	22.0	9.9
	2	114	59.0	60.7	29.5	51.3	58.2	21.4	9.8
	3	121	59.6	63.9	29.8	53.5	60.0	23.0	9.9
	4	108	59.0	57.5	29.5	52.9	60.3	20.5	9.8
	5	115	59.5	60.7	29.7	51.5	58.8	21.4	9.9
	6	107	60.0	56.9	30.0	52.4	61.0	20.5	10.0
平均值 (%)		114	59.5	60.4	29.7	52.6	59.7	21.5	9.9
样品含量 (%)		58.0		31.7		ND		12.0	
加标回收率 (%)		94.2		96.9		88.1		95.9	

注：ND 为未检出。

表15 准确度测试结果（模拟样品 2#）

化合物名称		HCFC-141b		CFC-113		TCA		CTC	
		加标测定值	理论加标值	加标测定值	理论加标值	加标测定值	理论加标值	加标测定值	理论加标值
平行测定结果 (%)	1	62.6	30.0	24.6	9.9	31.2	30.0	133	60.5
	2	56.6	29.6	22.2	9.7	30.3	29.1	127	59.5
	3	58.5	29.6	22.8	9.7	31.4	30.0	125	59.6
	4	58.3	29.9	22.7	9.8	30.7	30.1	128	60.2
	5	60.1	30.1	23.5	9.9	29.9	29.4	126	60.5
	6	61.2	30.2	23.7	9.9	31.4	30.6	129	60.6
平均值 (%)		59.5	29.9	23.2	9.8	30.8	29.9	128	60.2
样品含量 (%)		32.1		13.6		ND		67.6	
加标回收率 (%)		91.9		98.6		103		100	
注：ND 为未检出。									

表16 准确度测试结果（模拟样品 3#）

化合物名称		HCFC-141b		CFC-113		TCA		CTC	
		加标测定值	理论加标值	加标测定值	理论加标值	加标测定值	理论加标值	加标测定值	理论加标值
平行测定结果 (%)	1	20.7	10.1	135	60.0	9.5	10.0	65.2	30.3
	2	20.2	9.9	130	58.9	7.8	9.8	64.8	30.0
	3	19.2	9.8	124	58.0	9.0	9.8	61.8	29.3
	4	19.9	10.2	129	60.4	9.3	10.0	62.2	30.5
	5	19.9	10.0	130	59.5	9.3	9.8	62.8	30.1
	6	18.3	9.8	118	58.4	9.4	9.8	58.0	29.5
平均值 (%)		19.7	10.0	128	59.2	9.0	9.9	62.5	29.9
样品含量 (%)		10.6		67.6		ND		30.6	
加标回收率 (%)		92.0		101		91.7		106	
注：ND 为未检出。									

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 空白试验

每 10 个样品或每批次样品 (≤ 10 个/批) 应至少分析一个空白试样。空白试样中目标化合物含量不应超过方法检出限。

5.11.2 校准

5.11.2.1 初始校准

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 $\leq 20\%$; 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 17 和表 18) 确定。

表17 校准曲线相关系数汇总表

实验室	校准曲线相关系数			
	HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
河北省生态环境监测中心	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
河南省生态环境监测中心	0.9999	0.9998	0.9999	0.9998
山东省生态环境监测中心	0.9995	0.9993	0.9955	0.9973
浙江省生态环境监测中心	0.9998	0.9995	0.9998	0.9999
重庆市生态环境监测中心	0.9987	0.9994	0.9997	0.9992
广东省环境监测中心	0.9998	0.9991	0.9995	0.9995

表18 RRF 的相对标准偏差 (RSD) 汇总表

实验室	RRF 的 RSD (%)			
	HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
河北省生态环境监测中心	5.3	4.6	5.1	3.5
河南省生态环境监测中心	2.3	1.9	3.8	2.3
山东省生态环境监测中心	19	20	11	20
浙江省生态环境监测中心	9.7	17	14	13
重庆市生态环境监测中心	5.7	8.4	8.4	7.9
广东省环境监测中心	5.5	9.2	2.7	7.9

5.11.2.2 连续校准

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。

5.11.3 精密度控制

每 10 个样品或每批次样品 (≤ 10 个/批) 应至少测定一个平行样。平行样品测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。其中, 平行样品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 19) 确定。

表19 平行样相对偏差数据汇总表

实验室	相对偏差 (%)			
	HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
河北省生态环境监测中心	5.5	5.6	8.8	2.3
河南省生态环境监测中心	3.5	4.7	3.3	3.6
山东省生态环境监测中心	17	19	13	7.8
浙江省生态环境监测中心	7.8	11	4.3	5.8
重庆市生态环境监测中心	4.7	11	10	13
广东省环境监测中心	4.4	6.4	4.4	2.2

5.11.4 准确度控制

6 个实验室样品加标回收测定的统计结果见表 20。

本标准质量保证和质量控制部分不对基体加标样做要求, 原因如下: (1) 与微量或痕量环境污染物的测定不同, 本标准为常量水平的成分分析方法, 基体加标测定并非必需步骤。

(2) 被测样品中目标化合物的含量较高, 目前难以获得足够高浓度的商品化标准溶液用于基体加标。(3) 标准征求意见稿技术审查会专家提出“删除关于基体加标的质量保证和质量控制要求”的意见。

表20 实际样品加标回收数据汇总表

实验室	加标回收率 (%)			
	HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
河北省生态环境监测中心	86.4~102	99.0~117	82.9~88.7	92.2~112
河南省生态环境监测中心	79.5~94.2	86.1~93.1	99.3~106	95.2~105
山东省生态环境监测中心	87.7~95.6	95.8~105	92.4~115	86.3~97.8
浙江省生态环境监测中心	98.3~105	101~103	103~107	95.9~102
重庆市生态环境监测中心	92.6~89.9	87.0~96.2	93.3~100	91.2~99.0
广东省环境监测中心	92.1~105	91.2~103	101~106	91.1~105

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证实验室及参加验证人员情况

本标准方法制订工作由中国环境监测总站负责。参加方法验证的实验室分别是河北省生态环境监测中心、河南省生态环境监测中心、山东省生态环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心和广东省环境监测中心。各实验室参加验证的人员基本情况见表 21。

表21 参加验证人员信息

序号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	河北省生态环境监测中心	刘新军	男	31	工程师	环境科学	5
		刘程	男	28	助理工程师	环境科学	6
		范莉茹	女	38	高级工程师	环境工程	17
2	河南省生态环境监测中心	王媛媛	女	37	高级工程师	环境科学	12
		梁晶	女	34	工程师	分析化学	10
3	山东省环境监测中心	郭文建	男	35	室副主任/工程师	分析化学	8
		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
4	浙江省环境监测中心	刘劲松	男	49	教授级高工	环境科学	21
		孙晓慧	男	39	高工	环境科学	12
		孙琴琴	女	31	工程师	化学	1
5	重庆市生态环境监测中心	吴晓妍	女	31	工程师	分析化学	5
		杜兰	女	38	工程师	环境科学	8
6	广东省环境监测中心	郑丽敏	女	28	助理工程师	化学工程	3
		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、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）^[1]中的相关规定，完成方法验证报告。

