

附件 3

《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》  
(征求意见稿) 编制说明

《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》编制组

二〇一九年八月

项目名称：组合聚醚中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的测定 顶空/  
气相色谱-质谱法

项目统一编号：

项目承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：陈焯 谭丽 刘方 袁懋 李憬然 刘进斌 李明珠

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

生态环境监测司项目负责人：陆泗进

# 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.....	2
2.3 我国 ODS 的淘汰和消费情况.....	3
2.4 聚氨酯泡沫塑料.....	3
2.5 相关环保标准和环保工作的需要.....	5
3 国内外相关分析方法研究.....	6
3.1 主要国家、地区及国际组织的相关分析方法.....	6
3.2 国内相关分析方法.....	6
3.3 与本标准的关系.....	7
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	7
4.1 标准制订的基本原则.....	7
4.2 标准制订的技术路线.....	8
5 方法研究报告.....	9
5.1 方法研究的目标.....	9
5.2 方法原理.....	9
5.3 试剂和材料.....	9
5.4 仪器和设备.....	9
5.5 样品采集和保存.....	10
5.6 分析步骤.....	10
5.7 结果计算与表示.....	23
5.8 方法检出限.....	25
5.9 精密度试验.....	26
5.10 准确度试验.....	27
5.11 质量保证和质量控制.....	28
6 方法验证.....	30
6.1 方法验证方案.....	30
6.2 方法验证过程.....	32
6.3 方法验证结论.....	32
7 与开题报告的差异说明.....	32
8 标准实施建议.....	32
9 参考文献.....	32
附一 方法验证报告.....	35

# 《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》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检测的标准分析方法。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

接到标准制订任务后，总站立即成立了标准编制组（以下简称“编制组”），由具有丰富气相色谱和气相色谱-质谱分析经验，多年从事环境监测分析工作的同志组成。

#### 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，确定采用顶空/气相色谱-质谱法测定组合聚醚中消耗臭氧层物质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

2019 年 1-6 月，参照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）<sup>[1]</sup>中的相关规定，按照技术路线，编制组开展了标准方法研究工作，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，同时组织国家环境分析测试中心、浙江省环境监测中心、山东省环境监测中心、广东省环境监测中心和重庆市生态环境监测中心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

2019 年 6 月，编制组完成《污染源 组合聚醚中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的测定 顶空/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

2019年7月8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）标准名称变更为《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》；（2）增加样品采集方法；（3）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。由于卤代烷性质几近完美，因此被迅速应用到诸多领域。尤其是在制冷、灭火器材、泡沫塑料等行业，卤代烷被大量使用。这些大量使用的卤代烷很多都能够穿越对流层顶，进入平流层破坏大气臭氧层，危害人类生存环境，这类物质被称为消耗臭氧层物质（ODS）。

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、极易挥发性<sup>[2,3]</sup>，主要用于制冷剂、气雾剂、发泡剂和清洗剂。

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。

### 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 10~50 km），其中距地表 15~30 km 的位置臭氧浓度最高，这个部分被称为臭氧层。它可以吸收太阳光中的大部分紫外线，尤其是对生物有伤害的 UVB 紫外线，因而可避免人和其他生物遭受这些紫外线的伤害。

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，一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。

紫外线分为三个波段，100~295nm 的 UV-C 对生物危害最大，但是渗透力较差，被臭氧层全部吸收；295~320nm 的 UV-B 对生物有一定危害，大部分被臭氧层吸收；320~400nm 的 UV-A 对生物基本无害，穿透力最强因而全部通过臭氧层。UV-C 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。UV-B 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，UV-C 和 UV-B 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<sup>[2]</sup>。

### 2.3 我国 ODS 的淘汰和消费情况

《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》）中规定的需淘汰的 ODS 物质中，在我国生产和消费的 ODS 包括六类 94 种<sup>[4]</sup>，这六类物质是 CFCs、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、1,1,1-三氯乙烷（TCA）、HCFCs 和甲基溴（MBr）。生产和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、哈龙、四氯化碳（CTC）、1,1,1-三氯乙烷（TCA）和甲基溴（MBr）的淘汰，正在开展 HCFCs 的削减和淘汰，即将开展 HFCs 的削减。

2016 年我国相关行业的氢氯氟烃消费量见表 1<sup>[5]</sup>。当前我国消费的 ODS 主要以二氟一氯甲烷（HCFC-22）、一氟二氯乙烷（HCFC-141b）和一氟二氯乙烷（HCFC-142b）为主，这三种物质占全国消费量的 99.9%（ODP 吨）。

表1 2016 年我国相关行业氢氯氟烃消耗量（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。

就工业产品而言，聚氨酯泡沫塑料制造仍是当前氢氯氟烃消耗量最多的行业。因此，本标准主要针对聚氨酯泡沫生产中可能涉及的禁用或受控的氯氟烃、氢氯氟烃类 ODS 物质的测定开展研究。

### 2.4 聚氨酯泡沫塑料

#### 2.4.1 消费情况

聚氨酯是聚氨基甲酸酯的简称，凡是在高分子主链上含有许多重复-NHCOO-基团的高

分子化合物通称为聚氨酯。聚氨酯制品种类主要包括泡沫塑料、弹性体、纤维、革鞋树脂、涂料、密封剂和胶黏剂等。其中，泡沫塑料是聚氨酯制品中产销量最大的类别。

通过调整原料配方和工艺参数，可以得到硬度不同的泡沫。根据泡沫硬度的不同，可将聚氨酯泡沫分为软质、半硬质和硬质泡沫。软质泡沫应用于床垫、沙发、服装衬垫、汽车座椅等；硬质泡沫作为绝热性能最好的材料，主要应用于冰箱、冰柜、冷库、集装箱等制冷保温装置和设备、供热管道和建筑屋顶、外墙绝热保温、空调管道绝热保温以及作为以塑代木材料等；半硬质泡沫主要用于汽车等交通工具内装饰和吸能缓冲材料<sup>[6]</sup>。

硬质聚氨酯泡沫塑料（简称聚氨酯硬泡）在聚氨酯制品中的消费用量比例达 21.9%，高于软质聚氨酯泡沫塑料占比（16.7%），仅次于合成革浆料占比（22.9%）<sup>[6]</sup>。由于合成革浆料行业不涉及 ODS 管控物质的使用，因此，本标准以硬质聚氨酯泡沫行业为主要研究对象，针对该行业生产中可能涉及的 ODS 管控物质的测定开展方法研究。

## 2.4.2 硬质聚氨酯泡沫

### 2.4.2.1 生产原料

硬质聚氨酯泡沫的制备以液态多元醇和异氰酸酯作为化学原材料，同时以一种低沸点的液体作为发泡剂。除此之外，还会添加表面活性剂、催化剂、阻燃剂等助剂。

常见的多元醇种类包括聚酯多元醇、聚醚多元醇等。由于聚醚多元醇耐水解、可调控性强等特点，是目前聚氨酯泡沫塑料制造主要使用的原料。聚醚多元醇主要成分是单体聚醚，多为浅黄色黏稠液体，一般自身不发生反应。添加了发泡剂、交联剂、催化剂、匀泡剂等助剂的聚醚多元醇，被称作组合聚醚，俗称组合聚醚。

异氰酸酯俗称黑料，不含发泡剂，为深棕色黏稠液体，可与醇类、胺和水发生反应。

### 2.4.2.2 发泡剂<sup>[7,8]</sup>

发泡剂根据发泡原理不同，可以分为物理发泡剂和化学发泡剂。硬泡体系多采用物理发泡剂，物理发泡剂多是一些低沸点的小分子液体化合物，氯氟烃、含氢氯氟烃等均为此类发泡剂。其发泡原理比较简单。组合聚醚、黑料混合后，在搅拌下很快发生反应，在反应热的作用下，液态物理发泡剂气化，使反应物膨胀形成泡沫。

由于含氯氟烃类发泡剂具有生产工艺成熟、价格低廉等优势，被广泛用于聚氨酯泡沫塑料生产的物理发泡剂。第一代氯氟烃类物理发泡剂氟利昂的代表物是 CFC-11。1958 年，杜邦公司首次成功应用 CFC-11 做物理发泡剂制备了硬质聚氨酯泡沫塑料。CFC-11 不燃烧，无腐蚀性，蒸汽导热系数低，毒性低，沸点适宜，化学性能稳定，使用安全。制备的硬质聚氨酯泡沫塑料性能优异，机械强度高，尺寸稳定性好，导热系数低，加工成型性好。鉴于 CFCs 对大气臭氧层的严重破坏性，按照《蒙特利尔议定书》的相关规定，自 2010 年 1 月 1 日起，我国已全面禁止生产和使用。

第一类 CFC-11 的替代品是含氢氯氟烃（HCFCs），目前在我国使用较为普遍。由于氢碳成分增多，氯含量减少，对臭氧层的破坏能力有所降低。但仍不可避免对臭氧层的破坏。因此 HCFCs 也只能作为一种过渡性的物理发泡剂。用作硬质聚氨酯泡沫塑料发泡剂的主要化合物是一氟二氯乙烷（HCFC-141b），其次是二氟一氯甲烷（HCFC-22）等。含氢氯氟烃

类物质作为一种过渡性的发泡剂，由于其对臭氧层破坏力较大，也即将被淘汰。

第二类 CFC-11 的替代品是氢氟烃（HFCs）类物质，其分子中不含氯原子，不破坏臭氧层。作为 HCFC-141b 的替代物，较受关注的种类有 HFC-134a、HFC-245fa 等。虽然 HFCs 不破坏臭氧层，但其温室效应潜能值（GWP）较高，无法避免温室气体排放对环境造成污染或破坏的问题。

第三类 CFC-11 的替代品是戊烷系列碳氢化合物，ODP 值为零，主要有 3 种：正戊烷、异戊烷和环戊烷。其最大的优势是价廉，但主要缺点是易燃，可与空气形成爆炸性混合物。由于环戊烷的导热系数较小，硬质聚氨酯泡沫塑料主要是以环戊烷作发泡剂。

第四类 CFC-11 的替代品是 CO<sub>2</sub>，利用水与异氰酸酯反应生成 CO<sub>2</sub> 或直接使用液态 CO<sub>2</sub> 作发泡剂。以异氰酸酯和水反应生成的 CO<sub>2</sub> 作发泡剂，习惯上称之为水发泡。水发泡的优点是 CO<sub>2</sub> 的 ODP 值为零，无毒、安全，不用投资改造发泡设备，投资较低，因而有一定吸引力。缺点是发泡过程中多元醇组分黏度较高，发泡压力和泡沫温度都较高，泡沫塑料与基材的黏合性变差，而最大的缺点是硬泡的导热系数高。

## 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》<sup>[9]</sup>中规定的受控物质一共包括 96 种 ODS 和 18 种氢氟烃化合物（HFCs），共计 114 种。其中，受控的 ODS 物质一共分为六大类，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》<sup>[10]</sup>。其中，受控物质分为八大类，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、溴氯甲烷和甲基溴。

鉴于目前我国 ODS 消耗量较大的行业主要集中在工业生产，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 监督管理提供必需的技术支持。

### 2.5.2 环保标准的需要

就工业产品而言，聚氨酯泡沫塑料（PUF）制造是当前氢氯氟烃消耗量最多的行业（表 1）。氯氟烃、氢氯氟烃类物质属于当前 ODS 管控物质，曾经或正在用作生产硬质聚氨酯泡沫的发泡剂。目前，有关硬质聚氨酯泡沫中氯氟烃、氢氯氟烃类物质测定的现行国家标准方法仅有《硬质聚氨酯泡沫塑料中残留发泡剂的测定》（QB/T 5114-2017）<sup>[11]</sup>。

该标准方法针对的目标工业产品为硬质聚氨酯泡沫，目标组分涉及氯氟烃、氢氯氟烃等共 10 种化合物。先采取液氮冷冻、机械挤压泡沫样品后，使泡孔中的气体逸出，再采用水浴加热使气固两相达平衡，顶空进样经气相色谱-电子捕获检测器测定。

QB/T 5114-2017 标准在标准物质获得、前处理方法、分析仪器和测定意义方面尚存在一定问题：标准中使用的目标组分纯品物质，目前无法通过商品化途径购买；前处理装置需



特殊定制，且对部分技术细节未给出明确要求；电子捕获检测器定性能力有限，不能有效避免假阳性检出；定量测定硬质聚氨酯泡沫中残留发泡剂的实际意义不够明确。

因此，为有效服务 ODS 受控物质的监管，拟针对硬质聚氨酯泡沫生产原料—组合聚醚中可能存在的氯氟烃、氢氯氟烃等受控发泡剂建立顶空/GC-MS 的定量分析方法。

### 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

国外有关工业产品中相关组分测定的标准分析方法不多，仅美国材料与试验协会（ASTM）颁布的 D 7132-14《挤出型聚苯乙烯泡沫塑料中残留发泡剂的标准测定方法》<sup>[12]</sup>。该方法采用溶剂浸出-气相色谱分析聚苯乙烯泡沫中残留的有机发泡剂，但并未给出有机发泡剂的具体种类和名称。

#### 3.2 国内相关分析方法

工业产品中相关组分测定的国内标准方法主要涉及工业用原料、灭火器类和聚氨酯泡沫塑料三个方面（表 2）。

表2 国内相关标准方法

类别	标准名称	相关组分	分析方法
工业用原料	《工业用一氟三氯甲烷》 (GB/T 7371-1987)	一氟三氯甲烷 (CFC-11)	气相色谱仪 (FID)
	《工业用二氟二氯甲烷》 (GB/T 7372-1987)	二氟二氯甲烷 (CFC-12)	气相色谱仪 (FID)
	《工业用氟代甲烷类纯度的测定 气相色谱法》(GB/T 7375-2006)	一氟三氯甲烷 (CFC-11)、二氟二氯甲烷 (CFC-12)、二氟一氯甲烷 (HCFC-22)	气相色谱仪 (FID)
灭火器类	《氢氟烃类灭火剂》(GB 35373-2017)	氢氟烃 (HFCs)	气相色谱仪 (FID)
	《二氟一氯一溴甲烷灭火剂》 (GB 4065-1983)	二氟一氯一溴甲烷 (1211)	气相色谱仪 (TCD)
	《三氟一溴甲烷灭火剂》(GB 6051-1985)	三氟一溴甲烷 (1301)	气相色谱仪 (TCD)
	《七氟丙烷灭火剂》(GB 18614-2012)	七氟丙烷 (HFC227ea)	气相色谱仪 (FID)
	《六氟丙烷灭火剂》(GB 25971-2010)	六氟丙烷 (HFC235fa)	气相色谱仪 (FID)
泡沫塑料	《硬质聚氨酯泡沫塑料中残留发泡剂的测定》(QB/T 5114-2017)	一氟三氯甲烷 (CFC-11)、一氟二氯乙烷 (HCFC-141b)、二氟一氯甲烷 (HCFC-22)、五氟丙烷 (HFC-245fa)、五氟丁烷	气相色谱仪 (ECD)

类别	标准名称	相关组分	分析方法
		(HFC-365mfc)、七氟丙烷 (HFC-227ea) 和四氟乙烷 (HFC-134a)	
	《硬质聚氨酯泡沫中残留发泡剂的测定》(DB 32/T 1718-2011)	一氟三氯甲烷 (CFC-11)、一氟二氯乙烷 (HCFC-141b)、五氟丙烷 (HFC-245fa)、五氟丁烷 (HFC-365mfc)	气相色谱仪 (FID)
	《聚苯乙烯泡沫中残留发泡剂的测定》(DB 32/T 1719-2011)	二氟一氯甲烷 (HCFC-22)、一氟二氯乙烷 (HCFC-141b)、二氟乙烷 (HFC-152a)	气相色谱仪 (FID)

工业用原料中相关组分测定的标准方法<sup>[13-15]</sup>有《工业用一氟三氯甲烷》(GB/T 7371-1987)、《工业用二氟二氯甲烷》(GB/T 7372-1987)和《工业用氟代甲烷类纯度的测定 气相色谱法》(GB/T 7375-2006)。上述方法规定了工业用氟氯代甲烷类物质纯度的测定方法。