（1）方法检出限验证

以甲醇为基体，加入目标化合物的标准溶液，按照样品分析的全步骤，重复测定 7 次，根据 HJ 168-2010 附录 A.1 中的规定，计算方法检出限。如在当前加标量条件下，计算出的检出限不符合 HJ 168-2010 附录 A.1.1②中的相关规定，应调整加标量直至符合要求为止。

(2) 精密度验证

各验证单位采用编制组统一发放的 3 个模拟样品（表 10）进行精密度和准确度验证。由于模拟样品中不含 TCA（未获得 TCA 纯品物质），因此需向其中加入一定量的 TCA 标准溶液。每个样品进行 6 次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差等。

(3) 准确度验证

各验证单位采用编制组统一发放的 3 个模拟样品（表 10）进行精密度和准确度验证。

首先，测定模拟样品中目标化合物的样品含量，取均值作为样品本底含量。然后，向样品中分别加入一定量的 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 后平行测定 6 次，分别计算加标测定值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

首先，编制组确定方法验证单位。其次，验证单位按照验证要求进行实验，得到验证数据并编写报告。最后，编制组对验证数据进行汇总统计，形成《方法验证报告》（详见附一）。

经统计，未发现验证数据有异常值，因此验证数据全部采用，未进行取舍。

6.3 方法验证结论

6.3.1 方法检出限

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，HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的方法检出限分别为 0.5%、0.5%、0.4%和 0.5%，对应的测定下限分别为 2.0%、2.0%、1.6%和 2.0%。

6.3.2 精密度

6 个实验室分别对 3 个模拟样品进行了 6 次平行测定。实验室内相对标准偏差为 0.3%~14%；实验室间相对标准偏差为 5.6%~19%；重复性限为 1.2%~8.9%；再现性限为 2.2%~16.9%。

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 个模拟样品进行了加标回收测定，加标回收率均值为 89.5%~104%。

7 与开题报告的差异说明

无。

8 标准实施建议

目前，我国尚未发布针对 ODS 清洗剂组成测定的标准分析方法。本方法适用于清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的组成的测定，可为清洗行业受控 ODS 的监督监管提供必要的技术支持。

本标准发布实施后，可用于规范受控 ODS 清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的组成分析工作。同时建议随着监测技术的发展和 ODS 监管要求的变化，对本标准进行适时修订。

9 参考文献

- [1] 环境保护部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ 168-2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [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[J]. 大学化学, 1996, 11(1) : 31-35.
- [3] Francis A. Carey. Encyclopaedia Britannica[DB/OL]. [2020-10-09]. <https://www.britannica.com/science/chlorofluorocarbon.html>.
- [4] 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]. (2010-09-27) [2020-10-09]. http://www.gov.cn/gzdt/2010-10/19/content_1725435.html.
- [5] 国家消耗臭氧层物质进出口管理办公室 [DB/OL]. [2019-07-09]. <http://www.enviroie.org.cn/index?action=queryIndex.html>.
- [6] 唐艳冬, 李德福. ODS 清洗替代技术为清洗行业带来的机遇和挑战.清洗世界[J].2007, 23(9): 32~37.
- [7] 北京大学环境科学与工程学院. 中国清洗行业消耗臭氧层物质整体淘汰计划项目完成报告[R]. 北京: 环境保护部环境保护对外合作中心, 2014.
- [8] 联合国环境规划署. 执行蒙特利尔议定书多边基金执行委员会第八十次会议项目提案(中国) [R]. 蒙特利尔, 2017.
- [9] 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].
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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].
- [13] 国家质量监督检验检疫总局. 工业用 1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b) .GB/T 18827-2002[S].
- [14] 国家质量监督检验检疫总局. 工业用氯代甲烷类产品纯度的测定 气相色谱法. GB/T 21541-2008 [S].
- [15] 国家质量监督检验检疫总局.工业用四氯化碳. GB/T 4119-2008 [S].
- [16] 国家质量监督检验检疫总局.涂料中氯代烃的测定 气相色谱法.GB/T 23992-2009 [S].
- [17] 国家质量监督检验检疫总局.涂改类文具中氯代烃的测定 气相色谱法. GB/T 32613-2016 [S].
- [18] 国家质量监督检验检疫总局. 化妆品中限用物质二氯甲烷和 1,1,1-三氯乙烷的测定 顶空气相色谱法 GB/T 35953-2018 [S].
- [19] 国家质量监督检验检疫总局. 标准编写规则 第4部分: 化学分析方法. GB/T 20001.4-2015 [S].

- [20] 化学工业部. 工业用化学产品采样安全通则. GB/T 3723-1999 [S].
- [21] 国家质量监督检验检疫总局. 液体化工产品采样总则. GB/T 6680-2003 [S].
- [22] 全国化学标准化技术委员会. 化工产品采样通则. GB/T 6678-2003 [S].
- [23] 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].
- [24] 环境保护部. 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法. HJ 734-2014 [S].
- [25] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法. HJ 759-2015 [S].
- [26] 生态环境部. 固体废物 苯系物的测定 顶空/气相色谱-质谱法. HJ 976-2018 [S].

附一

方法验证报告

方法名称：工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC
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：陈烨（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：010-84943065

报告编写人及职称：陈烨（高级工程师）

报告日期：2020 年 8 月 20 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和广东省生态环境监测中心。参加验证人员、验证使用的仪器、试剂及溶剂情况见表 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
刘新军	男	31	工程师	环境科学	5	河北省生态环境监测中心
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
范莉茹	女	38	高级工程师	环境工程	17	河北省生态环境监测中心
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	河南省生态环境监测中心
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	山东省生态环境监测中心
李红莉	女	50	研究员	环境工程	25	山东省生态环境监测中心
刘劲松	男	49	教授级高工	环境科学	21	浙江省环境监测中心
孙晓慧	男	39	高工	环境科学	12	浙江省环境监测中心
孙琴琴	女	31	工程师	化学	1	浙江省环境监测中心
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	重庆市生态环境监测中心
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	广东省环境监测中心

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	天平	赛多利斯 SQP (实际分度值 0.0001 g)	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	天平	梅特勒 MS204 TS/02 (实际分度值 0.0001 g)	良好
	气相色谱-质谱仪	Agilent 6890-5973	良好
山东省环境监测中心	天平	梅特勒 AL204-IC (实际分度值 0.0001 g)	良好

	气相色谱-质谱仪	PE Clarus680-Clarus SQ 8T	良好
浙江省环境监测中心	天平	赛多利斯 BS 224 S (实际分度值 0.0001 g)	良好
	气相色谱-质谱仪	Agilent 7890A-5975C	良好
重庆市生态环境监测中心	天平	梅特勒 GB204 (实际分度值 0.0001 g)	良好
	气相色谱-质谱仪	PE Clarus 680-Clarus SQ8T	良好
广东省环境监测中心	天平	梅特勒 AG245 (实际分度值 0.0001 g)	良好
	气相色谱-质谱仪	Agilent 7890B-5977A	良好

表1-3 使用的试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	备注	验证单位
HCFC-141b 工业纯品	浙江巨化股份有限公司电化厂 (纯度 $\geq 99.86\%$)	批号 20200037	河北省生态环境监测中心
CFC-113 工业纯品	烟台中瑞化工有限公司 (纯度 $\geq 99.89\%$)	批号 20200322	
TCA 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司 (1000 $\mu\text{g/ml}$, 甲醇)	批号 A1911313	
CTC 试剂	国药集团化学试剂有限公司 ($\geq 99.5\%$)	—	
CH_2BrCl 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司 (20 mg/ml , 甲醇)	批号 A1908315	
4-溴氟苯标准溶液	AccuStandard (25 $\mu\text{g/ml}$, 甲醇)	批号 218021157	
甲醇	韩国德山药品工业 (株) (农残级, 99.8%)	批号 J3M121	河南省生态环境监测中心
HCFC-141b 工业纯品	浙江巨化股份有限公司电化厂 (纯度 $\geq 99.86\%$)	批号 20200037	
CFC-113 工业纯品	烟台中瑞化工有限公司 (纯度 $\geq 99.89\%$)	批号 20200322	
TCA 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司 (1000 $\mu\text{g/ml}$, 甲醇)	批号 A1911313	
CTC 试剂	国药集团化学试剂有限公司 ($\geq 99.5\%$)	—	
CH_2BrCl 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司 (20 mg/ml , 甲醇)	批号 A1908315	
甲醇	CNW (色谱纯)	批号 L3711728	山东省环境监测中心
HCFC-141b 工业纯品	浙江巨化股份有限公司电化厂 (纯度 $\geq 99.86\%$)	批号 20200037	
CFC-113 工业纯品	烟台中瑞化工有限公司 (纯度 $\geq 99.89\%$)	批号 20200322	
TCA 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司 (1000 $\mu\text{g/ml}$, 甲醇)	批号 A1911313	
CTC 试剂	国药集团化学试剂有限公司 ($\geq 99.5\%$)	—	
CH_2BrCl 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司 (20 mg/ml , 甲醇)	批号 A1908315	
CFC-113 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司 (2000 $\mu\text{g/ml}$, 甲醇)	批号 3231910	
CTC 标准溶液	环境保护部标准样品研究所 (1000 $\mu\text{g/ml}$, 甲醇)	批号 432610	
HCFC-141b 标准溶液	Accu Standard (200 $\mu\text{g/ml}$, 甲醇)	批号 218081546	
甲醇	Fisher Chemical (99.9%)	批号 168320	

名称	生产厂家、规格	备注	验证单位
HCFC-141b工业纯品	浙江巨化股份有限公司电化厂（纯度≥99.86%）	批号 20200037	浙江省环境监测中心
CFC-113 工业纯品	烟台中瑞化工有限公司（纯度≥99.89%）	批号 20200322	
TCA 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司（1000 μg/ml，甲醇）	批号 A1911313	
CTC 试剂	国药集团化学试剂有限公司（≥99.5%）	—	
CH ₂ BrCl 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司（20 mg/ml，甲醇）	批号 A1908315	
甲醇	Fisher（色谱纯）	批号 180821	
HCFC-141b工业纯品	浙江巨化股份有限公司电化厂（纯度≥99.86%）	批号 20200037	重庆市生态环境监测中心
CFC-113 工业纯品	烟台中瑞化工有限公司（纯度≥99.89%）	批号 20200322	
TCA 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司（1000 μg/ml，甲醇）	批号 A1911313	
CTC 试剂	国药集团化学试剂有限公司（≥99.5%）	—	
CH ₂ BrCl 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司（20 mg/ml，甲醇）	批号 A1908315	
甲醇	Duksan pure chemicals（色谱纯）	批号 IB9109	
HCFC-141b工业纯品	浙江巨化股份有限公司电化厂（纯度≥99.86%）	批号 20200037	广东省环境监测中心
CFC-113 工业纯品	烟台中瑞化工有限公司（纯度≥99.89%）	批号 20200322	
TCA 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司（1000 μg/ml，甲醇）	批号 A1911313	
CTC 试剂	国药集团化学试剂有限公司（≥99.5%）	—	
CH ₂ BrCl 标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司（20 mg/ml，甲醇）	批号 A1908315	
甲醇	Fisher Chemical（HPLC级）	批号 190258	

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~表 1-7。各验证实验室验证结果表明，样品中目标化合物含量在 0.2%~0.5%时（取样量为 0.5 g），采用本方法可以检出。

表1-4 方法检出限数据汇总表（HCFC-141b）

目标化合物	实验室	平行测定结果（%）							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-141b	1 河北	0.92	1.00	1.14	0.98	1.01	1.02	0.97	1.01	0.07	0.3
	2 河南	1.06	1.05	0.94	0.98	1.06	1.07	0.81	1.00	0.10	0.4
	3 山东	0.95	1.01	0.95	0.93	1.03	0.87	0.85	0.94	0.07	0.3
	4 浙江	1.22	0.98	1.10	0.94	0.92	0.94	0.82	0.99	0.13	0.5
	5 重庆	1.40	1.62	1.36	1.42	1.36	1.34	1.30	1.40	0.10	0.4
	6 广东	0.73	0.77	0.61	0.81	0.65	0.67	0.84	0.73	0.09	0.3

表1-5 方法检出限数据汇总表 (CFC-113)

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)							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-113	1 河北	1.05	1.24	1.07	1.13	1.19	1.26	1.15	1.16	0.08	0.3
	2 河南	1.06	1.26	1.17	1.19	1.14	0.99	1.12	1.13	0.09	0.3
	3 山东	1.03	1.07	1.17	1.01	1.07	0.93	0.91	1.03	0.09	0.3
	4 浙江	1.22	1.18	1.16	0.86	1.20	0.98	0.90	1.07	0.15	0.5
	5 重庆	1.06	1.36	1.20	1.18	1.22	1.22	1.08	1.19	0.10	0.4
	6 广东	0.49	0.52	0.68	0.60	0.83	0.54	0.64	0.61	0.12	0.4

表1-6 方法检出限数据汇总表 (TCA)

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)							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			
TCA	1 河北	1.08	1.02	1.00	0.96	0.98	1.05	1.04	1.02	0.04	0.2
	2 河南	1.23	1.17	1.13	1.21	1.27	1.02	1.13	1.17	0.08	0.3
	3 山东	1.06	0.88	0.96	1.00	1.02	1.06	0.86	0.98	0.08	0.3
	4 浙江	1.00	1.26	1.00	1.00	1.16	1.06	0.92	1.06	0.12	0.4
	5 重庆	0.80	0.88	0.80	0.82	0.76	0.74	0.62	0.77	0.08	0.3
	6 广东	0.74	0.77	0.82	0.77	0.55	0.74	0.74	0.73	0.09	0.3

表1-7 方法检出限数据汇总表 (CTC)