灭火器中相关组分测定的标准方法<sup>[16-20]</sup>有《氢氟烃类灭火剂》(GB 35373-2017)、《二氟一氯一溴甲烷灭火剂》(GB 4065-1983)、《三氟一溴甲烷灭火剂》(GB 6051-1985)、《七氟丙烷灭火剂》(GB 18614-2012)和《六氟丙烷灭火剂》(GB 25971-2010)。上述方法规定了灭火器中氢氟烃等特定卤代烷类物质纯度的测定方法。

聚氨酯泡沫中相关组分测定的标准方法<sup>[11, 21-22]</sup>有《硬质聚氨酯泡沫塑料中残留发泡剂的测定》(QB/T 5114-2017)、《硬质聚氨酯泡沫中残留发泡剂的测定》(DB32/T 1718-2011)和《聚苯乙烯泡沫中残留发泡剂的测定》(DB32/T 1719-2011)。上述方法规定了硬质聚氨酯和聚苯乙烯泡沫中氟氯烃、氢氟氯烃和氢氟烃类残留发泡剂的测定方法。

### 3.3 与本标准的关系

现行《硬质聚氨酯泡沫塑料中残留发泡剂的测定》(QB/T 5114-2017)<sup>[11]</sup>标准方法的测定对象是一定密度范围的闭孔型硬质聚氨酯泡沫。

由于受管控的氯氟烃、氢氯氟烃类物质沸点低、易挥发，其作为发泡剂在硬质聚氨酯泡沫生产过程中会大量挥发逸散。因此，相比测定泡沫本身残留发泡剂的含量，测定泡沫生产原料中发泡剂的含量更具实际意义。

本标准方法针对硬质聚氨酯泡沫生产原料——组合聚醚中可能存在的 CFC-11 等管控的 ODS 类发泡剂的测定开展方法研究，并建立相应的测定方法。

## 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 20001.4-2001)<sup>[23]</sup>、《标准化工作导则》(GB/T 1.1-2000)<sup>[24]</sup>及《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T

168-2010)<sup>[1]</sup>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:方法的检出限和测定范围满足相关工作需求;方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求;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

以我国相关行业的氢氯氟烃消费量为依据,选择当前氢氯氟烃消耗量最多的聚氨酯泡沫行业为目标行业。考虑到硬质聚氨酯泡沫的消费量大,且其生产过程中可能涉及禁用或受控 ODS 物质,因此本标准以硬质聚氨酯泡沫生产原料——组合聚醚为主要研究对象。

结合我国 2010 年发布的《中国受控消耗臭氧层物质清单》<sup>[10]</sup>,以及用作硬质聚氨酯泡沫生产的主要发泡剂种类,将氯氟烃发泡剂 CFC-11、含氢氯氟烃发泡剂 HCFC-141b 和 HCFC-22,即第一代物理发泡剂及其第一类替代品作为本标准方法的目标组分,研究建立相应的测试方法。

在文献调研和前期试验的基础上,确定样品前处理方法及仪器分析条件,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。

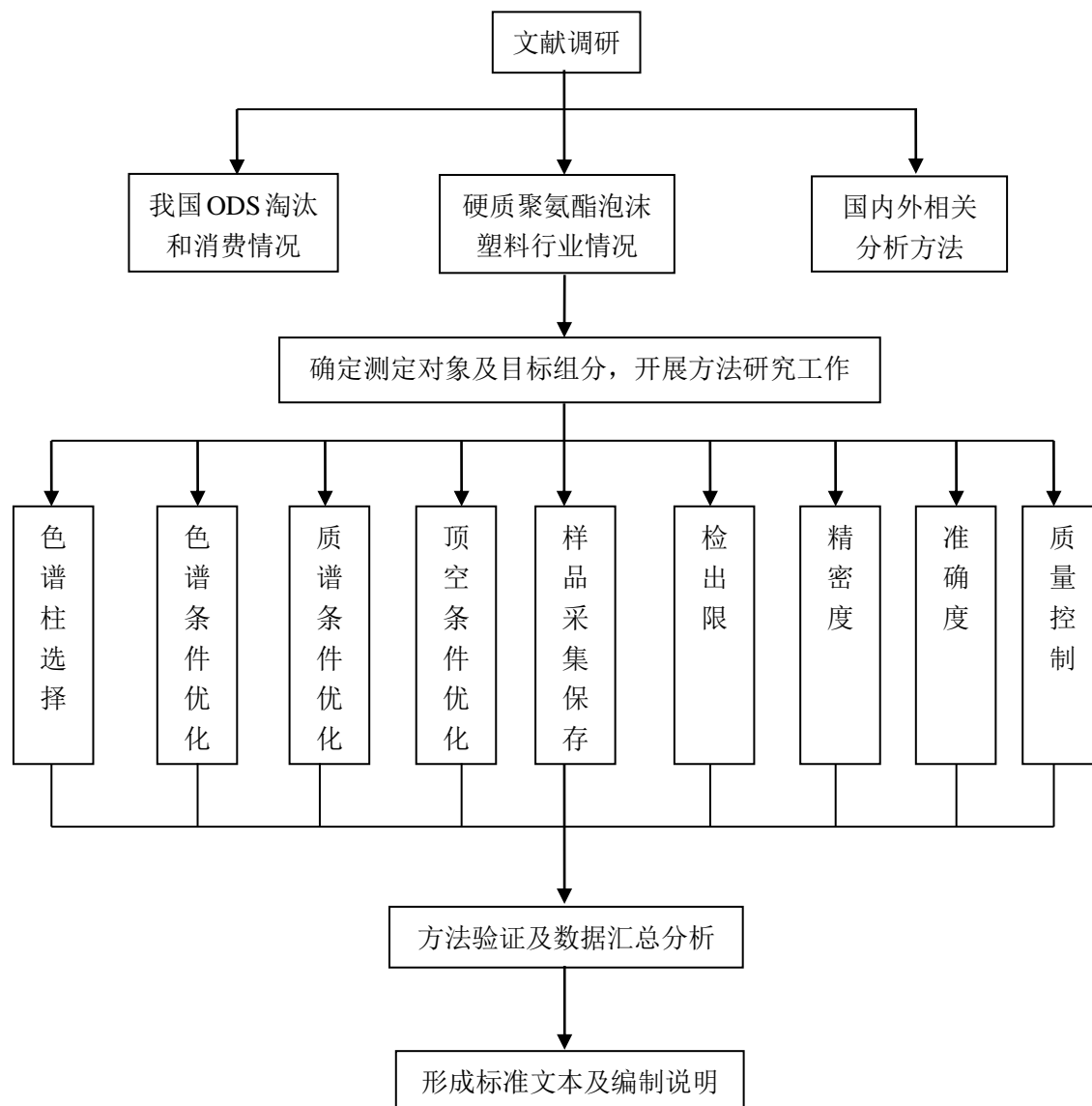


图 1 技术路线

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定组合聚醚中二氟一氯甲烷（HCFC-22）、一氟三氯甲烷（CFC-11）和一氟二氯乙烷（HCFC-141b）等消耗臭氧层物质的顶空/气相色谱-质谱法。

现行环境质量标准及排放标准中未涉及组合聚醚中相关目标物的浓度限值及排放要求。为服务于 ODS 类物质的监督监管，本标准的测定对象为工业产品组合聚醚，测定的目标物为受管控的氟氯烃和氢氟氯烃类发泡剂，具体为现已禁用的 CFC-11、正在开展削减和淘汰的 HCFC-22 和 HCFC-141b。此外，考虑到组合聚醚中目标物的含量水平相对较高（ $\mu\text{g/g}$  级别），本方法应能充分满足实际监测工作的需求，即对组合聚醚中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 实现准确测定。

### 5.2 方法原理

在一定温度条件下，顶空瓶内样品中的目标组分向液上空间挥发，产生一定的蒸汽压，并达到气液两相平衡。取气相样品进入气相色谱分离后，经质谱检测器检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性，内标法定量。

### 5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

5.3.1 甲醇（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ）：色谱纯。

5.3.2 一氟三氯甲烷（CFC-11）标准溶液： $\rho(\text{CCl}_3\text{F})=200\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。或其他浓度的标准溶液临用现配稀释至  $\rho(\text{CCl}_3\text{F})=200\text{ mg/L}$ 。

5.3.3 一氟二氯乙烷（HCFC-141b）标准溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F})=200\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。或其他浓度的标准溶液临用现配稀释至  $\rho(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F})=200\text{ mg/L}$ 。

5.3.4 二氟一氯甲烷（HCFC-22）标准溶液： $\rho(\text{CHClF}_2)=200\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。或其他浓度的标准溶液临用现配稀释至  $\rho(\text{CHClF}_2)=200\text{ mg/L}$ 。

5.3.5 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。或其他浓度的标准溶液临用现配稀释至  $\rho(\text{CH}_2\text{BrCl})=2000\text{ mg/L}$ 。

5.3.6 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。

5.3.7 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

### 5.4 仪器和设备

5.4.1 气相色谱-质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温；质谱部分具 70eV 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。

5.4.2 自动顶空进样器：加热温度控制范围在室温至 100℃ 可调，温度控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

5.4.3 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。

- 5.4.4 天平：感量 0.0001g。
- 5.4.5 采样瓶：40 ml 棕色螺口玻璃瓶，具聚四氟乙烯（PTFE）内衬的硅橡胶垫，或其他同类采样瓶。
- 5.4.6 顶空进样瓶：20 ml 玻璃顶空瓶，具密封垫（聚四氟乙烯/硅橡胶材质）、密封盖（螺旋盖或一次性压盖），也可使用与自动顶空进样器配套的玻璃顶空瓶。
- 5.4.7 气密性注射器：2.5 ml、5ml。
- 5.4.8 玻璃比色管：10ml。
- 5.4.9 采样勺：长手柄金属材质。
- 5.4.10 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.5 样品采集和保存

组合聚醚是在出厂前由生产厂家将聚醚多元醇和表面活性剂、催化剂、发泡剂、稳定剂、交联剂等各种助剂预先混合而成的均一混合物。组合聚醚的成分较为复杂，在贮存、运输和使用过程中，受温度、湿度及环境的影响，组分彼此间可能发生各种反应。对于组合聚醚的稳定性，大部分文献<sup>[25~28]</sup>研究结果显示，各类组合聚醚的贮存稳定性均在数月左右。

其中，黄方彩<sup>[29]</sup>提出组合聚醚存放时间不能太久（最好不超过 30 天），特别是加有锡类催化剂的组合聚醚更不能贮存太久（一般不超过 10 天），以防止锡类催化剂水解。

此外，宋文生等<sup>[28]</sup>研究发现，同样贮存于密封玻璃瓶中的组合聚醚，反复多次开启使用的组合聚醚易随贮存时间的延长而发生变化，可能是由于瓶盖在多次开启的过程中吸收了大气中的湿气。其他文献研究<sup>[25~27]</sup>也都明确提出了水分对组合聚醚贮存的稳定性具有影响。因此，样品采集后在贮存、运输、使用等过程中应严防水分。

综上所述，本标准方法的样品采集和保存规定如下：同一类别或同一批次组合聚醚中，至少随机采集 3 个样品，每个样品采样量一般不少于 10g。同时采集平行样用于留样。样品采集时，用采样勺从原始存储容器中采集组合聚醚。然后，将采样勺中的样品沿采样瓶瓶壁缓慢导入瓶中直至充满。样品运抵实验室后应尽快分析。若不能立即分析，应在 4℃ 以下冷藏密封保存，保存期限不超过 10 天。

## 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

本方法的目标组分涉及一氟三氯甲烷（CFC-11）、一氟二氯乙烷（HCFC-141b）和二氟一氯甲烷（HCFC-22）共 3 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。基于目标组分的特性，选取分离用毛细管色谱柱的原则如下：目标组分具有一定极性，因此考虑分别选用弱极性和中等极性的毛细管色谱柱；目标组分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。

弱极性固定相的毛细管色谱柱选择 DB-1 (60 m×0.32 mm, 膜厚 1.5 μm), 固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷; 中等极性固定相的毛细管色谱柱选择 DB-1301 (60 m×0.32 mm, 膜厚 1.0 μm), 固定相为 (6%-氰丙基-苯基) 甲基聚硅氧烷。

此外, 与基于气-液分配原理的毛细管色谱柱不同, 气-固或 PLOT (多孔层开管) 色谱柱是基于气-固分配原理, 其固定相是很小的多孔微粒。这些颗粒通过黏合剂等手段附着于毛细管柱内壁上, 基于其吸附性能的不同实现溶质的分离, 是分离室温下气态化合物的理想色谱柱。GS-GasPro 柱是基于键合硅胶技术的 PLOT 柱, 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, 同样考虑采用 GS-GasPro 柱 (60 m×0.32 mm) 进行目标物的分离, 并与 DB-1 和 DB-1301 柱的分离效果进行比较。

DB-1 柱对目标物的分离情况 (图 2 和图 3): HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 可以实现基线分离, 但 CFC-11 和 HCFC-141b 的保留时间较为靠近。此外, 由于目标组分的沸点较低, 甲醇溶剂在 HCFC-22 之后、CFC-11 之前出峰, 且溶剂峰响应很高 (图 2)。虽然可以调整质谱的扫描范围, 使甲醇溶剂峰不出现在总离子流图中 (图 3), 但仍然避免不了大量的溶剂进入质谱检测器对灯丝造成的损伤。因此, 只能采取在 HCFC-22 出峰之后、CFC-11 出峰之前的时间段关闭灯丝的方式, 以避免大量溶剂对灯丝的影响。

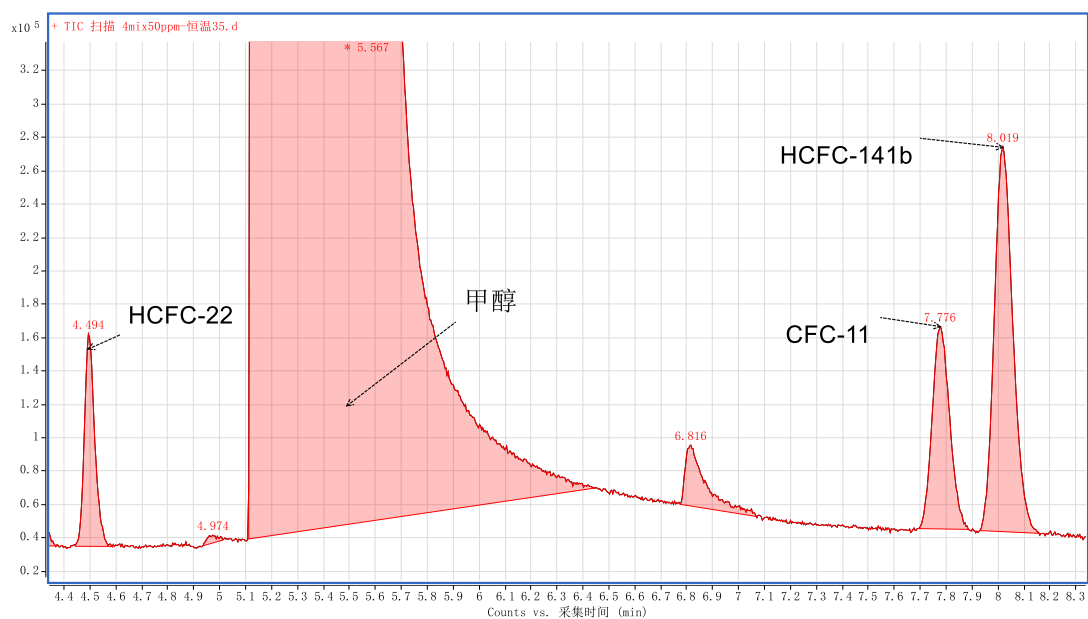


图2 目标物在 DB-1 柱上的分离情况 (扫甲醇)

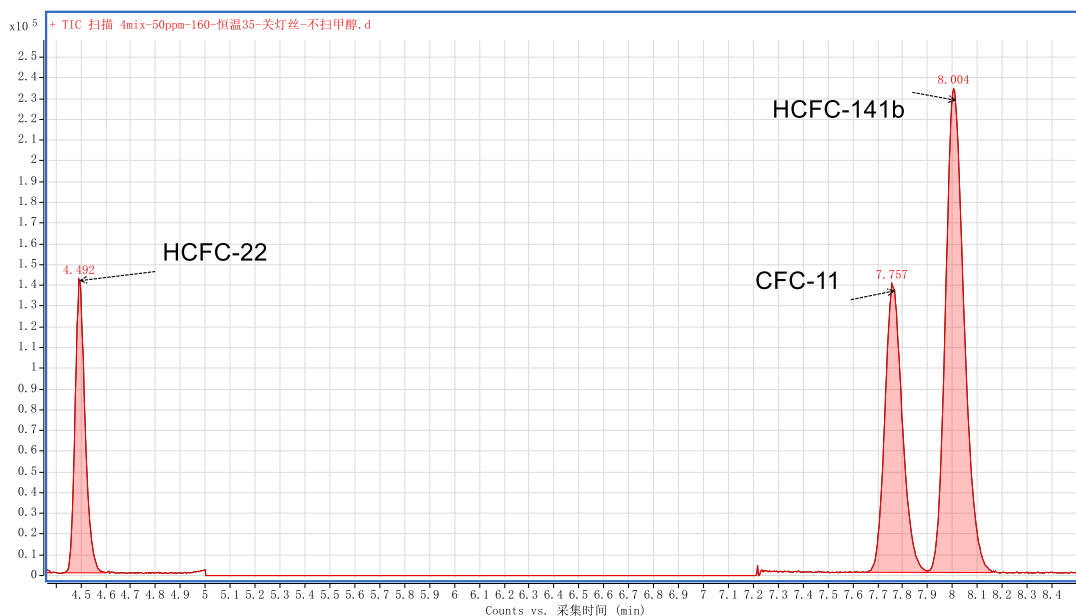


图3 目标物在 DB-1 柱上的分离情况（不扫甲醇）

DB-1301 柱对目标物的分离情况（图 4）：就目标物的分离情况来说，HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的分离情况良好。但由于甲醇溶剂峰响应较大且在 CFC-11 之前出峰，对 CFC-11 出峰造成影响，且这种影响无法通过优化仪器条件来消除。通过对标准溶液进行溶剂置换，可以降低甲醇溶剂的比例，从而减小或消除甲醇溶剂峰对 CFC-11 的干扰。但考虑到被测对象组合聚醚中的目标物含量水平较高，对标准溶液进行溶剂置换后不可避免地造成溶液浓度降低，不能满足使用需求。因此不能采用溶剂置换的方式来消除甲醇溶剂对目标物测定的影响。

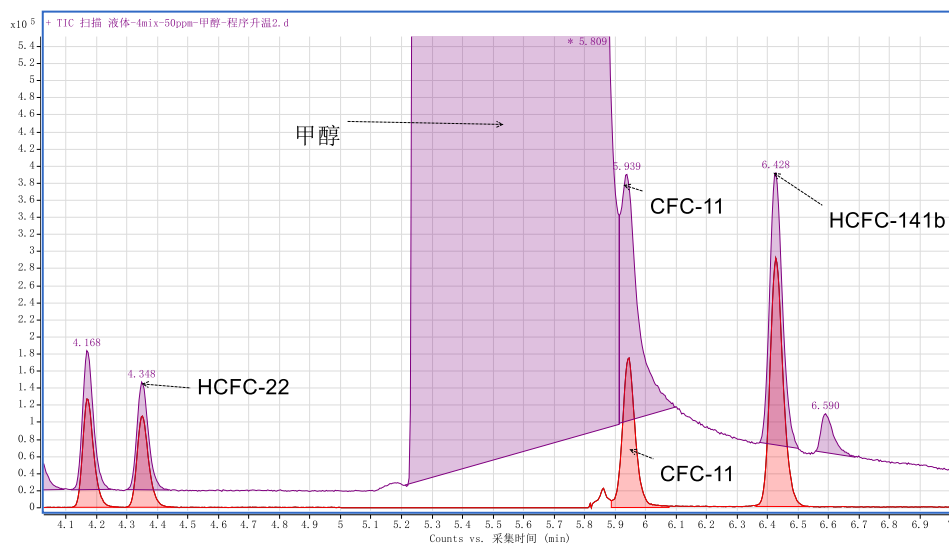


图4 目标物在 DB-1301 柱上的分离情况（扫甲醇与不扫甲醇对比）

GS-GasPro 柱对目标物的分离情况(图 5 和图 6): 就目标物的分离情况来说, HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的分离情况良好。就目标物的保留情况来说, 使用 DB-1 和 DB-1301 柱分析时, 目标物在 4~8min 之间出峰; 使用 GS-GasPro 柱时, 目标物在 8~13min 之间出峰, 说明 GS-GasPro 柱对目标物的保留相对较强。此外, 甲醇响应虽然很高, 但其出峰时间在所有目标物之后, 对目标组分的分离和测定不造成影响。在目标物出峰时间后, 可通过关闭质谱仪灯丝的方式消除大量溶剂对灯丝的造成损伤。

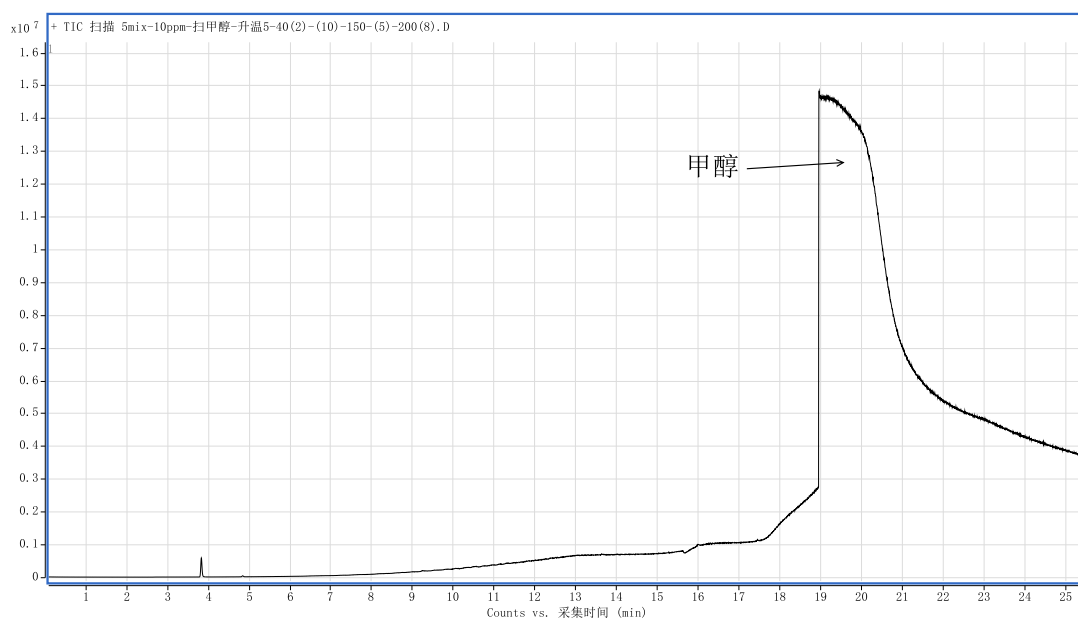


图5 目标物在 GS-GasPro 柱上的分离情况 (扫甲醇)

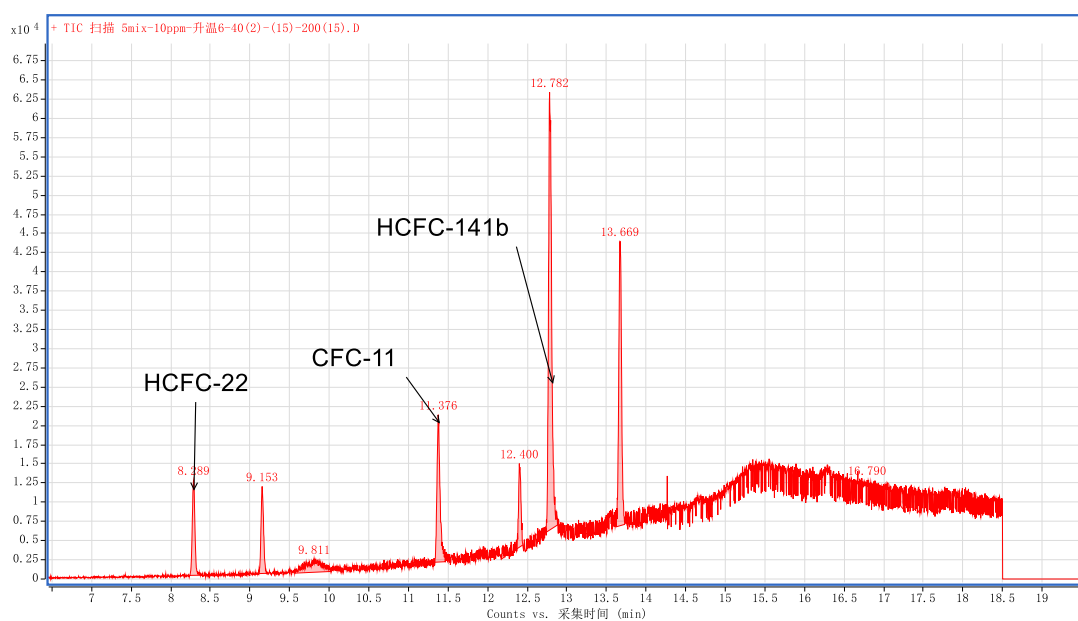


图6 目标物在 GS-GasPro 柱上的分离情况 (不扫甲醇)



综上所述,使用 DB-1 和 DB-1301 柱时,目标物在色谱柱上的保留相对较弱,且不能避免甲醇溶剂峰的干扰。使用 GS-GasPro 柱时,目标物的分离及保留情况良好,且甲醇溶剂峰不干扰测定。因此,最终选用 GS-GasPro 柱进行目标组分的分离。

### (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)、《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)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)<sup>[30-32]</sup>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<sub>4</sub>和一溴一氯甲烷进行考察。结果表明:使用 GS-GasPro 柱时,氟苯和 1,2-二氯乙烷-d<sub>4</sub>在目标物之后出峰,且出峰时间与甲醇溶剂峰接近,不宜作为本标准中目标组分的内标物;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-141b 较为接近,不受甲醇溶剂峰的影响,因此,选择一溴一氯甲烷作为本标准方法的内标物。

### (3) 进样口温度

采用 GS-GasPro 柱,分别考察了 160℃、200℃、240℃不同进样口温度下,目标组分及内标物质的色谱峰面积变化情况(图 7)。

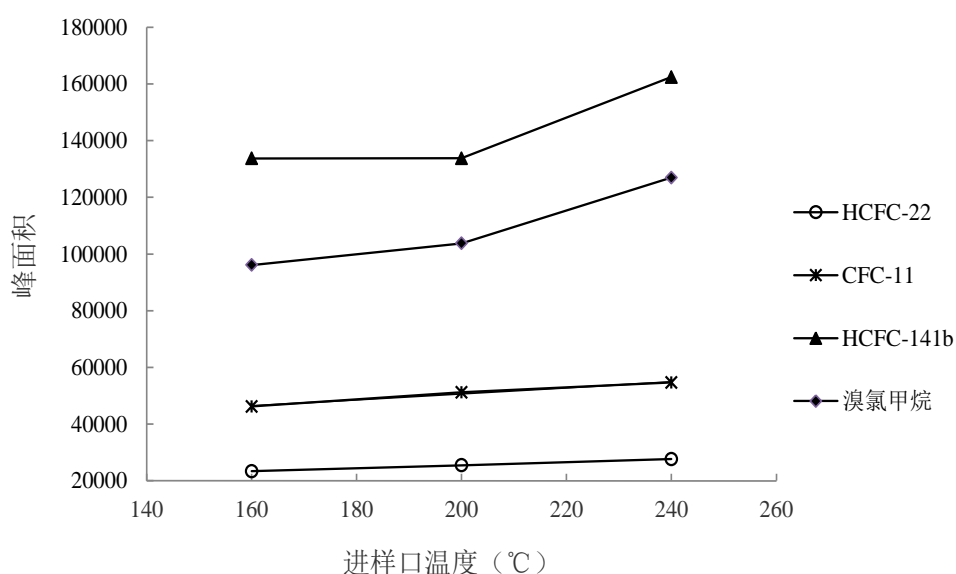


图7 进样口温度对目标物峰面积的影响(GS-GasPro 柱)

结果表明:进样口温度的升高,目标组分及内标物质的响应均相应升高,其中 HCFC-141b 和一溴一氯甲烷的响应随进样口温度变化较明显。从提高目标组分响应的角度出发,选取进样口温度为 240℃。

### (4) 柱流速

采用 GS-GasPro 柱，分别考察了 1.0 ml/min、1.2 ml/min、1.5 ml/min、1.8 ml/min 和 2.0 ml/min 不同柱流速下，目标组分及内标物质的色谱峰峰面积（图 8）及峰宽的变化情况（图 9）。

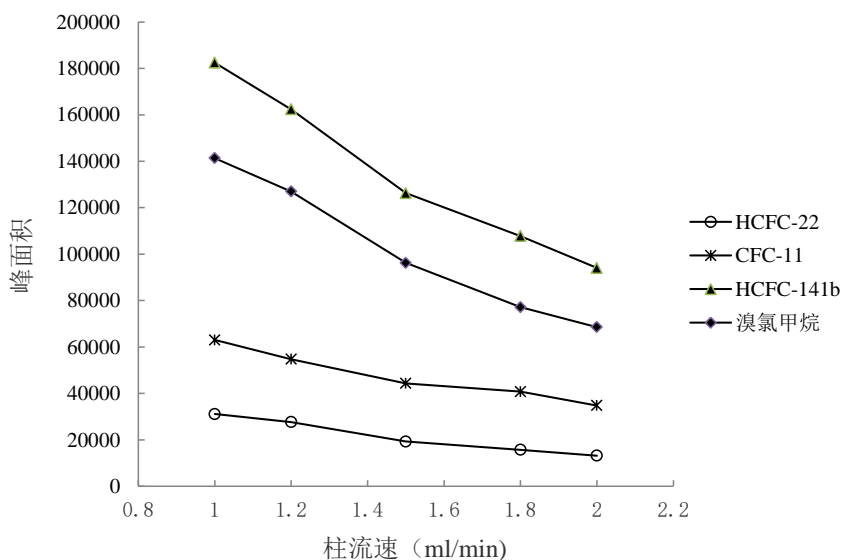


图8 柱流速对目标物峰面积的影响 (GS-GasPro 柱)

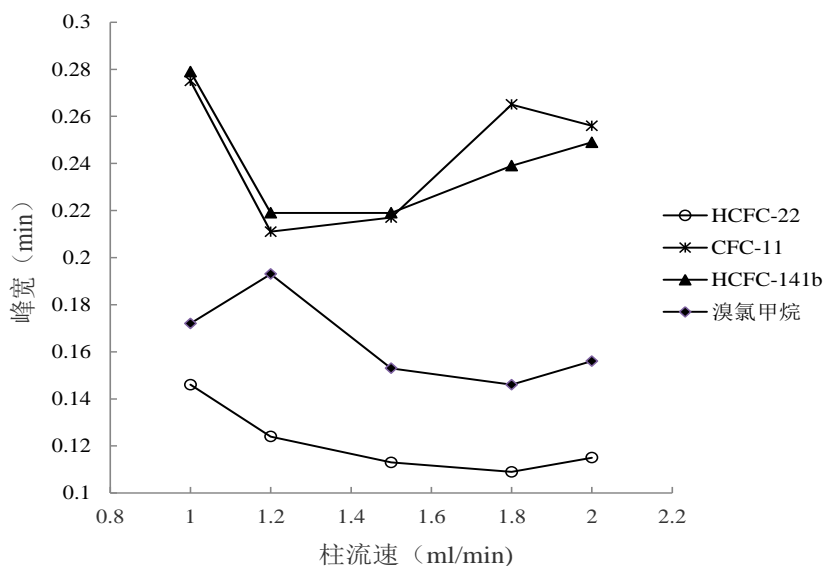


图9 柱流速对目标物峰宽的影响 (GS-GasPro 柱)