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)							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			
CTC	1 河北	1.02	1.12	1.04	0.98	1.01	1.01	1.03	1.03	0.04	0.2
	2 河南	0.97	1.14	1.05	0.88	0.95	0.98	1.11	1.01	0.09	0.3
	3 山东	1.07	1.15	1.09	1.03	0.99	1.05	0.91	1.04	0.08	0.3
	4 浙江	1.12	0.94	0.70	0.86	0.94	1.02	0.74	0.90	0.15	0.5
	5 重庆	1.30	1.66	1.40	1.28	1.40	1.24	1.50	1.40	0.15	0.5
	6 广东	0.92	1.11	1.05	0.93	1.08	1.01	1.14	1.03	0.09	0.3

1.3 方法精密度测试数据

通过对模拟样品进行测定的方式进行精密度验证，模拟样品的具体信息见表 12。由于模拟样品中不含 TCA（未获得 TCA 纯品物质），因此需向其中加入一定量的 TCA。每个样品进行 6 次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差等。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 精密度测试结果汇总表(模拟样品 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			
HCFC-141 b	1 河北	52.1	52.4	53.0	54.0	54.8	55.8	53.7	1.4	2.7
	2 河南	57.8	58.0	58.6	57.2	58.5	57.4	57.9	0.6	1.0
	3 山东	61.0	65.1	65.4	59.0	54.0	54.4	59.8	5.0	8.4
	4 浙江	59.1	58.5	57.8	58.5	60.3	59.2	58.9	0.8	1.4
	5 重庆	55.3	52.0	54.1	50.7	51.4	52.5	52.7	1.8	3.3
	6 广东	64.4	64.3	60.8	62.3	61.2	62.3	62.6	1.5	2.4
CFC-113	1 河北	29.0	29.1	29.5	29.9	30.5	31.3	29.9	0.9	2.9
	2 河南	31.6	30.7	31.6	29.9	31.9	30.5	31.0	0.8	2.6
	3 山东	27.2	34.1	26.6	35.1	30.7	33.2	31.2	3.6	12
	4 浙江	29.8	28.9	30.5	28.7	27.8	29.7	29.2	0.9	3.2
	5 重庆	20.2	23.8	25.0	24.1	25.2	25.3	23.9	2.0	8.1
	6 广东	31.8	31.7	31.0	32.9	32.6	32.4	32.1	0.7	2.2
TCA	1 河北	51.3	48.6	49.6	49.1	49.2	48.6	49.4	1.0	2.1
	2 河南	59.1	59.4	59.9	58.5	58.9	58.6	59.1	0.5	0.8
	3 山东	64.2	59.0	61.7	57.1	61.0	54.4	59.6	3.5	5.9
	4 浙江	62.1	59.9	58.7	64.0	63.7	60.8	61.5	2.1	3.4
	5 重庆	56.7	51.5	58.8	56.3	52.6	53.6	54.9	2.8	5.1
	6 广东	56.2	59.3	58.0	60.1	60.6	60.6	59.1	1.7	2.9
CTC	1 河北	10.3	9.9	10.3	10.1	10.2	10.2	10.2	0.2	1.7
	2 河南	10.8	11.0	11.4	10.9	10.8	10.6	10.9	0.3	2.8
	3 山东	11.8	11.2	11.5	10.3	10.6	10.1	10.9	0.7	6.2
	4 浙江	10.4	9.9	10.0	11.0	9.8	10.3	10.2	0.5	4.5
	5 重庆	8.8	7.5	8.2	7.2	6.8	7.6	7.7	0.7	9.4

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			
	6 广东	11.8	11.3	11.3	11.5	11.6	11.8	11.6	0.2	1.7

表1-9 精密度测试结果汇总表(模拟样品 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			
HCFC-141 b	1 河北	27.1	26.9	27.4	28.4	29.6	26.5	27.6	1.2	4.2
	2 河南	26.8	27.8	27.6	26.9	27.2	25.9	27.0	0.7	2.6
	3 山东	25.4	26.0	22.0	24.7	28.0	26.0	25.4	2.0	7.7
	4 浙江	28.9	28.5	30.1	29.9	29.7	30.2	29.5	0.7	2.4
	5 重庆	29.4	29.1	28.5	27.5	26.9	27.6	28.2	1.0	3.5
	6 广东	30.8	30.2	31.2	30.8	30.5	31.5	30.8	0.5	1.6
CFC-113	1 河北	10.2	10.5	10.4	11.2	11.4	10.5	10.7	0.5	4.6
	2 河南	9.8	10.1	9.6	9.4	9.4	9.2	9.6	0.3	3.1
	3 山东	8.2	8.9	6.2	7.1	9.0	8.3	7.9	1.1	14
	4 浙江	9.4	9.6	9.5	10.0	9.7	10.3	9.7	0.4	3.6
	5 重庆	7.8	8.4	8.1	7.5	7.8	8.1	8.0	0.3	3.9
	6 广东	10.8	10.8	10.9	11.0	10.3	11.7	10.9	0.5	4.6
TCA	1 河北	25.4	24.8	25.3	24.5	24.9	25.1	25.0	0.3	1.4
	2 河南	29.8	30.0	30.3	29.8	30.6	30.2	30.1	0.3	1.0
	3 山东	30.0	26.6	23.3	28.3	25.7	27.7	26.9	2.3	8.6
	4 浙江	31.1	30.3	30.6	29.8	30.6	30.2	30.4	0.5	1.5
	5 重庆	30.4	29.5	27.2	28.7	26.3	26.1	28.0	1.8	6.3
	6 广东	31.0	33.1	30.4	30.3	32.3	32.4	31.6	1.2	3.8
CTC	1 河北	61.4	60.5	61.1	60.8	63.4	61.1	61.4	1.0	1.7
	2 河南	62.9	63.5	63.8	63.8	63.8	62.3	63.4	0.6	0.9
	3 山东	62.2	58.5	53.3	57.6	59.5	53.4	57.4	3.5	6.1
	4 浙江	60.4	60.5	61.2	59.5	62.4	58.0	60.3	1.5	2.5
	5 重庆	53.8	59.6	53.3	51.5	47.4	52.8	53.0	3.9	7.4

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			
	6 广东	67.6	68.2	66.7	65.6	65.3	66.4	66.6	1.1	1.7