结果表明：柱流速提高，目标组分及内标物质的峰面积均相应降低。各组分峰宽受柱流速影响的趋势不尽相同，其中柱流速为 1.2 ml/min 时，HCFC-141b 和 CFC-11 的峰宽最窄，

HCFC-22 的峰宽适中，而内标物一溴一氯甲烷的峰宽最宽。综合考虑柱流速对峰面积和峰宽的影响，以及质谱检测器对真空度的要求，最终，选取柱流速为 1.2 ml/min。

#### (5) 程序升温条件

采用 GS-GasPro 柱，分别考察了不同程序升温条件下，目标组分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 10°C/min 升至 150°C，再以 5°C/min 升至 200°C，保持 10 min。优化的色谱条件下，得到目标物的色谱图见图 10。

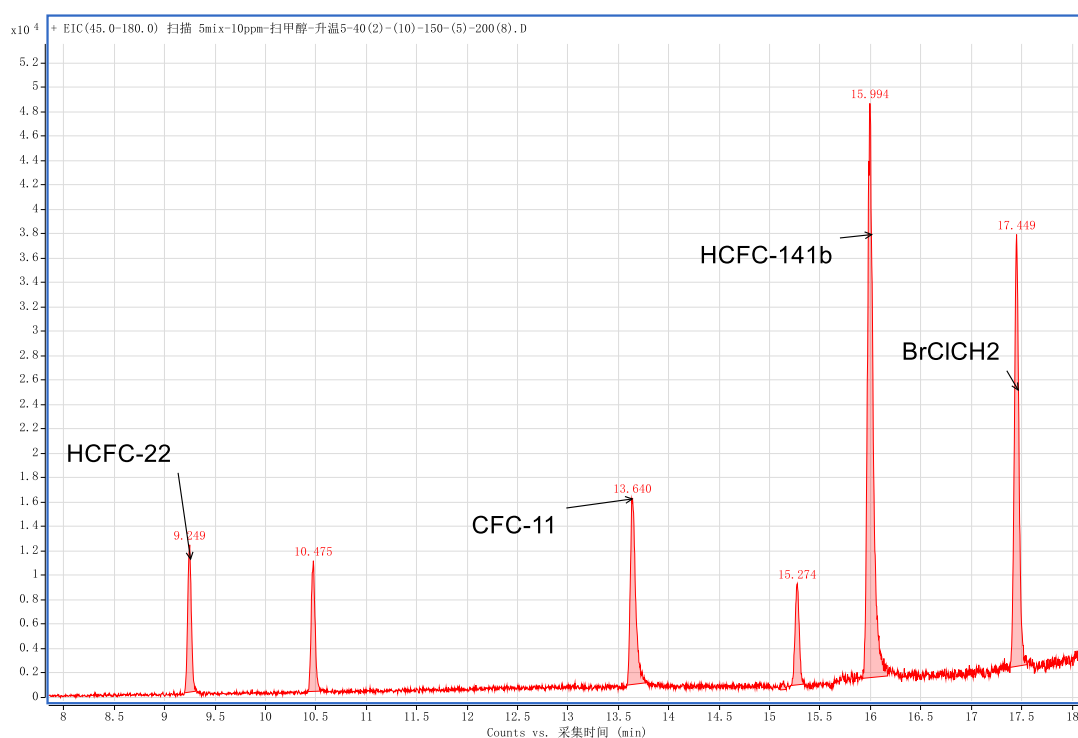


图10 目标物在优化色谱条件下的分离情况 (GS-GasPro 柱)

#### (6) 优化后的色谱条件

进样方式：分流进样（分流比 10: 1）；进样口温度：240°C；柱流量：1.2 ml/min。

程序升温条件：40°C 保持 2 min，以 10°C/min 升至 150°C，再以 5°C/min 升至 200°C，保持 10 min。

其中，分流比可视样品中目标物浓度情况调整，但需保证样品和曲线分析时的色谱条件一致。

#### 5.6.1.2 质谱条件

离子源：EI 源；离子化能量：70 eV；离子源温度：230°C；传输线温度 250°C；四极杆温度 150°C。扫描方式：全扫描；扫描范围：45~180 amu；灯丝关闭时间：19.0 min。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

本标准方法的分析对象为硬质聚氨酯泡沫生产原料——组合聚醚，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。如确有需要，也可采用选择离子扫描方式，则目标物的定量和定性离子的选取参见表 3。

表3 化合物的定量和定性离子（参考）

编号	化合物名称	类别	定量离子	定性离子
1	HCFC-22	目标物	51	67、69、50
2	CFC-11	目标物	101	103、105、66
3	HCFC-141b	目标物	81	83、61、101
4	CH <sub>2</sub> BrCl	内标物	130	128、49、93

### 5.6.2 前处理方法

目标组分 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 及内标物 BrClCH<sub>2</sub> 的基本理化性质见表 4。各目标化合物的沸点较低属于易挥发性有机物，且测定对象组合聚醚为液态，因此考虑采用顶空方式作为样品的前处理方法。试验中使用的顶空瓶体积为 20ml。

表4 化合物的基本理化性质

编号	化合物名称	CAS 号	中文名	分子式	沸点	分子量
1	HCFC-22	75-45-6	二氟一氯甲烷	CHClF <sub>2</sub>	-40.76	86.5
2	CFC-11	75-69-4	一氟三氯甲烷	CCl <sub>3</sub> F	23.7	137.5
3	HCFC-141b	1717-00-6	一氟二氯乙烷	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F	32	117
4	BrClCH <sub>2</sub>	74-97-5	一溴一氯甲烷	CH <sub>2</sub> BrCl	68	129.5

#### 5.6.2.1 液相体系

由于组合聚醚为黏稠液体且其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，但试验发现有的组合聚醚样品与水的互溶性不好。考虑到目标物的标准溶液为甲醇溶剂，因此采用甲醇作为组合聚醚顶空前处理的液相体系。

#### 5.6.2.2 顶空相比

顶空方法中，气相和液相（或固相）的比例被称作相比。具体到本方法中，研究相比的影响，即考察甲醇加入体积对目标物测定的影响。分别考察了甲醇加入体积为 1 ml、2 ml、5 ml 和 8 ml 时，目标组分及内标物质的色谱峰响应的变化情况（图 11）。结果表明：甲醇体积增加，内标物一溴一氯甲烷的峰响应呈缓慢降低的趋势；甲醇体积为 5ml 时，HCFC-141b 的峰响应值最大；HCFC-22 和 CFC-11 的峰响应均随甲醇体积的增加而增加。最终，选取加入顶空瓶中的甲醇体积为 5 ml。

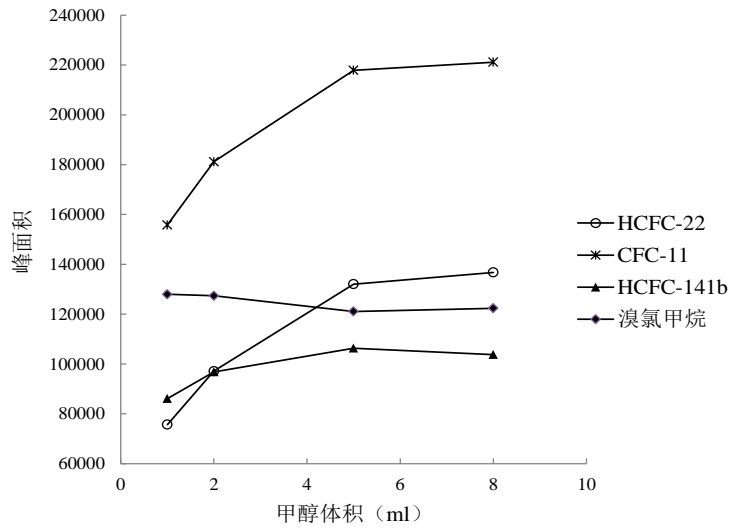


图11 顶空相比（甲醇体积）对目标物测定的影响

### 5.6.2.3 顶空温度

分别考察了顶空温度为 50°C、60°C、70°C、80°C 时，目标组分及内标物质的色谱峰响应的变化情况（图 12）。结果表明：在试验的温度范围内，各目标组分的峰面积随顶空温度的增加而增加。

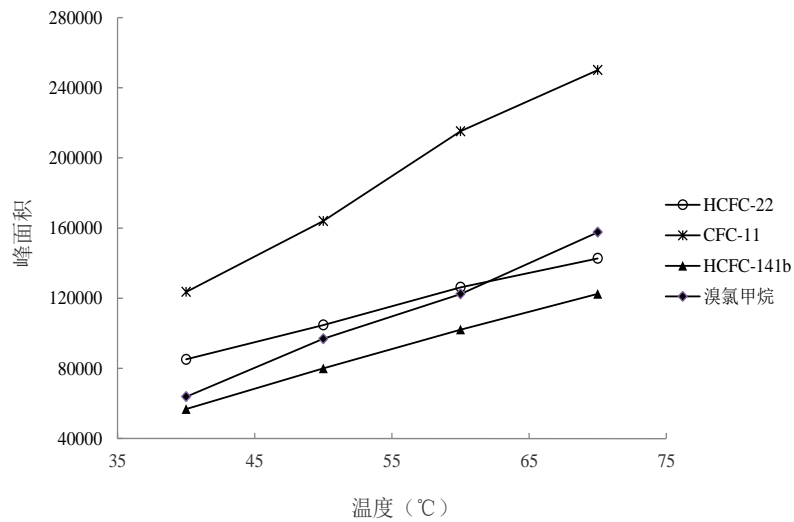


图12 顶空温度对目标物测定的影响

考虑到作为溶剂的甲醇沸点为 64.7°C，采用高于其沸点的顶空温度，将引起顶空瓶内的压力升高，存在一定的安全隐患，因此最终选取顶空温度为 60°C。

#### 5.6.2.4 顶空时间

分别考察了顶空时间为 10 min、20 min、30 min、40 min 时，目标组分及内标物质的色谱峰响应的变化情况（图 13）。结果表明：在试验的条件下，目标组分及内标物的峰面积基本保持稳定，不随顶空时间的延长而增加。因此，选取顶空时间为 10 min。

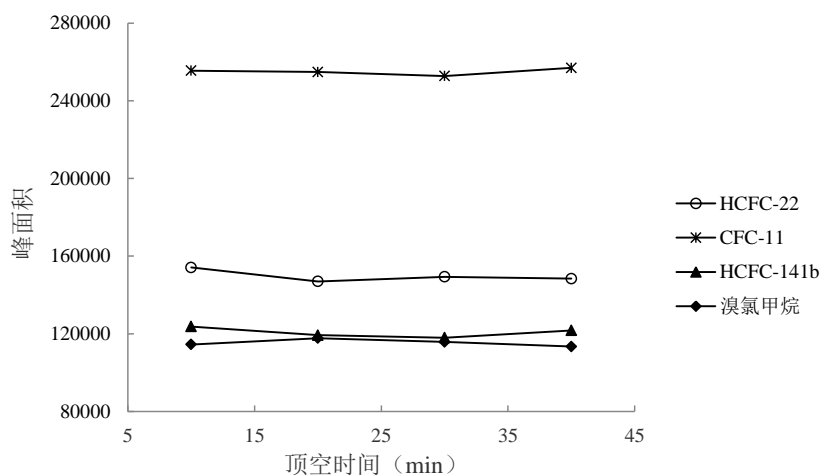


图13 顶空时间对目标物测定的影响

#### 5.6.3 校准

##### 5.6.3.1 仪器性能检查

分析样品前应对气相色谱-质谱仪进行性能检查。取 1.0  $\mu\text{l}$  的 4-溴氟苯溶液，注入气相色谱进样口，经气相色谱-质谱仪分析，得到的 4-溴氟苯的关键离子丰度应满足表 5 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5 4-溴氟苯关键离子丰度标准<sup>[33]</sup>

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%		

### 5.6.3.2 校准曲线绘制

与环境样品不同，组合聚醚中目标组分的浓度水平相对较高，因此选取较高浓度范围作为目标组分的工作曲线范围。

分别准确移取一定量的 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的标准溶液于 5 ml 容量瓶中，用甲醇稀释至标线，配制成参考质量分别为 5 μg、10 μg、20 μg、50 μg、100 μg 的混合标准系列。然后，转移至顶空瓶中，分别加入 200 μg 内标标准物质。按照优化的顶空及仪器条件，由低浓度到高浓度依次测定，同时记录标准系列目标物及内标的保留时间、定量离子的响应值。

#### (1) 平均相对响应因子的计算方法

校准系列中第  $i$  点某目标组分的相对响应因子 (RRF <sub>$i$</sub> )，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 <sub>$i$</sub> ——校准系列中第  $i$  点某目标组分的相对响应因子；

$A_i$ ——校准系列中第  $i$  点某目标组分定量离子的响应值；

$A_{IS_i}$ ——校准系列中第  $i$  点内标物定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$ ——校准系列中内标的含量，μg；

$\rho_i$ ——校准系列中第  $i$  点某目标组分的含量，μg。

某目标组分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： $\overline{RRF}$ ——某目标组分的平均相对响应因子；

RRF <sub>$i$</sub> ——校准系列中第  $i$  点某目标组分的相对响应因子；

$n$ ——校准系列点数。

结果表明，在试验的浓度范围内，编制组测定目标组分 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的相对响应因子的相对标准偏差小于 5% (表 6)。

表6 相对响应因子法

编号	化合物名称	RF 的 RSD%	方程	浓度范围
1	HCFC-22	3.4	$y=14.614245x$	5 ~100 μg
2	CFC-11	2.4	$y=15.946985x$	
3	HCFC-141b	3.5	$y=7.810212x$	

## (2) 校准曲线法

以目标组分含量与内标物含量的比值为横坐标,以目标组分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,编制组测定目标组分 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的线性关系较好(表 7)。

表7 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-22	0.9992	$y=13.948915x+0.063434$	5 ~100 $\mu\text{g}$
2	CFC-11	0.9995	$y=15.897174x+0.019660$	
3	HCFC-141b	0.9998	$y=7.960582x-0.005003$	

### 5.6.4 样品测定

#### 5.6.4.1 试样的制备

称取约 1 g 样品至比色管中,用甲醇稀释定容至标线。使用气密性注射器吸取 5 ml 至顶空瓶中,加入内标标准溶液后,待测。

若被测样品中目标组分的含量超出标准系列浓度范围,应将样品用甲醇稀释合适的比例后再测定,同时记录稀释倍数  $D$ 。注意,测定高含量样品后,应分析一个或多个空白试样检查目标组分残留情况。

#### 5.6.4.2 实际样品的测定

编制组测定组合聚醚 6<sup>#</sup>、组合聚醚 7<sup>#</sup>和组合聚醚 11<sup>#</sup>3 个实际样品得到的目标组分的总离子流色谱柱图见图 14~图 17。



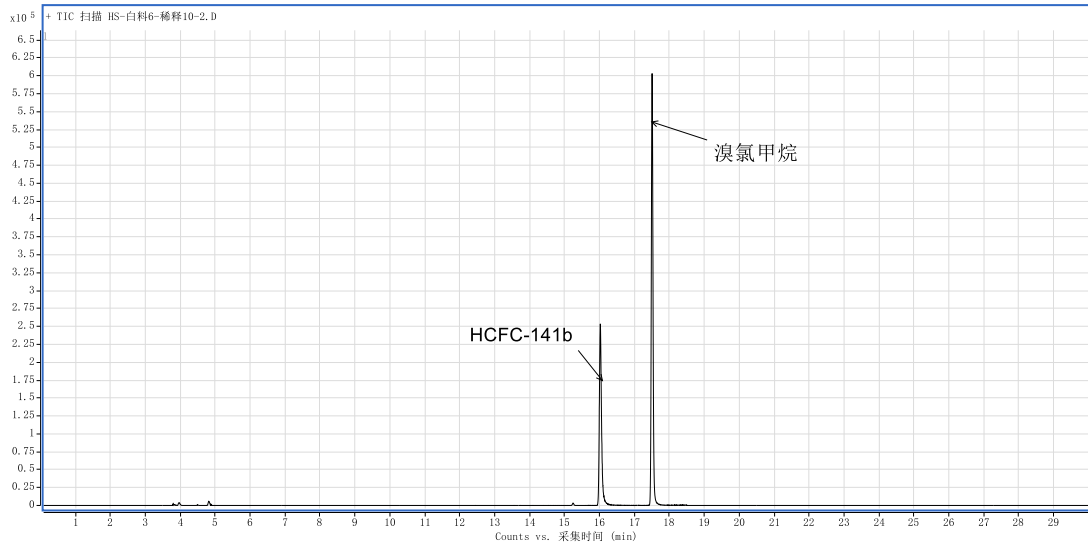


图14 组合聚醚 6#中目标组分的总离子流图（稀释 10 倍）

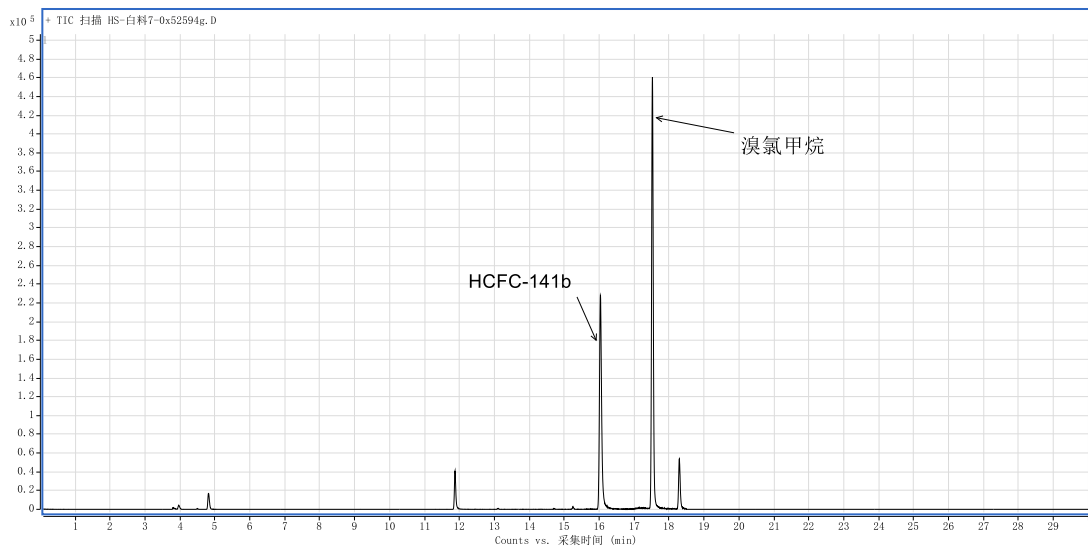


图15 组合聚醚 7#中目标组分的总离子流图（不稀释）

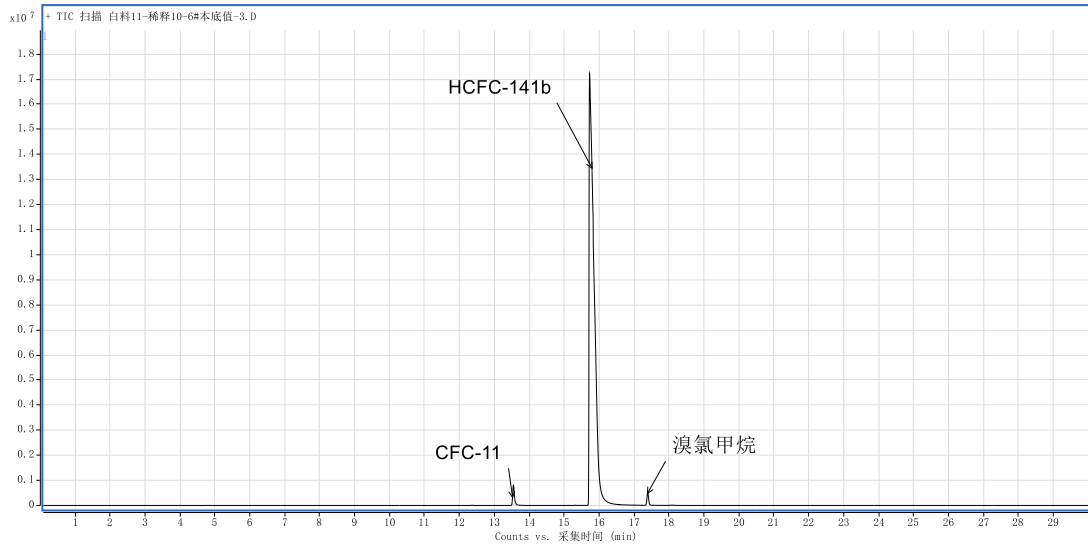


图16 组合聚醚 11#中目标组分的总离子流图（稀释 10 倍）

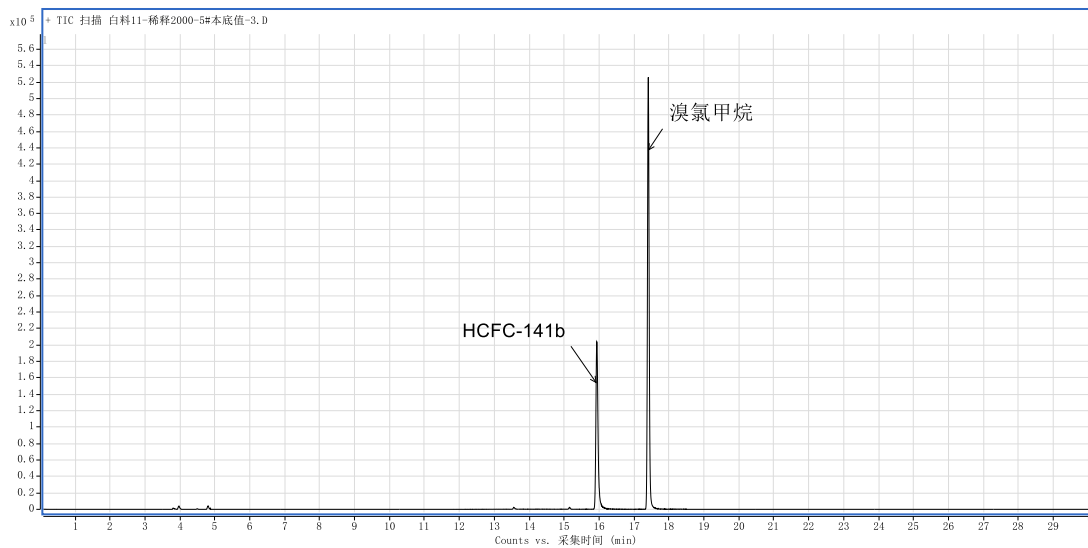


图17 组合聚醚 11#中目标组分的总离子流图（稀释 2000 倍）

### 5.6.5 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。

### 5.7 结果计算与表示

#### 5.7.1 定性分析

根据目标组分的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息与标准物质比较进行定性。

应多次分析校准溶液得到目标组分的保留时间均值，以平均保留时间 $\pm 3$ 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标组分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的相对丰度偏差要在 $\pm 30\%$ 以内。

### 5.7.2 定量分析

目标组分经定性鉴别后，根据定量离子的响应值，用内标法计算。目标组分定量和定性参考离子见表 8。

表8 目标组分定量和定性参考离子

序号	目标组分	类型	定量离子	定性离子
1	HCFC-22	目标组分	51	67、69、50
2	CFC-11	目标组分	101	103、105、66
3	HCFC-141b	目标组分	81	83、61、101
4	CH <sub>2</sub> BrCl	内标物	130	128、49、93

#### 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，样品中目标组分的质量浓度  $C_x$  按式（3）进行计算。

$$C_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times D \times 10}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times 5} \quad (3)$$

式中： $C_x$ ——样品中某目标组分的质量浓度， $\mu\text{g/g}$ ；

$A_x$ ——某目标组分定量离子的响应值；

$A_{IS}$ ——内标物定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$ ——内标物的含量， $\mu\text{g}$ ；

$\overline{RRF}$ ——某目标组分的平均相对响应因子；

$D$ ——样品的稀释倍数。

$m$ ——样品的取样量， $\text{g}$ ；

10——比色管中的定容体积， $\text{ml}$ ；

5——顶空瓶中的液相体积， $\text{ml}$ 。

#### 5.7.2.2 校准曲线法

由校准曲线得到目标组分的质量，样品中目标组分的浓度  $C_x$  按式（4）进行计算。

$$C_x = \frac{\rho_x \times D \times 10}{m \times 5} \quad (4)$$

式中： $C_x$ ——样品中四乙基铅的质量浓度， $\mu\text{g/g}$ ；  
 $\rho_x$ ——由校准曲线得到的某目标组分的含量， $\mu\text{g}$ ；  
 $D$ ——样品稀释倍数；  
 $m$ ——样品的取样量， $\text{g}$ ；  
 $10$ ——比色管中的定容体积， $\text{ml}$ ；  
 $5$ ——顶空瓶中的液相体积， $\text{ml}$ 。

### 5.7.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

### 5.8 方法检出限

以甲醇为基体，加入目标组分的标准溶液，加标浓度控制在估计方法检出限的1~10倍。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值修订技术导则》（HJ 168-2010）附录A.1中的规定，按式（5）计算方法检出限。

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

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）；

$S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

当  $n$  为7时， $t_{(n-1, 0.99)} = 3.143$ 。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。当顶空瓶中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的含量大于等于  $0.07 \mu\text{g}$ 、 $0.06 \mu\text{g}$  和  $0.03 \mu\text{g}$  时，采用本标准方法可以检出。

表9 目标物的方法检出限

组分名称		HCFC-22	CFC-11	HCFC-141b
测定结果（ $\mu\text{g}$ ）	1	0.22	0.23	0.21
	2	0.25	0.24	0.22
	3	0.21	0.22	0.22
	4	0.18	0.20	0.20
	5	0.21	0.19	0.20
	6	0.20	0.21	0.21
	7	0.23	0.19	0.23
平均值（ $\mu\text{g}$ ）		0.22	0.21	0.21
标准偏差（ $\mu\text{g}$ ）		0.0214	0.0195	0.0098
$t$ 值（ $n=7$ ）		3.143	3.143	3.143
方法检出限（ $\mu\text{g}$ ）		0.07	0.06	0.03

## 5.9 精密度试验

编制组采用组合聚醚 6#、组合聚醚 7#和组合聚醚 11#三个实际样品进行了精密度试验。其中,组合聚醚 6#和 7#中仅含有 HCFC-141b,因此向其中加入一定量的 HCFC-22 和 CFC-11;组合聚醚 11#中含有 HCFC-141b 和 CFC-11,因此向其中加入一定量的 HCFC-22。每个样品进行 6 次平行测定,计算测定平均值、标准偏差和相对标准偏差,结果见表 10~表 12。样品测定的相对标准偏差在 2.5%~11.2%。

表10 精密度测试结果 (组合聚醚 6#)

组合聚醚 6#				
组分名称		HCFC-22	CFC-11	HCFC-141b
平行测定结果/ ( $\mu\text{g/g}$ )	1	210	214	530
	2	229	220	492
	3	216	203	449
	4	202	203	461
	5	226	206	476
	6	194	192	437
平均值/ ( $\mu\text{g/g}$ )		214	205	474
标准偏差/ ( $\mu\text{g/g}$ )		15.0	10.3	33.7
相对标准偏差 (%)		7.0	5.0	7.1

表11 精密度测试结果 (组合聚醚 7#)

组合聚醚 7#				
组分名称		HCFC-22	CFC-11	HCFC-141b
平行测定结果/ ( $\mu\text{g/g}$ )	1	19.9	16.4	88.2
	2	20.6	15.8	89.5
	3	19.8	18.0	83.7
	4	20.9	14.0	86.8
	5	18.2	16.5	87.1
	6	15.7	16.3	84.7
平均值/ ( $\mu\text{g/g}$ )		19.1	16.1	86.7
标准偏差/ ( $\mu\text{g/g}$ )		2.1	1.4	2.2
相对标准偏差 (%)		11.2	8.9	2.5

表12 精密度测试结果（组合聚醚 11#）

组合聚醚 11#				
组分名称		HCFC-22	CFC-11	HCFC-141b
平行测定结果/ ( $\mu\text{g/g}$ )	1	385	$1.19 \times 10^3$	$2.15 \times 10^5$
	2	383	900	$1.97 \times 10^5$
	3	359	$1.13 \times 10^3$	$2.13 \times 10^5$
	4	367	$1.13 \times 10^3$	$2.13 \times 10^5$
	5	358	$1.20 \times 10^3$	$2.10 \times 10^5$
	6	361	$1.06 \times 10^3$	$2.07 \times 10^5$
平均值/ ( $\mu\text{g/g}$ )		366	$1.10 \times 10^3$	$2.09 \times 10^5$
标准偏差/ ( $\mu\text{g/g}$ )		10.4	110	$6.72 \times 10^3$
相对标准偏差 (%)		2.8	10.0	3.2

## 5.10 准确度试验

编制组分别测定了组合聚醚 6#、组合聚醚 7#和组合聚醚 11#三个样品，每个样品平行测定 6 次，取均值作为样品中目标组分的样品测定值。然后，向样品中分别加入一定量的 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 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 13~表 15。实际样品测定的加标回收率在 82.0%~106%。

表13 准确度测试结果（组合聚醚 6#）

组合聚醚 6#							
组分名称		HCFC-22		CFC-11		HCFC-141b	
		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/ ( $\mu\text{g/g}$ )	1	210	207	214	207	$1.40 \times 10^3$	827
	2	229	213	220	213	$1.42 \times 10^3$	853
	3	216	195	203	195	$1.33 \times 10^3$	779
	4	202	197	203	197	$1.27 \times 10^3$	787
	5	226	210	206	210	$1.33 \times 10^3$	841
	6	194	191	192	191	$1.28 \times 10^3$	766
平均值/ ( $\mu\text{g/g}$ )		214	201	205	201	$1.33 \times 10^3$	805
样品含量/ ( $\mu\text{g/g}$ )		N.D.		N.D.		474	
加标回收率 (%)		106		102		106	

注：N.D.为未检出。

表14 准确度测试结果（组合聚醚 7<sup>#</sup>）

组合聚醚 7 <sup>#</sup>							
组分名称		HCFC-22		CFC-11		HCFC-141b	
		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/ ( $\mu\text{g/g}$ )	1	19.9	20.0	16.4	20.0	143	60.1
	2	20.6	18.6	15.8	18.6	150	55.7
	3	19.8	20.0	18.0	20.0	145	59.9
	4	20.9	20.2	14.0	20.2	150	60.6
	5	18.2	19.5	16.5	19.5	139	58.6
	6	15.7	20.0	16.3	20.0	147	59.9
平均值/ ( $\mu\text{g/g}$ )		19.1	19.7	16.1	19.7	146	59.0
样品含量/ ( $\mu\text{g/g}$ )		N.D.		N.D.		86.7	
加标回收率 (%)		97.0		82.0		101	
注：N.D.为未检出。							