表1-10 精密度测试结果汇总表(模拟样品 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			
HCFC-141 b	1 河北	9.2	9.2	9.6	9.5	9.6	9.9	9.5	0.3	2.7
	2 河南	8.9	8.8	8.9	9.0	8.9	9.2	9.0	0.1	1.1
	3 山东	10.6	11.9	11.6	9.4	11.3	8.5	10.6	1.3	13
	4 浙江	9.3	9.7	10.4	8.9	9.6	9.7	9.6	0.5	5.1
	5 重庆	9.7	9.1	10.0	10.0	9.9	9.8	9.8	0.3	3.5
	6 广东	10.1	10.7	10.0	9.8	9.9	10.0	10.1	0.3	3.0
CFC-113	1 河北	58.4	59.5	62.3	64.2	62.7	64.0	61.9	2.4	3.9
	2 河南	57.9	57.7	57.3	58.0	57.3	57.9	57.7	0.3	0.5
	3 山东	67.4	74.5	74.1	63.7	73.9	62.8	69.4	5.5	7.9
	4 浙江	61.5	60.6	60.6	49.6	59.6	58.4	58.4	4.4	7.6
	5 重庆	54.3	53.7	53.8	59.1	54.9	55.8	55.2	2.0	3.7
	6 广东	63.5	66.7	64.8	64.5	65.2	65.7	65.1	1.1	1.7
TCA	1 河北	9.3	8.9	8.7	9.0	9.2	7.8	8.8	0.5	5.9
	2 河南	10.1	10.7	10.1	10.8	10.6	10.5	10.5	0.3	2.9
	3 山东	10.6	11.1	10.8	11.2	10.5	10.5	10.8	0.3	3.0
	4 浙江	11.0	10.5	10.1	10.5	10.8	10.7	10.6	0.3	3.0
	5 重庆	10.1	9.0	11.0	9.4	9.9	9.9	9.9	0.7	6.8
	6 广东	10.2	10.6	10.0	10.3	10.5	10.9	10.4	0.3	2.9
CTC	1 河北	31.3	31.2	31.1	31.2	31.3	31.1	31.2	0.1	0.3
	2 河南	31.6	31.5	32.4	32.3	30.9	31.9	31.8	0.6	1.9
	3 山东	19.4	19.5	21.6	18.6	20.6	19.3	19.8	1.1	5.4
	4 浙江	31.3	30.8	30.0	32.6	30.8	30.6	31.0	0.9	2.7
	5 重庆	25.1	24.9	26.8	26.5	25.1	26.3	25.8	0.8	3.2
	6 广东	34.8	34.7	34.9	35.4	35.3	34.9	35.0	0.3	0.9

1.4 方法准确度测试数据

通过对模拟样品进行加标测定的方式进行准确度验证，模拟样品的具体信息见表 12。

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 1-11~表 1-22。

表1-11 准确度测试结果汇总表(模拟样品 1#)

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
HCFC-14 1b	1 河北	加标测定值	98.3	102	102	103	106	120	106	53.7	86.4
		理论加标值	58.8	59.7	59.6	59.2	58.9	60.8	59.5		
	2 河南	加标测定值	106	106	107	106	107	105	106	57.9	80.1
		理论加标值	60.3	60.3	60.3	60.3	60.3	60.3	60.3		
	3 山东	加标测定值	116	110	115	93.2	118	107	110	59.8	87.7
		理论加标值	55.8	46.7	60.2	53.9	63.8	62	57.1		
	4 浙江	加标测定值	117	113	117	118	117	118	118	58.9	98.3
		理论加标值	58.5	57.8	58.9	58.7	59	59.4	58.7		
	5 重庆	加标测定值	118	106	106	106	110	112	109	52.7	92.6
		理论加标值	62.7	60.8	61.0	60.2	61.3	61.5	61.2		
	6 广东	加标测定值	119	119	115	116	120	122	118	62.6	92.1
		理论加标值	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5		

注：(1) 分别称取 6 个样品进行试验，由于取样量不同，因此理论加标值有所不同。
(2) 样品含量即本底含量，如未检出，用 ND 表示。

表1-12 准确度测试结果汇总表(模拟样品 1#)

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
CFC-113	1 河北	加标测定值	56.4	58.4	59.7	59.6	61.6	65.5	60.2	29.9	99.0
		理论加标值	30.3	30.7	30.7	30.5	30.3	31.3	30.6		
	2 河南	加标测定值	57.3	56.7	57.9	57.3	57.7	55.5	57.1	31.0	86.1
		理论加标值	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3		
	3 山东	加标测定值	68.8	67.6	54.8	67.1	49.7	41.9	58.3	31.2	95.8
		理论加标值	27.7	23.1	29.8	26.7	31.6	30.7	28.3		
	4 浙江	加标测定值	59.0	54.1	60.4	60.2	62.4	57.4	58.9	29.2	101
		理论加标值	29.3	28.9	29.4	29.3	29.5	29.7	29.4		

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
	5 重庆	加标测定值	58.5	52.3	50.1	52.4	55.8	56.0	54.2	23.9	96.2
		理论加标值	32.3	31.3	31.4	31	31.6	31.7	31.5		
	6 广东	加标测定值	63.4	57.5	57.4	57.8	63.2	61.5	60.1	32.1	91.2
		理论加标值	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7		

注：(1) 分别称取 6 个样品进行试验，由于取样量不同，因此理论加标值有所不同。
(2) 样品含量即本底含量，如未检出，用 ND 表示。

表1-13 准确度测试结果汇总表(模拟样品 1#)

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
TCA	1 河北	加标测定值	51.3	48.6	49.6	49.1	49.2	48.6	49.4	ND	82.9
		理论加标值	60.3	60.2	60.0	57.9	59.4	60.0	59.6		
	2 河南	加标测定值	59.1	59.4	59.9	58.5	58.9	58.6	59.1	ND	99.3
		理论加标值	59.2	59.9	59.1	59.3	59.6	59.8	59.5		
	3 山东	加标测定值	64.2	59.0	61.7	57.1	61.0	54.4	59.6	ND	106
		理论加标值	60.0	55.6	56.6	55.6	55.6	55.4	56.4		
	4 浙江	加标测定值	62.1	59.9	58.7	64.0	63.7	60.8	61.5	ND	105
		理论加标值	58.5	57.8	58.9	58.7	59.0	59.4	58.7		
	5 重庆	加标测定值	56.7	51.5	58.8	56.3	52.6	53.6	54.9	ND	94.3
		理论加标值	58.2	56.2	59.3	58.6	57.4	59.7	58.2		
	6 广东	加标测定值	56.2	59.3	58.0	60.1	60.6	60.6	59.1	ND	101
		理论加标值	56.7	59.1	58.7	59.2	59.8	57.6	58.5		

注：(1) 分别称取 6 个样品进行试验，由于取样量不同，因此理论加标值有所不同。
(2) 样品含量即本底含量，如未检出，用 ND 表示。

表1-14 准确度测试结果汇总表(模拟样品 1#)

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
CTC	1 河北	加标测定值	19.2	19.1	18.7	19.1	19.3	21.8	19.5	10.2	92.2

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
		理论加标值	10.0	10.2	10.2	10.1	10.1	10.4	10.2		
2 河南		加标测定值	21.2	21.3	21.5	22.0	21.8	21.1	21.5	10.9	105
		理论加标值	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1		
3 山东		加标测定值	20.6	17.1	20.6	18.2	19.2	18.9	19.1	10.9	86.3
		理论加标值	9.3	7.8	10.0	9.0	10.6	10.3	9.5		
4 浙江		加标测定值	19.6	18.7	20.3	20.9	20.6	21.1	20.2	10.2	102
		理论加标值	9.8	9.6	9.8	9.8	9.8	9.9	9.8		
5 重庆		加标测定值	17.5	16.3	17.4	16.1	16.7	18.1	17.0	7.7	91.2
		理论加标值	10.4	10.1	10.1	10.0	10.2	10.2	10.2		
6 广东		加标测定值	20.1	21.6	20	21.2	20.8	21.3	20.8	11.6	91.1
		理论加标值	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1		