表15 准确度测试结果（组合聚醚 11<sup>#</sup>）

组合聚醚 11 <sup>#</sup>							
组分名称		HCFC-22		CFC-11		HCFC-141b	
		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/ ( $\mu\text{g/g}$ )	1	385	406	$2.76 \times 10^3$	$1.63 \times 10^3$	$3.80 \times 10^5$	$1.63 \times 10^5$
	2	383	384	$2.52 \times 10^3$	$1.54 \times 10^3$	$3.45 \times 10^5$	$1.54 \times 10^5$
	3	359	380	$2.58 \times 10^3$	$1.52 \times 10^3$	$3.67 \times 10^5$	$1.52 \times 10^5$
	4	367	372	$2.67 \times 10^3$	$1.49 \times 10^3$	$3.62 \times 10^5$	$1.49 \times 10^5$
	5	358	370	$2.64 \times 10^3$	$1.48 \times 10^3$	$3.62 \times 10^5$	$1.48 \times 10^5$
	6	361	405	$2.62 \times 10^3$	$1.62 \times 10^3$	$3.74 \times 10^5$	$1.62 \times 10^5$
平均值/ ( $\mu\text{g/g}$ )		366	382	$2.61 \times 10^3$	$1.53 \times 10^3$	$3.62 \times 10^5$	$1.53 \times 10^5$
样品含量/ ( $\mu\text{g/g}$ )		N.D.		$1.10 \times 10^3$		$2.09 \times 10^5$	
加标回收率 (%)		95.6		98.5		99.9	
注：N.D.为未检出。							

## 5.11 质量保证和质量控制

### 5.11.1 仪器性能检查

每批样品分析之前或每 24 h 内，需进行仪器性能检查。得到的 4-溴氟苯关键离子丰度必须全部符合表 5 中的要求。

### 5.11.2 空白试验

每 10 个样品或每批次 ( $\leq 10$  个/批) 应至少做一个空白试样分析, 必要时可每类样品做一个空白试样分析。空白试样中的目标组分含量不应超过方法检出限。

### 5.11.3 初始校准

采用平均相对响应因子进行校准时, 标准系列各点的相对响应因子 (RRF) 的相对标准偏差 (RSD) 应  $\leq 20\%$ ; 采用校准曲线法进行校准时, 曲线的相关系数应  $\geq 0.995$ 。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 16 和表 17) 确定。

表16 校准曲线相关系数汇总表

实验室	校准曲线相关系数		
	HCFC-22	CFC-11	HCFC-141b
国家环境分析测试中心	0.9995	0.9994	0.9998
山东省环境监测中心	0.9994	0.9999	0.9999
浙江省环境监测中心	0.9999	0.9996	0.9998
重庆市生态环境监测中心	0.9982	0.9976	0.9979
广东省环境监测中心	0.9998	0.9998	0.9999
中国环境监测总站	0.9992	0.9995	0.9998

表17 RRF 的相对标准偏差 (RSD) 汇总表

实验室	RRF 的 RSD (%)		
	HCFC-22	CFC-11	HCFC-141b
国家环境分析测试中心	3.3	5.8	3.6
山东省环境监测中心	4.1	3.3	3.1
浙江省环境监测中心	5.0	9.9	9.4
重庆市生态环境监测中心	13.5	14.6	16.1
广东省环境监测中心	3.3	4.3	2.5
中国环境监测总站	3.4	2.4	3.5

### 5.11.4 连续校准

每 24 h 分析一次标准系列中间浓度点, 进行校准确认。目标组分测定结果与标准值间的相对误差在  $\pm 20\%$ , 否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

### 5.11.5 精密度控制

每 10 个样品或每批次 ( $\leq 10$  个/批) 应至少测定一个平行双样, 必要时可每类样品分析一个平行样。平行双样测定结果的相对偏差应  $\leq 30\%$ 。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 18) 确定。



表18 平行样相对偏差数据汇总表

实验室	相对偏差 (%)		
	HCFC-22	CFC-11	HCFC-141b
国家环境分析测试中心	4.6	5.1	6.9
山东省环境监测中心	19.6	8.6	11.6
浙江省环境监测中心	14.3	10.0	21.4
重庆市生态环境监测中心	4.3	4.7	4.6
广东省环境监测中心	4.9	5.0	10.4
中国环境监测总站	14.2	14.1	9.6

### 5.11.6 准确度控制

每 10 个样品或每批次 ( $\leq 10$  个/批) 应至少做 1 个加标回收测定, 必要时可每类样品分析一个基体加标。加标回收率应控制在 60.0%~120% 之间。其中, 加标回收测定的回收率控制范围根据 6 个实验室的统计结果 (表 19) 确定。

表19 实际样品加标回收数据汇总表

实验室	加标回收率 (%)		
	HCFC-22	CFC-11	HCFC-141b
国家环境分析测试中心	105~116	96.1~104	100~104
山东省环境监测中心	76.5~95.2	83.1~111	92.8~112
浙江省环境监测中心	76.2~115	84.5~96.1	86.9~104
重庆市生态环境监测中心	79.0~87.0	74.6~90.9	67.3~70.6
广东省环境监测中心	83.8~108	93.9~102	99.7~107
中国环境监测总站	95.6~106	82.0~102	99.9~106

## 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。与一般环境类方法不同, 本标准方法的分析对象为工业产品。考虑到包括编制组在内全国共建设 6 家 ODS 监测实验室, 因此本标准的验证选取另外 5 家 ODS 监测实验室开展。在验证数据统计时, 将编制组的数据也一同纳入统计。

参加方法验证的实验室分别是国家环境分析测试中心、山东省环境监测中心、浙江省环境监测中心、广东省环境监测中心和重庆市生态环境监测中心。各实验室参加验证的人员基本情况见表 20。各实验室使用的仪器品牌涵盖了目前市场上的主流顶空-气相色谱/质谱仪仪器厂商。

表20 参加验证人员信息

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
国家环境分析测试中心	杨文龙	男	33	工程师	分析化学	9
	杜楨宇	男	33	副研究员	环境科学	4
山东省环境监测中心	李红莉	女	49	研究员	环境工程	24
	曹方方	女	31	工程师	分析化学	6
浙江省环境监测中心	周菁清	女	29	工程师	环境科学	4
	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
广东省环境监测中心	林玉君	女	36	高级工程师	分析化学	11
	郑丽敏	女	27	助理工程师	化学工程	3
重庆市生态环境监测中心	吴晓妍	女	29	工程师	分析化学	4
	万伟	男	28	助理工程师	生物科学	6

### 6.1.2 方法验证方案

验证的内容主要包括方法检出限、测定下限、精密度和准确度等。验证单位参照《环境监测分析方法标准值修订技术导则》（HJ 168-2010）<sup>[1]</sup>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，加入目标组分标准溶液，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。注意，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）精密度和准确度验证

采用实际样品测定的方式进行方法精密度验证。

选用组合聚醚 6#、组合聚醚 7#和组合聚醚 11#三个实际样品进行试验。其中，组合聚醚 6#和 7#中仅含有 HCFC-141b，因此向其中加入一定量的 HCFC-22 和 CFC-11；组合聚醚 11#中含有 HCFC-141b 和 CFC-11，因此向其中加入一定量的 HCFC-22。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。

#### （3）准确度验证

采用实际样品加标测定的方式进行方法准确度验证。

选用组合聚醚 6#、组合聚醚 7#和组合聚醚 11#三个实际样品进行试验。每个样品加标前进行 6 次平行测定，得到样品的本底值；每个样品加标后进行 6 次平行测定，得到加标测定值。计算加标测定值、理论加标值和加标回收率等。

## 6.2 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。当顶空瓶中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的含量大于 0.07  $\mu\text{g}$ 、0.06  $\mu\text{g}$  和 0.07  $\mu\text{g}$  时，采用本标准方法可以检出。

当取样量为 1g 时，HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的方法检出限均为 0.2  $\mu\text{g/g}$ ，对应的测定下限均为 0.8  $\mu\text{g/g}$ 。

### 6.3.2 精密度

6 个实验室分别对 3 个实际样品进行了 6 次平行测定。实验室内相对标准偏差为 0.7%~18.9%；实验室间相对标准偏差为 8.6%~20.2%；重复性限为  $2.5\sim 2.17\times 10^4 \mu\text{g/g}$ ；再现性限为  $5.3\sim 5.86\times 10^4 \mu\text{g/g}$ 。

### 6.3.3 准确度

6 个实验室分别对含 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 含量为 N.D. ~  $2.08\times 10^5 \mu\text{g/g}$  的 3 个实际样品进行了加标回收测定，加标回收率均值为 87.8%~102%。

## 7 与开题报告的差异说明

无。

## 8 标准实施建议

目前，我国尚未发布关于硬质聚氨酯泡沫生产原料中氯氟烃、氢氯氟烃类物质测定的标准方法。本标准方法适用于组合聚醚中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的定性及定量测定，可为聚氨酯泡沫生产行业 ODS 主要受控物质的监管提供必要的技术支持。

本标准发布实施后，可用于规范硬质聚氨酯泡沫生产原料——组合聚醚中管控物质 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的分析测试工作。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] HJ 168-2010. 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].

[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]. <https://www.britannica.com/science/chlorofluorocarbon>

[4] 国家消耗臭氧层物质进出口管理办公室[DB/OL]. <http://www.enviroie.org.cn/index?action=queryIndex>

[5] 联合国环境规划署. UNEP/OzL.Pro/ExCom/80/37.

[6] 朱长春, 吕国会. 中国聚氨酯产业现状及“十三五”发展规划建议[J]. 聚氨酯工业, 2015,30(3):1-25.

[7] 李力庆, 朱更生, 谭邦会. 不同发泡剂的硬质聚氨酯泡沫塑料[J]. 合成树脂及塑料, 2001,18(3):58-60.

[8] 殷锦捷, 许明, 韩海杰. 聚氨酯泡沫材料发泡剂研究进展[J]. 山东化工, 2018, 47(19):60-63.

[9] 联合国环境规划署.《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》[R].

[10] 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]. [http://www.gov.cn/gzdt/2010-10/19/content\\_1725435.htm](http://www.gov.cn/gzdt/2010-10/19/content_1725435.htm), 2010-09-27.

[11] QB/T 5114-2017. 硬质聚氨酯泡沫塑料中残留发泡剂的测定[S].

[12] 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].

[13] GB/T 7371-1987. 工业用一氟三氯甲烷[S].

[14] GB/T 7372-1987. 工业用二氟二氯甲烷[S].

[15] GB/T 7375-2006. 工业用氟代甲烷类纯度的测定气相色谱法.

[16] GB 35373-2017. 氢氟烃类灭火剂[S].

[17] GB 4065-1983. 二氟一氯一溴甲烷灭火剂[S].

[18] GB 6051-1985. 三氟一溴甲烷灭火剂[S].

[19] GB 18614-2012. 七氟丙烷灭火剂[S].

[20] GB 25971-2010. 六氟丙烷灭火剂[S].

[21] DB32/T 1718-2011. 硬质聚氨酯泡沫中残留发泡剂的测定[S].

[22] DB32/T 1719-2011. 聚苯乙烯泡沫中残留发泡剂的测定[S].

[23] GB/T 20001.4-2001.标准编写规则 第4部分: 化学分析方法[S].

[24] GB/T 1.1-2000.标准化工作导则[S].

[25] 陈凤福. 组合聚醚的稳定性研究[J]. 辽宁化工, 1992 (2):8-12.

[26] 温金翠. 硬泡组合聚醚贮存稳定性研究[J]. 山西化工, 1999, 19(4):9-16.

[27] 王光仁. 聚氨酯泡沫塑料组合聚醚的稳定性[J]. 山西化工, 1989, (4):19-21.

[28] 宋文生, 董火成, 林可君. 聚氨酯微孔弹性体组合聚醚的稳定性[J]. 黎明化工, 1995(5):6-9.

[29] 黄方彩. 高回弹聚氨酯软质泡沫生产中组合聚醚的稳定性探讨[J]. 黎明化工, 1995(2):29-30.

[30] HJ 639-2012. 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法[S].

[31] HJ 734-2014. 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[S].

[32] HJ 759-2015. 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[S].

[33] HJ 976-2018. 固体废物 苯系物的测定 顶空/气相色谱-质谱法[S].

附一

# 方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：国家环境分析测试中心、山东省环境监测中心、浙江省环  
境监测中心、广东省环境监测中心、重庆市生态环境监测  
中心

项目负责人及职称：陈焯（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：陈焯（高级工程师）

报告日期：2019 年 7 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：国家环境分析测试中心、山东省环境监测中心、浙江省环境监测中心、重庆市生态环境监测中心和广东省环境监测中心。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
杨文龙	男	33	工程师	分析化学	9	国家环境分析测试中心
杜桢宇	男	33	副研究员	环境科学	4	国家环境分析测试中心
李红莉	女	49	研究员	环境工程	24	山东省环境监测中心
曹方方	女	31	工程师	分析化学	6	山东省环境监测中心
周菁清	女	29	工程师	环境科学	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	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	29	工程师	分析化学	4	重庆市生态环境监测中心
万伟	男	28	助理工程师	生物科学	6	重庆市生态环境监测中心
林玉君	女	36	高级工程师	分析化学	11	广东省环境监测中心
郑丽敏	女	27	助理工程师	化学工程	3	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
国家环境分析测试中心	顶空	岛津 HS-20	良好
	气相色谱-质谱仪	岛津 GCMS-QP 2020NX	良好
山东省环境监测中心	顶空	Agilent 7694E	良好
	气相色谱-质谱仪	Agilent 7890B/5977A	良好
浙江省环境监测中心	顶空	瑞士 PAL-RTC	良好
	气相色谱-质谱仪	Agilen 6890N/5973i	良好
重庆市生态环境监测中心	顶空	PE Turbomatarixris40	良好
	气相色谱-质谱仪	PE Claurs 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 使用的试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	备注	验证单位
HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 混合标准溶液	AccuStandard, 1ml	1000 mg/L, 甲醇	国家环境分析测试中心
HCFC-22 标准溶液	Accustandard 公司	200 mg/L, 甲醇	
CFC-11 标准溶液	Accustandard 公司	200 mg/L, 甲醇	
HCFC-141b 标准溶液	Accustandard 公司	200 mg/L, 甲醇	
溴氯甲烷标准溶液	AccuStandard, 1ml	2000 mg/L, 甲醇	
甲醇	德国	gradient grade	
HCFC-22	AccuStandard, 1ml	200 mg/L, 甲醇	山东省环境监测中心
CFC-11	AccuStandard, 1ml	2000 mg/L, 甲醇	
HCFC-141b	AccuStandard, 1ml	200 mg/L, 甲醇	
溴氯甲烷	AccuStandard, 1ml	2000 mg/L, 甲醇	
甲醇	Merck	色谱纯	
HCFC-22	AccuStandard, 1ml	200 mg/L, 甲醇	浙江省环境监测中心
CFC-11	AccuStandard, 1ml	2000 mg/L, 甲醇	
HCFC-141b	AccuStandard, 1ml	200 mg/L, 甲醇	
溴氯甲烷	AccuStandard, 1ml	2000 mg/L, 甲醇	
甲醇	Fisher	色谱纯	
HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 混合标准溶液	AccuStandard, 1ml	1000 mg/L, 甲醇	重庆市生态环境监测中心
HCFC-22 标准溶液	AccuStandard, 1ml	200 mg/L, 甲醇	
CFC-11 标准溶液	AccuStandard, 1ml	2000 mg/L, 甲醇	
HCFC-141b 标准溶液	AccuStandard, 1ml	200 mg/L, 甲醇	
溴氯甲烷标准溶液	AccuStandard, 1ml	2000 mg/L, 甲醇	
甲醇	Duksan pure chemicals	色谱纯	
HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 混合标准溶液	AccuStandard, 1ml	1000 mg/L, 甲醇	广东省环境监测中心
HCFC-22 标准溶液	AccuStandard, 1ml	200 mg/L, 甲醇	
CFC-11 标准溶液	AccuStandard, 1ml	2000 mg/L, 甲醇	
HCFC-141b 标准溶液	AccuStandard, 1ml	200 mg/L, 甲醇	
溴氯甲烷	AccuStandard	纯度 99.1%	
甲醇	Merck	农残级	

## 1.2 方法检出限测试数据

验证实验室得到的目标组分的方法检出限数据汇总见表 1-4~表 1-6。各验证实验室验证结果表明, 当顶空瓶中目标组分含量为 0.02~0.07  $\mu\text{g}$  时, 采用本标准方法可以检出。



表 1-4 方法检出限、测定下限数据汇总表 (HCFC-22)