注：(1) 分别称取 6 个样品进行试验，由于取样量不同，因此理论加标值有所不同。
(2) 样品含量即本底含量，如未检出，用 ND 表示。

表1-15 准确度测试结果汇总表(模拟样品 2#)

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
HCFC-14 1b	1 河北	加标测定值	56.9	57.3	57.5	59.9	58.6	56.9	57.9	27.6	102
		理论加标值	29.8	30.1	29.3	29.4	30.2	29.6	29.7		
	2 河南	加标测定值	50.8	51.6	50.1	51.1	51.6	51.6	51.1	27.0	79.5
		理论加标值	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3		
	3 山东	加标测定值	48.4	45.9	43.8	56.5	53.6	48.7	49.5	25.4	95.6
		理论加标值	21.9	24.7	29.5	23.2	26.9	25.2	25.2		
	4 浙江	加标测定值	60.6	60.1	59.6	60.6	63.1	58.3	60.4	29.5	104
		理论加标值	29.3	29.4	29.4	29.9	29.7	29.9	29.6		
	5 重庆	加标测定值	57.5	55.8	52.8	54.9	52.5	61.0	55.8	28.2	89.9
		理论加标值	31.6	30.6	30.3	29.4	30.1	32.1	30.7		
	6 广东	加标测定值	61.8	61.6	61.0	58.0	60.8	63.1	61.1	30.8	100
		理论加标值	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2		

注：(1) 分别称取 6 个样品进行试验，由于取样量不同，因此理论加标值有所不同。

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次			
(2) 样品含量即本底含量, 如未检出, 用 ND 表示。										

表1-16 准确度测试结果汇总表(模拟样品 2#)

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)	
		1次	2次	3次	4次	5次	6次				
CFC-113	1 河北	加标测定值	21.1	21.9	22.0	23.0	22.8	22.5	22.2	10.7	117
		理论加标值	9.9	10.0	9.7	9.7	10.0	9.8	9.9		
	2 河南	加标测定值	19.5	19.6	18.8	18.9	18.9	18.4	19.0	9.6	93.1
		理论加标值	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1		
	3 山东	加标测定值	14.9	14.5	16.3	17.4	16.9	16.5	16.1	7.9	97.6
		理论加标值	7.3	8.2	9.8	7.7	9.0	8.4	8.4		
	4 浙江	加标测定值	20.9	19.0	20.8	20.3	18.2	19.0	19.7	9.7	101
		理论加标值	9.8	9.8	9.8	10.0	9.9	10.0	9.9		
	5 重庆	加标测定值	18.4	17.8	17.2	17.7	17.4	19.8	18.1	8.0	92.7
		理论加标值	11.2	10.8	10.7	10.4	10.7	11.4	10.9		
	6 广东	加标测定值	20.2	23.0	21.2	19.2	21.3	22.2	21.2	10.9	99.0
		理论加标值	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4		
注: (1) 分别称取 6 个样品进行试验, 由于取样量不同, 因此理论加标值有所不同。											
(2) 样品含量即本底含量, 如未检出, 用 ND 表示。											

表1-17 准确度测试结果汇总表(模拟样品 2#)

目标化合物	实验室	平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)	
		1次	2次	3次	4次	5次	6次				
TCA	1 河北	加标测定值	25.4	24.8	25.3	24.5	24.9	25.1	25.0	ND	84.4
		理论加标值	29.7	29.9	30.1	29.4	28.8	29.7	29.6		
	2 河南	加标测定值	29.8	30.0	30.3	29.8	30.6	30.2	30.1	ND	101
		理论加标值	29.4	29.7	29.6	29.9	29.8	29.6	29.7		
	3 山东	加标测定值	30.0	26.6	23.3	28.3	25.7	27.7	26.9	ND	92.4
		理论加标值	30.0	26.8	28.8	31.9	27.8	29.4	29.1		
4 浙江	加标测定值	31.1	30.3	30.6	29.8	30.6	30.2	30.4	ND	103	

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)		
			1次	2次	3次	4次	5次	6次					
		理论加标值	29.3	29.4	29.4	29.9	29.7	29.9	29.6	ND	93.3		
		加标测定值	30.4	29.5	27.2	28.7	26.3	26.1	28.0				
	5 重庆	理论加标值	30.3	30.2	30.0	29.9	30.1	29.4	30.0				
		加标测定值	31.0	33.1	30.4	30.3	32.3	32.4	31.6				
	6 广东	理论加标值	30.4	30.3	29.3	29.7	29.6	29.9	29.9			ND	106
		加标测定值											

注：(1) 分别称取 6 个样品进行试验，由于取样量不同，因此理论加标值有所不同。
(2) 样品含量即本底含量，如未检出，用 ND 表示。

表1-18 准确度测试结果汇总表(模拟样品 2#)

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
CTC	1 河北	加标测定值	128	128	126	130	129	126	128	61.4	112
		理论加标值	59.5	60.1	58.6	58.7	60.2	59.2	59.4		
	2 河南	加标测定值	119	121	119	122	122	124	121	63.4	95.2
		理论加标值	61.0	61.0	61.0	61.0	61.0	61.0	61.0		
	3 山东	加标测定值	98.4	86.9	87.6	111.9	110.7	110.2	101	57.4	86.3
		理论加标值	43.8	49.4	59.0	46.5	53.8	50.3	50.5		
	4 浙江	加标测定值	119	121	119	124	125	114	120	60.3	102
		理论加标值	58.6	58.8	58.7	59.7	59.5	59.8	59.2		
	5 重庆	加标测定值	121	103	105	105	107	124	111	53.0	99.0
		理论加标值	60.1	58.3	57.7	56.0	57.3	61.1	58.4		
	6 广东	加标测定值	127	132	131	127	131	131	130	66.6	105
		理论加标值	60.6	60.6	60.6	60.6	60.6	60.6	60.6		

注：(1) 分别称取 6 个样品进行试验，由于取样量不同，因此理论加标值有所不同。
(2) 样品含量即本底含量，如未检出，用 ND 表示。

表1-19 准确度测试结果汇总表(模拟样品 3#)

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
HCFC-141b	1 河北	加标测定值	19.2	19.0	18.3	19.3	20.1	19.9	19.3	9.5	102
		理论加标值	9.9	9.7	9.3	9.5	9.7	9.7	9.6		
	2 河南	加标测定值	19.2	18.5	18.8	18.9	19.0	17.7	18.7	9.0	94.2

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
		理论加标值	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3		
3 山东		加标测定值	20.2	18.7	20.5	18.7	23.1	21.3	20.4	10.6	94.2
		理论加标值	10.7	11.2	9.3	11.0	10.2	9.9	10.4		
4 浙江		加标测定值	20.0	20.7	19.1	20.9	19.9	19.4	20.0	9.6	105
		理论加标值	9.8	9.8	9.8	10.0	9.9	10.0	9.9		
5 重庆		加标测定值	21.2	19.7	19.2	18.7	19.3	19.2	19.6	9.8	89.9
		理论加标值	10.9	11.4	11.0	10.6	10.9	10.8	10.9		
6 广东		加标测定值	22.1	20.3	20.6	21.6	20.3	19.8	20.8	10.1	105
		理论加标值	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2		