目标组分	实验室	平行测定结果/(mg/L)							平均值 /( $\mu\text{g}$ )	标准偏差 /( $\mu\text{g}$ )	方法检出 限/( $\mu\text{g}$ )
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次			
HCFC-22	1 分测	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12	0.11	0.12	0.0083	0.03
	2 山东	0.17	0.18	0.19	0.19	0.17	0.21	0.18	0.18	0.0127	0.04
	3 浙江	0.14	0.15	0.13	0.12	0.12	0.12	0.10	0.13	0.0162	0.05
	4 重庆	0.24	0.24	0.27	0.21	0.24	0.27	0.24	0.24	0.0207	0.06
	5 广东	0.24	0.21	0.21	0.21	0.23	0.23	0.22	0.22	0.0121	0.04
	6 总站	0.22	0.25	0.21	0.18	0.21	0.20	0.23	0.22	0.0214	0.07

表 1-5 方法检出限、测定下限数据汇总表 (CFC-11)

目标组分	实验室	平行测定结果/(mg/L)							平均值 /( $\mu\text{g}$ )	标准偏差 /( $\mu\text{g}$ )	方法检出 限/( $\mu\text{g}$ )
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次			
CFC-11	1 分测	0.12	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12	0.10	0.11	0.0077	0.02
	2 山东	0.17	0.17	0.18	0.19	0.17	0.20	0.19	0.18	0.0115	0.04
	3 浙江	0.17	0.17	0.17	0.15	0.14	0.15	0.12	0.15	0.0189	0.06
	4 重庆	0.21	0.22	0.22	0.17	0.21	0.23	0.20	0.21	0.0195	0.06
	5 广东	0.21	0.19	0.20	0.21	0.21	0.22	0.20	0.21	0.0098	0.03
	6 总站	0.23	0.24	0.22	0.20	0.19	0.21	0.19	0.21	0.0195	0.06

表 1-6 方法检出限、测定下限数据汇总表 (HCFC-141b)

目标组分	实验室	平行测定结果/(mg/L)							平均值 /( $\mu\text{g}$ )	标准偏差 /( $\mu\text{g}$ )	方法检出 限/( $\mu\text{g}$ )
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次			
HCFC-141b	1 分测	0.12	0.12	0.10	0.11	0.11	0.13	0.11	0.11	0.0073	0.02
	2 山东	0.17	0.16	0.17	0.15	0.16	0.16	0.19	0.17	0.0127	0.04
	3 浙江	0.19	0.20	0.16	0.15	0.14	0.16	0.15	0.16	0.0223	0.07
	4 重庆	0.22	0.23	0.23	0.22	0.24	0.24	0.23	0.23	0.0082	0.02
	5 广东	0.23	0.18	0.21	0.21	0.21	0.19	0.20	0.20	0.0162	0.05
	6 总站	0.21	0.22	0.22	0.20	0.20	0.21	0.23	0.21	0.0098	0.03

### 1.3 方法精密度测试数据

采用实际样品测定的方式进行方法精密度验证。选用组合聚醚 6#、组合聚醚 7#和组合聚醚 11#3 个实际样品。其中，组合聚醚 6#和 7#中仅含有 HCFC-141b，因此向其中加入一定量的 HCFC-22 和 CFC-11；组合聚醚 11#中含有 HCFC-141b 和 CFC-11，因此向其中加入一

定量 HCFC-22。

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(组合聚醚 6<sup>#</sup>)

目标组分	实验室	平行测定结果/( $\mu\text{g/g}$ )						平均值 /( $\mu\text{g/g}$ )	标准偏差 /( $\mu\text{g/g}$ )	相对标准偏 差(%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
HCFC-22	1 分测	229	228	238	234	236	217	230	7.7	3.3
	2 山东	205	195	210	152	182	172	186	21.8	11.7
	3 浙江	210	223	207	236	223	224	221	10.6	4.8
	4 重庆	159	164	163	169	168	163	164	3.6	2.2
	5 广东	175	192	183	191	190	193	187	6.9	3.7
	6 总站	210	229	216	202	226	194	214	15.0	7.0
CFC-11	1 分测	210	206	210	205	205	202	206	3.1	1.5
	2 山东	218	211	230	218	219	211	218	6.8	3.1
	3 浙江	173	182	185	190	185	190	184	6.0	3.3
	4 重庆	164	165	170	174	180	176	172	6.2	3.6
	5 广东	179	198	188	191	191	191	190	6.4	3.4
	6 总站	214	220	203	203	206	192	205	10.3	5.0
HCFC-141b	1 分测	477	521	516	475	465	462	486	26.1	5.4
	2 山东	453	550	568	549	572	521	536	44.4	8.3
	3 浙江	977	692	651	653	636	633	707	134	18.9
	4 重庆	692	695	685	684	689	685	688	4.5	0.7
	5 广东	605	594	593	575	587	491	574	41.9	7.3
	6 总站	530	492	449	461	476	437	474	33.7	7.1

表 1-8 精密度测试结果汇总表(组合聚醚 7<sup>#</sup>)

目标组分	实验室	平行测定结果/( $\mu\text{g/g}$ )						平均值 /( $\mu\text{g/g}$ )	标准偏差 /( $\mu\text{g/g}$ )	相对标准偏 差(%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
HCFC-22	1 分测	23.2	24.2	22.8	22.8	23.4	23.8	23.4	0.6	2.4
	2 山东	14.8	15.6	13.5	14.2	12.6	16.5	14.5	1.4	9.6
	3 浙江	14.9	15.4	16.0	14.6	12.0	12.5	14.2	1.6	14.5
	4 重庆	15.2	16.5	15.7	15.7	16.2	15.8	15.8	0.5	2.9
	5 广东	16.5	16.6	17.0	16.7	16.3	16.6	16.6	0.2	1.2
	6 总站	19.9	20.6	19.8	20.9	18.2	15.7	19.1	2.1	11.2
CFC-11	1 分测	20.4	19.8	19.6	19.6	19.4	19.4	19.7	0.4	1.9

目标组分	实验室	平行测定结果/ (µg/g)						平均值 /(µg/g)	标准偏差 /(µg/g)	相对标准偏 差 (%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
	2 山东	15.7	16.4	14.8	15.3	17.6	16.4	16.1	1.0	6.2
	3 浙江	14.5	15.1	17.3	14.3	16.0	14.6	15.3	1.1	7.8
	4 重庆	17.7	17.2	17.7	18.4	18.8	18.1	18.0	0.6	3.1
	5 广东	18.5	18.5	19.1	18.2	18.4	18.6	18.6	0.3	1.6
	6 总站	16.4	15.8	18.0	14.0	16.5	16.3	16.1	1.4	8.9
	HCFC-141b	1 分测	72.7	76.8	72.6	71.3	71.3	66.9	72.0	3.2
2 山东		74.4	77.0	79.6	77.1	77.4	76.9	77.1	1.7	2.2
3 浙江		85.0	89.9	89.1	90.4	85.3	85.9	87.6	2.5	2.7
4 重庆		92.2	89.4	89.0	88.4	91.3	96.9	91.2	3.2	3.5
5 广东		82.0	79.0	78.2	78.5	80.1	77.6	79.2	1.6	2.0
6 总站		88.2	89.5	83.7	86.8	87.1	84.7	86.7	2.2	2.5

表 1-9 精密度测试结果汇总表(组合聚醚 11<sup>#</sup>)

目标组分	实验室	平行测定结果/ (µg/g)						平均值 /(µg/g)	标准偏差 /(µg/g)	相对标准偏 差 (%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
HCFC-22	1 分测	431	423	420	415	425	424	423	5.4	1.3
	2 山东	320	336	257	321	265	382	313	46.5	14.8
	3 浙江	354	410	410	387	364	365	381	24.4	6.4
	4 重庆	326	313	300	315	299	308	310	10.1	3.2
	5 广东	433	426	434	435	425	438	432	5.3	1.2
	6 总站	385	383	359	367	358	361	366	10.4	2.8
CFC-11	1 分测	828	837	778	756	765	767	788	34.8	4.4
	2 山东	1.19×10 <sup>3</sup>	1.15×10 <sup>3</sup>	1.21×10 <sup>3</sup>	1.15×10 <sup>3</sup>	1.18×10 <sup>3</sup>	1.18×10 <sup>3</sup>	1.18×10 <sup>3</sup>	24.8	2.1
	3 浙江	1.62×10 <sup>3</sup>	1.36×10 <sup>3</sup>	1.37×10 <sup>3</sup>	1.42×10 <sup>3</sup>	1.33×10 <sup>3</sup>	1.34×10 <sup>3</sup>	1.41×10 <sup>3</sup>	111	7.9
	4 重庆	1.32×10 <sup>3</sup>	1.34×10 <sup>3</sup>	1.29×10 <sup>3</sup>	1.34×10 <sup>3</sup>	1.33×10 <sup>3</sup>	1.34×10 <sup>3</sup>	1.37×10 <sup>3</sup>	20.0	1.5
	5 广东	1.06×10 <sup>3</sup>	1.08×10 <sup>3</sup>	1.12×10 <sup>3</sup>	1.10×10 <sup>3</sup>	1.14×10 <sup>3</sup>	1.16×10 <sup>3</sup>	1.11×10 <sup>3</sup>	37.4	3.4
	6 总站	1.19×10 <sup>3</sup>	900	1.13×10 <sup>3</sup>	1.13×10 <sup>3</sup>	1.20×10 <sup>3</sup>	1.06×10 <sup>3</sup>	1.10×10 <sup>3</sup>	110	10.0
HCFC-141b	1 分测	1.93×10 <sup>5</sup>	1.92×10 <sup>5</sup>	2.03×10 <sup>5</sup>	1.96×10 <sup>5</sup>	1.89×10 <sup>5</sup>	1.87×10 <sup>5</sup>	1.93×10 <sup>5</sup>	5.72×10 <sup>4</sup>	3.0
	2 山东	2.20×10 <sup>5</sup>	2.24×10 <sup>5</sup>	2.53×10 <sup>5</sup>	2.19×10 <sup>5</sup>	2.26×10 <sup>5</sup>	2.29×10 <sup>5</sup>	2.27×10 <sup>5</sup>	1.39×10 <sup>5</sup>	6.1
	3 浙江	2.38×10 <sup>5</sup>	2.32×10 <sup>5</sup>	2.38×10 <sup>5</sup>	2.35×10 <sup>5</sup>	2.35×10 <sup>5</sup>	2.33×10 <sup>5</sup>	2.35×10 <sup>5</sup>	2.14×10 <sup>3</sup>	0.9
	4 重庆	1.86×10 <sup>5</sup>	1.90×10 <sup>5</sup>	1.80×10 <sup>5</sup>	1.80×10 <sup>5</sup>	1.84×10 <sup>5</sup>	1.77×10 <sup>5</sup>	1.83×10 <sup>5</sup>	4.66×10 <sup>3</sup>	2.6
	5 广东	2.33×10 <sup>5</sup>	2.06×10 <sup>5</sup>	1.97×10 <sup>5</sup>	1.89×10 <sup>5</sup>	2.08×10 <sup>5</sup>	2.11×10 <sup>5</sup>	2.03×10 <sup>5</sup>	8.00×10 <sup>3</sup>	4.0
	6 总站	2.15×10 <sup>5</sup>	1.97×10 <sup>5</sup>	2.13×10 <sup>5</sup>	2.13×10 <sup>5</sup>	2.10×10 <sup>5</sup>	2.07×10 <sup>5</sup>	2.09×10 <sup>5</sup>	6.73×10 <sup>3</sup>	3.2

#### 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。选用组合聚醚 6#、组合聚醚 7#和组合聚醚 11#三个实际样品。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 1-18。

表 1-10 准确度测试结果汇总表(组合聚醚 6#)

目标组分	实验室		平行测定结果/( $\mu\text{g/g}$ )						平均值 /( $\mu\text{g/g}$ )	样品含量 均值/ ( $\mu\text{g/g}$ )	加标回收 率(%)
			1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
HCFC-22	1 分测	加标测定值	229	228	238	234	236	217	230	N.D.	116
		理论加标值	198	202	196	202	198	194	198		
	2 山东	加标测定值	205	195	210	152	182	172	186	N.D.	95.2
		理论加标值	199	189	199	193	198	194	196		
	3 浙江	加标测定值	210	223	207	236	223	224	221	N.D.	115
		理论加标值	192	192	192	192	192	192	192		
	4 重庆	加标测定值	159	164	163	169	169	163	164	N.D.	87.0
		理论加标值	189	185	189	187	187	196	189		
	5 广东	加标测定值	175	192	183	191	190	193	187	N.D.	95.2
		理论加标值	191	198	199	198	194	199	197		
	6 总站	加标测定值	210	229	216	202	226	194	214	N.D.	106
		理论加标值	207	213	195	197	210	191	201		

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 N.D.表示。

表 1-11 准确度测试结果汇总表(组合聚醚 6#)

目标组分	实验室		平行测定结果/( $\mu\text{g/g}$ )						平均值 /( $\mu\text{g/g}$ )	样品含量 均值/ ( $\mu\text{g/g}$ )	加标回收 率(%)
			1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
CFC-11	1 分测	加标测定值	210	206	210	205	205	202	206	N.D.	104
		理论加标值	198	202	196	202	198	194	198		
	2 山东	加标测定值	218	211	230	218	219	211	218	N.D.	111
		理论加标值	199	189	199	193	198	194	196		
	3 浙江	加标测定值	173	182	185	190	185	190	184	N.D.	96.1
		理论加标值	192	192	192	192	192	192	192		
	4 重庆	加标测定值	164	165	170	174	180	176	172	N.D.	90.9
		理论加标值	189	185	189	187	187	196	189		

目标组分	实验室		平行测定结果/ (µg/g)						平均值/ (µg/g)	样品含量 均值/ (µg/g)	加标回收 率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
	5 广东	加标测定值	179	198	188	191	191	191	190	N.D.	96.4
		理论加标值	191	198	199	198	194	199	197		
	6 总站	加标测定值	214	220	203	203	206	192	205	N.D.	102
		理论加标值	207	213	195	197	210	191	201		

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 N.D.表示。

表 1-12 准确度测试结果汇总表(组合聚醚 6<sup>#</sup>)

目标组分	实验室		平行测定结果/ (µg/g)						平均值/ (µg/g)	样品含 量均值/ (µg/g)	加标回 收率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
HCFC-14 1b	1 分测	加标测定值	1.31×10 <sup>3</sup>	1.29×10 <sup>3</sup>	1.31×10 <sup>3</sup>	1.28×10 <sup>3</sup>	1.25×10 <sup>3</sup>	1.26×10 <sup>3</sup>	1.28×10 <sup>3</sup>	486	100
		理论加标值	792	808	784	808	792	777	794		
	2 山东	加标测定值	1.40×10 <sup>3</sup>	1.38×10 <sup>3</sup>	1.43×10 <sup>3</sup>	1.41×10 <sup>3</sup>	1.48×10 <sup>3</sup>	1.37×10 <sup>3</sup>	1.41×10 <sup>3</sup>	536	112
		理论加标值	797	758	797	773	792	777	782		
	3 浙江	加标测定值	1.71×10 <sup>3</sup>	1.44×10 <sup>3</sup>	1.44×10 <sup>3</sup>	1.51×10 <sup>3</sup>	1.44×10 <sup>3</sup>	1.50×10 <sup>3</sup>	1.51×10 <sup>3</sup>	707	104
		理论加标值	766	766	766	766	766	766	766		
	4 重庆	加标测定值	1.21×10 <sup>3</sup>	1.20×10 <sup>3</sup>	1.18×10 <sup>3</sup>	1.20×10 <sup>3</sup>	1.19×10 <sup>3</sup>	1.20×10 <sup>3</sup>	1.20×10 <sup>3</sup>	688	67.3
		理论加标值	756	742	758	748	747	782	755		
	5 广东	加标测定值	1.34×10 <sup>3</sup>	1.37×10 <sup>3</sup>	1.38×10 <sup>3</sup>	1.42×10 <sup>3</sup>	1.35×10 <sup>3</sup>	1.42×10 <sup>3</sup>	1.38×10 <sup>3</sup>	574	102
		理论加标值	763	794	797	793	778	797	787		
	6 总站	加标测定值	1.41×10 <sup>3</sup>	1.42×10 <sup>3</sup>	1.33×10 <sup>3</sup>	1.27×10 <sup>3</sup>	1.33×10 <sup>3</sup>	1.28×10 <sup>3</sup>	1.33×10 <sup>3</sup>	474	106
		理论加标值	827	853	779	787	841	766	805		