注：(1) 分别称取 6 个样品进行试验，由于取样量不同，因此理论加标值有所不同。
(2) 样品含量即本底含量，如未检出，用 ND 表示。

表1-20 准确度测试结果汇总表(模拟样品 3#)

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
CFC-113	1 河北	加标测定值	127	129	126	131	136	136	131	61.9	117
		理论加标值	60.0	59.2	56.8	57.8	59.3	59.0	58.7		
	2 河南	加标测定值	115	112	113	113	114	107	112	57.7	89.4
		理论加标值	61.1	61.1	61.1	61.1	61.1	61.1	61.1		
	3 山东	加标测定值	145	146	97.3	142	134	143	135	69.4	105
		理论加标值	64.0	67.5	55.9	65.7	61.1	59.7	62.3		
	4 浙江	加标测定值	121	121	117	123	116	119	119	58.4	103
		理论加标值	58.6	58.8	58.7	59.7	59.5	59.8	59.2		
	5 重庆	加标测定值	114	111	104	101	102	106	106	55.2	87.0
		理论加标值	58.4	61.1	58.9	57.2	58.7	57.8	58.7		
	6 广东	加标测定值	130	130	123	128	128	130	128	65.1	103
		理论加标值	61.1	61.1	61.1	61.1	61.1	61.1	61.1		

注：(1) 分别称取 6 个样品进行试验，由于取样量不同，因此理论加标值有所不同。
(2) 样品含量即本底含量，如未检出，用 ND 表示。

表1-21 准确度测试结果汇总表(模拟样品 3#)

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
TCA	1 河北	加标测定值	9.3	8.9	8.7	9.0	9.2	7.8	8.8	ND	88.7
		理论加标值	10.0	9.8	9.7	10.0	10.1	10.0	9.9		
	2 河南	加标测定值	10.1	10.7	10.1	10.8	10.6	10.5	10.5	ND	106
		理论加标值	9.9	10.0	9.9	9.9	9.9	9.8	9.9		
	3 山东	加标测定值	10.6	11.1	10.8	11.2	10.5	10.5	10.8	ND	115
		理论加标值	9.7	9.3	9.2	9.5	9.2	9.4	9.4		
	4 浙江	加标测定值	11.0	10.5	10.1	10.5	10.8	10.7	10.6	ND	107
		理论加标值	9.8	9.8	9.8	10.0	9.9	10.0	9.9		
	5 重庆	加标测定值	10.1	9.0	11.0	9.4	9.9	9.9	9.9	ND	100
		理论加标值	9.6	9.7	10.2	10.0	10.0	9.9	9.9		
	6 广东	加标测定值	10.2	10.6	10.0	10.3	10.5	10.9	10.4	ND	106
		理论加标值	9.9	10.1	9.8	9.6	9.6	9.8	9.8		

注：(1) 分别称取 6 个样品进行试验，由于取样量不同，因此理论加标值有所不同。
 (2) 样品含量即本底含量，如未检出，用 ND 表示。

表1-22 准确度测试结果汇总表(模拟样品 3#)

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
CTC	1 河北	加标测定值	61.3	60.6	58.7	60.6	63.1	61.9	61.1	31.2	102
		理论加标值	30.0	29.6	28.4	28.9	29.7	29.5	29.4		
	2 河南	加标测定值	61.8	63.0	63.0	61.6	62.6	60.6	62.1	31.8	98.1
		理论加标值	30.9	30.9	30.9	30.9	30.9	30.9	30.9		
	3 山东	加标测定值	51.8	54.3	42.3	51.4	51.9	50.4	50.3	19.8	97.8
		理论加标值	32.0	33.7	27.9	32.9	30.6	29.8	31.2		
	4 浙江	加标测定值	59.1	60.1	58.5	60.8	58.8	59.3	59.4	31.0	95.9
		理论加标值	29.3	29.4	29.4	29.9	29.7	29.9	29.6		
	5 重庆	加标测定值	59.8	56.7	49.5	51.8	52.8	54.2	54.1	25.8	91.9
		理论加标值	30.7	32.1	30.9	30.0	30.8	30.4	30.8		

目标化合物	实验室		平行测定结果 (%)						平均值 (%)	样品含量均值 (%)	加标回收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
6 广东	加标测定值		66.5	64.9	64.8	66.8	66.4	68.2	66.3	35.0	102
	理论加标值		30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6		

注：(1) 分别称取 6 个样品进行试验，由于取样量不同，因此理论加标值有所不同。
(2) 样品含量即本底含量，如未检出，用 ND 表示。

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，HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的方法检出限分别为 0.5%、0.5%、0.4%和 0.5%。

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	
HCFC-141b	方法检出限	0.3	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3	0.5
CFC-113	方法检出限	0.3	0.3	0.3	0.5	0.4	0.4	0.5
TCA	方法检出限	0.2	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4
CTC	方法检出限	0.2	0.3	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5

2.2 方法精密度数据汇总

对验证单位测定模拟样品得到的精密度数据进行分析，结果统计见表 2-2~表 2-5。

表2-2 精密度测试数据汇总表 (HCFC-141b)

实验室号	模拟样品 1 [#]			模拟样品 2 [#]			模拟样品 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	53.7	1.4	2.7	27.6	1.2	4.2	9.5	0.3	2.7

实验室号	模拟样品 1 [#]			模拟样品 2 [#]			模拟样品 3 [#]		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
2 河南	57.9	0.6	1.0	27.0	0.7	2.6	9.0	0.1	1.1
3 山东	59.8	5.0	8.4	25.4	2.0	7.7	10.6	1.3	13
4 浙江	58.9	0.8	1.4	29.5	0.7	2.4	9.6	0.5	5.1
5 重庆	52.7	1.8	3.3	28.2	1.0	3.5	9.8	0.3	3.5
6 广东	62.6	1.5	2.4	30.8	0.5	1.6	10.1	0.3	3.0
\bar{x} (%)	57.6			28.1			9.8		
S' (%)	3.8			1.9			0.5		
RSD' (%)	6.5			6.8			5.6		
重复性限 r (%)	6.6			3.2			1.7		
再现性限 R (%)	12.1			6.0			2.2		

表2-3 精密度测试数据汇总表 (GFC-113)

实验室号	模拟样品 1 [#]			模拟样品 2 [#]			模拟样品 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	29.9	0.9	2.9	10.7	0.5	4.6	61.9	2.4	3.9
2 河南	31.0	0.8	2.6	9.6	0.3	3.1	57.7	0.3	0.5
3 山东	31.2	3.6	12	7.9	1.1	14	69.4	5.5	7.9
4 浙江	29.2	0.9	3.2	9.7	0.4	3.6	58.4	4.4	7.6
5 重庆	23.9	2.0	8.1	8.0	0.3	3.9	55.2	2.0	3.7
6 广东	32.1	0.7	2.2	10.9	0.5	4.6	65.1	1.1	1.7
\bar{x} (%)	29.6			9.5			61.3		
S' (%)	2.9			1.3			5.3		
RSD' (%)	10			14			8.6		
重复性限 r (%)	5.1			1.6			8.9		
再现性限 R (%)	9.5			3.9			16.9		

表2-4 精密度测试数据汇总表 (TCA)

实验室号	模拟样品 1 [#]			模拟样品 2 [#]			模拟样品 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	49.4	1.0	2.1	25.0	0.3	1.4	8.8	0.5	5.9
2 河南	59.1	0.5	0.8	30.1	0.3	1.0	10.5	0.3	2.9
3 山东	59.6	3.5	5.9	26.9	2.3	8.6	10.8	0.3	3.0
4 浙江	61.5	2.1	3.4	30.4	0.5	1.5	10.6	0.3	3.0
5 重庆	54.9	2.8	5.1	28.0	1.8	6.3	9.9	0.7	6.8
6 广东	59.1	1.7	2.9	31.6	1.2	3.8	10.4	0.3	2.9
\bar{x} (%)	57.3			28.7			10.2		
S' (%)	4.4			2.5			0.7		
RSD' (%)	7.7			8.6			7.2		
重复性限 r (%)	6.1			3.7			1.2		
再现性限 R (%)	13.6			7.7			2.3		

表2-5 精密度测试数据汇总表 (CTC)

实验室号	模拟样品 1 [#]			模拟样品 2 [#]			模拟样品 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	10.2	0.2	1.7	61.4	1.0	1.7	31.2	0.1	0.3
2 河南	10.9	0.3	2.8	63.4	0.6	0.9	31.8	0.6	1.9
3 山东	10.9	0.7	6.2	57.4	3.5	6.1	19.8	1.1	5.4
4 浙江	10.2	0.5	4.5	60.3	1.5	2.5	31.0	0.9	2.7
5 重庆	7.7	0.7	9.4	53.0	3.9	7.4	25.8	0.8	3.2
6 广东	11.6	0.2	1.7	66.6	1.1	1.7	35.0	0.3	0.9
\bar{x} (%)	10.3			60.4			29.1		
S' (%)	1.4			4.7			5.4		
RSD' (%)	13			7.8			19		
重复性限 r (%)	1.4			6.5			2.0		
再现性限	4.0			14.5			15.3		

实验室号	模拟样品 1 [#]			模拟样品 2 [#]			模拟样品 3 [#]		
	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (%)	S_i (%)	RSD_i (%)
R(%)									

结论：6 个实验室分别对 3 个模拟样品进行了 6 次平行测定。实验室内相对标准偏差为 0.3%~14%；实验室间相对标准偏差为 5.6%~19%；重复性限为 1.2%~8.9%；再现性限为 2.2%~16.9%。

2.3 方法准确度数据汇总

对验证实验室测定模拟样品加标得到的准确度数据进行分析,结果统计见表 2-6~表 2-8。

表2-6 准确度测试数据汇总表（模拟样品 1#）

实验室编号	加标回收率 (%)			
	HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
1 河北	86.4	99.0	82.9	92.2
2 河南	80.1	86.1	99.3	105
3 山东	87.7	95.8	106	86.3
4 浙江	98.3	101	105	102
5 重庆	92.6	96.2	94.3	91.2
6 广东	92.1	91.2	101	91.1
加标回收率均值	89.5	94.9	98.1	94.6
加标回收率标准偏差	6.2	5.4	8.5	7.2

表2-7 准确度测试数据汇总表（模拟样品 2#）

实验室编号	加标回收率 (%)			
	HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
1 河北	102	117	84.4	112
2 河南	79.5	93.1	101	95.2
3 山东	95.6	97.6	92.4	86.3
4 浙江	104	101	103	102
5 重庆	89.9	92.7	93.3	99.0
6 广东	100	99.0	106	105
加标回收率均值	95.2	100	96.7	99.9
加标回收率标准偏差	9.2	8.9	8.1	8.8

表2-8 准确度测试数据汇总表（模拟样品 3#）

实验室编号	加标回收率 (%)			
	HCFC-141b	CFC-113	TCA	CTC
1 河北	102	117	88.7	102
2 河南	94.2	89.4	106	98.1
3 山东	94.2	105	115	97.8
4 浙江	105	103	107	95.9
5 重庆	89.9	87.0	100	91.9
6 广东	105	103	106	102
加标回收率均值	98.4	101	104	98.0
加标回收率标准偏差	6.4	11.0	8.8	3.8

结论：6 个实验室分别对目标化合物含量不同的 3 个模拟样品进行了加标回收测定，加标回收率均值为 89.5%~104%。HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的加标回收率最终值模拟样品 1#为 89.5%±12.4%、94.9%±10.8%、98.1%±17.0%和 94.6±14.4%；模拟样品 2#为 95.2%±18.4%、100%±17.8%、96.7%±16.2%和 99.9%±17.6%；模拟样品 3#为 98.4%±12.8%、101%±22.0%、104%±17.6%和 98.0%±7.6%。

3 方法验证结论

(1) 方法检出限及测定下限

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，HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的方法检出限分别为 0.5%、0.5%、0.4%和 0.5%，对应的测定下限分别为 2.0%、2.0%、1.6%和 2.0%。

(2) 方法精密度

6 个实验室分别对 3 个模拟样品进行了 6 次平行测定。实验室内相对标准偏差为 0.3%~14%；实验室间相对标准偏差为 5.6%~19%；重复性限为 1.2%~8.9%；再现性限为 2.2%~16.9%。

方法精密度具体测试结果见表 3-1。

表3-1 方法精密度(模拟样品)

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/ (%)
HCFC-141b	57.6	1.0~8.4	6.5	6.6	12.1
	28.1	1.6~7.7	6.8	3.2	6.0
	9.8	1.1~13	5.6	1.7	2.2
CFC-113	29.6	2.2~12	10	5.1	9.5

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/ (%)
	9.5	3.1~14	14	1.6	3.9
	61.3	0.5~7.9	8.6	8.9	16.9
TCA	57.3	0.8~5.9	7.7	6.1	13.6
	28.7	1.0~8.6	8.6	3.7	7.7
	10.2	2.9~6.8	7.2	1.2	2.3
CTC	10.3	1.7~9.4	13	1.4	4.0
	60.4	0.9~6.1	7.8	6.5	14.5
	29.1	0.3~5.4	19	2.0	15.3

(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个模拟样品进行了加标回收测定，加标回收率均值为89.5%~104%。

方法准确度具体测试结果见表3-2。

表3-2 方法准确度(模拟样品)

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 $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
HCFC-141b	57.6	59.6	89.5	89.5 ± 12.4
	28.1	29.3	95.2	95.2 ± 18.4
	9.8	10.2	98.4	98.4 ± 12.8
CFC-113	29.6	30.1	94.9	94.9 ± 10.8
	9.5	9.9	100	100 ± 17.8
	61.3	60.2	101	101 ± 22.0
TCA	57.3	58.5	98.1	98.1 ± 17.0
	28.7	29.7	96.7	96.7 ± 16.2
	10.2	9.8	104	104 ± 17.6
CTC	10.3	10.0	94.6	94.6 ± 14.4
	60.4	58.2	99.9	99.9 ± 17.6
	29.1	30.4	98.0	98.0 ± 7.6