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 N.D.表示。

表 1-13 准确度测试结果汇总表(组合聚醚 7<sup>#</sup>)

目标组分	实验室		平行测定结果/ (µg/g)						平均值/ (µg/g)	样品含量 均值/ (µg/g)	加标回收 率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
HCFC-22	1 分测	加标测定值	23.2	24.2	22.8	22.8	23.4	23.8	23.4	N.D.	114
		理论加标值	21.1	21.5	18.9	20.8	19.4	21.1	20.5		
	2 山东	加标测定值	14.8	15.6	13.5	14.2	12.6	16.5	14.5	N.D.	76.5
		理论加标值	19.8	18.4	17.9	18.6	19.9	19.4	19.0		

目标组分	实验室		平行测定结果/ (µg/g)						平均值 /(µg/g)	样品含量 均值/ (µg/g)	加标回收 率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
3 浙江	加标测定值		15.8	15.2	15.6	12.2	12.9	11.2	13.8	N.D.	76.2
	理论加标值		18.7	19.0	19.4	16.6	18.4	16.2	18.1		
4 重庆	加标测定值		15.2	16.5	15.7	15.7	16.2	15.8	15.8	N.D.	79.0
	理论加标值		19.5	19.9	19.3	20.3	20.5	20.4	20.0		
5 广东	加标测定值		16.5	16.6	17.0	16.7	16.3	16.6	16.6	N.D.	83.8
	理论加标值		19.8	19.9	20.0	19.8	19.2	19.9	19.8		
6 总站	加标测定值		19.9	20.6	19.8	20.9	18.2	15.7	19.1	N.D.	97.0
	理论加标值		20.0	18.6	20.0	20.2	19.5	20.0	19.7		

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 N.D.表示。

表 1-14 准确度测试结果汇总表(组合聚醚 7<sup>#</sup>)

目标组分	实验室		平行测定结果/ (µg/g)						平均值 /(µg/g)	样品含量 均值/ (µg/g)	加标回收 率 (%)
			1次	2次	3次	4次	5次	6次			
CFC-11	1 分测	加标测定值	20.4	19.8	19.6	19.6	19.4	19.4	19.7	N.D.	96.1
		理论加标值	21.1	21.5	18.9	20.8	19.4	21.1	20.5		
	2 山东	加标测定值	15.7	16.4	14.8	15.3	17.6	16.4	16.1	N.D.	84.5
		理论加标值	19.8	18.4	17.9	18.6	19.9	19.4	19.0		
	3 浙江	加标测定值	14.5	15.1	17.3	14.3	16.0	14.6	15.3	N.D.	84.5
		理论加标值	18.7	19.0	19.4	16.6	18.4	16.2	18.1		
	4 重庆	加标测定值	17.7	17.2	17.7	18.4	18.8	18.1	18.0	N.D.	90.0
		理论加标值	19.5	19.9	19.3	20.3	20.5	20.4	20.0		
	5 广东	加标测定值	18.5	18.5	19.1	18.2	18.4	18.6	18.6	N.D.	93.9
		理论加标值	19.8	19.9	20.0	19.8	19.2	19.9	19.8		
	6 总站	加标测定值	16.4	15.8	18.0	14.0	16.5	16.3	16.1	N.D.	82.0
		理论加标值	20.0	18.6	20.0	20.2	19.5	20.0	19.7		

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 N.D.表示。

表 1-15 准确度测试结果汇总表(组合聚醚 7#)

目标组分	实验室		平行测定结果/ (µg/g)						平均值 /(µg/g)	样品含量 均值/ (µg/g)	加标回收 率 (%)
			1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
HCFC-14 1b	1 分测	加标测定值	136	135	135	139	132	127	134	72.0	101
		理论加标值	63.2	64.5	56.6	62.5	58.3	63.2	61.4		
	2 山东	加标测定值	127	137	126	127	134	131	130	77.1	92.8
		理论加标值	59.3	55.1	53.8	55.9	59.6	58.3	57.0		
	3 浙江	加标测定值	138	137	143	131	134	125	135	87.6	86.9
		理论加标值	56.0	57.1	58.3	49.9	55.1	48.6	54.2		
	4 重庆	加标测定值	131	131	130	136	135	131	133	91.2	69.1
		理论加标值	58.5	59.8	57.8	60.9	61.6	61.1	59.9		
	5 广东	加标测定值	141	139	144	141	134	132	138	79.2	99.7
		理论加标值	59.4	59.6	59.9	59.5	57.6	59.8	59.3		
	6 总站	加标测定值	143	150	145	150	139	147	146	86.7	101
		理论加标值	60.1	55.7	59.9	60.6	58.6	59.9	59.0		

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 N.D.表示。

表 1-16 准确度测试结果汇总表(组合聚醚 11#)

目标组分	实验室		平行测定结果/ (µg/g)						平均值 /(µg/g)	样品含量 均值/ (µg/g)	加标回收 率 (%)
			1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
HCFC-22	1 分测	加标测定值	431	423	420	415	425	424	423	N.D.	105
		理论加标值	408	392	404	408	396	412	404		
	2 山东	加标测定值	320	336	257	321	265	382	313	N.D.	82.8
		理论加标值	394	390	332	389	388	377	378		
	3 浙江	加标测定值	354	410	410	387	364	365	381	N.D.	102
		理论加标值	373	373	373	373	373	373	373		
	4 重庆	加标测定值	326	313	300	315	299	308	310	N.D.	80.3
		理论加标值	391	388	382	392	379	385	386		
	5 广东	加标测定值	433	426	434	435	425	438	432	N.D.	108
		理论加标值	398	399	398	399	395	399	398		
	6 总站	加标测定值	385	383	359	367	358	361	366	N.D.	95.6
		理论加标值	406	384	380	372	370	405	382		

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 N.D.表示。

表 1-17 准确度测试结果汇总表(组合聚醚 11<sup>#</sup>)

目标组分	实验室		平行测定结果/ (µg/g)						平均值/ (µg/g)	样品含 量均值/ (µg/g)	加标回 收率 (%)
			1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
CFC-11	1 分测	加标测定值	2.58×10 <sup>3</sup>	2.45×10 <sup>3</sup>	2.41×10 <sup>3</sup>	2.45×10 <sup>3</sup>	2.38×10 <sup>3</sup>	2.46×10 <sup>3</sup>	2.45×10 <sup>3</sup>	788	103
		理论加标值	1.63×10 <sup>3</sup>	1.57×10 <sup>3</sup>	1.62×10 <sup>3</sup>	1.63×10 <sup>3</sup>	1.58×10 <sup>3</sup>	1.65×10 <sup>3</sup>	1.61×10 <sup>3</sup>		
	2 山东	加标测定值	2.50×10 <sup>3</sup>	2.51×10 <sup>3</sup>	2.18×10 <sup>3</sup>	2.45×10 <sup>3</sup>	2.51×10 <sup>3</sup>	2.45×10 <sup>3</sup>	2.43×10 <sup>3</sup>	1.18×10 <sup>3</sup>	83.1
		理论加标值	1.58×10 <sup>3</sup>	1.56×10 <sup>3</sup>	1.33×10 <sup>3</sup>	1.56×10 <sup>3</sup>	1.55×10 <sup>3</sup>	1.51×10 <sup>3</sup>	1.51×10 <sup>3</sup>		
	3 浙江	加标测定值	2.57×10 <sup>3</sup>	2.69×10 <sup>3</sup>	2.74×10 <sup>3</sup>	2.95×10 <sup>3</sup>	2.77×10 <sup>3</sup>	2.82×10 <sup>3</sup>	2.76×10 <sup>3</sup>	1.41×10 <sup>3</sup>	90.4
		理论加标值	1.49×10 <sup>3</sup>	1.49×10 <sup>3</sup>	1.49×10 <sup>3</sup>	1.49×10 <sup>3</sup>	1.49×10 <sup>3</sup>	1.49×10 <sup>3</sup>	1.49×10 <sup>3</sup>		
	4 重庆	加标测定值	2.66×10 <sup>3</sup>	2.56×10 <sup>3</sup>	2.34×10 <sup>3</sup>	2.49×10 <sup>3</sup>	2.37×10 <sup>3</sup>	2.44×10 <sup>3</sup>	2.48×10 <sup>3</sup>	1.33×10 <sup>3</sup>	74.6
		理论加标值	1.56×10 <sup>3</sup>	1.55×10 <sup>3</sup>	1.53×10 <sup>3</sup>	1.57×10 <sup>3</sup>	1.52×10 <sup>3</sup>	1.54×10 <sup>3</sup>	1.54×10 <sup>3</sup>		
	5 广东	加标测定值	2.63×10 <sup>3</sup>	2.73×10 <sup>3</sup>	2.78×10 <sup>3</sup>	2.74×10 <sup>3</sup>	2.68×10 <sup>3</sup>	2.80×10 <sup>3</sup>	2.73×10 <sup>3</sup>	1.11×10 <sup>3</sup>	102
		理论加标值	1.59×10 <sup>3</sup>	1.60×10 <sup>3</sup>	1.59×10 <sup>3</sup>	1.60×10 <sup>3</sup>	1.58×10 <sup>3</sup>	1.60×10 <sup>3</sup>	1.59×10 <sup>3</sup>		
	6 总站	加标测定值	2.76×10 <sup>3</sup>	2.52×10 <sup>3</sup>	2.58×10 <sup>3</sup>	2.67×10 <sup>3</sup>	2.64×10 <sup>3</sup>	2.62×10 <sup>3</sup>	2.61×10 <sup>3</sup>	1.10×10 <sup>3</sup>	98.5
		理论加标值	1.63×10 <sup>3</sup>	1.54×10 <sup>3</sup>	1.52×10 <sup>3</sup>	1.49×10 <sup>3</sup>	1.48×10 <sup>3</sup>	1.62×10 <sup>3</sup>	1.53×10 <sup>3</sup>		

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 N.D.表示。

表 1-18 准确度测试结果汇总表(组合聚醚 11<sup>#</sup>)

目标 组分	实验室		平行测定结果/ (µg/g)						平均值/ (µg/g)	样品含 量均 值/ (µg/g)	加标回 收率 (%)
			1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
HCFC -141b	1 分测	加标测定值	3.65×10 <sup>5</sup>	3.73×10 <sup>5</sup>	3.58×10 <sup>5</sup>	3.51×10 <sup>5</sup>	3.55×10 <sup>5</sup>	3.51×10 <sup>5</sup>	3.59×10 <sup>5</sup>	1.93×10 <sup>5</sup>	104
		理论加标值	1.57×10 <sup>5</sup>	1.55×10 <sup>5</sup>	1.63×10 <sup>5</sup>	1.57×10 <sup>5</sup>	1.63×10 <sup>5</sup>	1.55×10 <sup>5</sup>	1.58×10 <sup>5</sup>		
	2 山东	加标测定值	3.78×10 <sup>5</sup>	3.65×10 <sup>5</sup>	4.07×10 <sup>5</sup>	3.69×10 <sup>5</sup>	3.66×10 <sup>5</sup>	3.79×10 <sup>5</sup>	3.77×10 <sup>5</sup>	2.27×10 <sup>5</sup>	96.5
		理论加标值	1.63×10 <sup>5</sup>	1.56×10 <sup>5</sup>	1.53×10 <sup>5</sup>	1.56×10 <sup>5</sup>	1.47×10 <sup>5</sup>	1.58×10 <sup>5</sup>	1.56×10 <sup>5</sup>		
	3 浙江	加标测定值	3.44×10 <sup>5</sup>	3.50×10 <sup>5</sup>	3.92×10 <sup>5</sup>	3.42×10 <sup>5</sup>	3.48×10 <sup>5</sup>	4.51×10 <sup>5</sup>	3.71×10 <sup>5</sup>	2.35×10 <sup>5</sup>	91.5
		理论加标值	1.49×10 <sup>5</sup>	1.49×10 <sup>5</sup>	1.49×10 <sup>5</sup>	1.49×10 <sup>5</sup>	1.49×10 <sup>5</sup>	1.49×10 <sup>5</sup>	1.49×10 <sup>5</sup>		
	4 重庆	加标测定值	3.14×10 <sup>5</sup>	2.68×10 <sup>5</sup>	2.97×10 <sup>5</sup>	2.93×10 <sup>5</sup>	2.86×10 <sup>5</sup>	3.07×10 <sup>5</sup>	2.94×10 <sup>5</sup>	1.83×10 <sup>5</sup>	70.6
		理论加标值	1.58×10 <sup>5</sup>	1.55×10 <sup>5</sup>	1.58×10 <sup>5</sup>	1.58×10 <sup>5</sup>	1.56×10 <sup>5</sup>	1.56×10 <sup>5</sup>	1.57×10 <sup>5</sup>		
	5 广东	加标测定值	3.76×10 <sup>5</sup>	3.68×10 <sup>5</sup>	3.78×10 <sup>5</sup>	3.76×10 <sup>5</sup>	3.71×10 <sup>5</sup>	3.73×10 <sup>5</sup>	3.74×10 <sup>5</sup>	2.03×10 <sup>5</sup>	107
		理论加标值	1.59×10 <sup>5</sup>	1.59×10 <sup>5</sup>	1.59×10 <sup>5</sup>	1.60×10 <sup>5</sup>	1.58×10 <sup>5</sup>	1.60×10 <sup>5</sup>	1.59×10 <sup>5</sup>		
	6 总站	加标测定值	3.80×10 <sup>5</sup>	3.45×10 <sup>5</sup>	3.67×10 <sup>5</sup>	3.62×10 <sup>5</sup>	3.62×10 <sup>5</sup>	3.74×10 <sup>5</sup>	3.62×10 <sup>5</sup>	2.09×10 <sup>5</sup>	99.9
		理论加标值	1.63×10 <sup>5</sup>	1.54×10 <sup>5</sup>	1.52×10 <sup>5</sup>	1.49×10 <sup>5</sup>	1.48×10 <sup>5</sup>	1.62×10 <sup>5</sup>	1.53×10 <sup>5</sup>		



目标组分	实验室	平行测定结果/( $\mu\text{g/g}$ )						平均值/ ( $\mu\text{g/g}$ )	样品含量 均值/ ( $\mu\text{g/g}$ )	加标回 收率 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次			
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 N.D.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。则当顶空瓶中的 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 含量大于等于 0.07  $\mu\text{g}$ 、0.06  $\mu\text{g}$  和 0.07  $\mu\text{g}$  时，采用本标准方法可以检出。

当取样量为 1g 时，HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的方法检出限均为 0.2  $\mu\text{g/g}$ 。

表 2-1 方法检出限数据汇总表

目标组分		实验室测定值/( $\mu\text{g}$ )						最大值/( $\mu\text{g}$ )
		1分测	2山东	3浙江	4重庆	5广东	6总站	
HCFC-22	方法检出限	0.03	0.04	0.05	0.06	0.04	0.07	0.07
CFC-11	方法检出限	0.02	0.04	0.06	0.06	0.03	0.06	0.06
HCFC-141b	方法检出限	0.02	0.04	0.07	0.02	0.05	0.03	0.07

### 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 2-4。

表 2-2 精密度测试数据汇总表 (HCFC-22)

实验室号	组合聚醚 6#			组合聚醚 7#			组合聚醚 11#		
	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)
1分测	230	7.7	3.3	23.4	0.6	2.4	423	5.4	1.3
2山东	186	21.8	11.7	14.5	1.4	9.6	313	46.5	14.8
3浙江	221	10.6	4.8	14.2	1.6	14.5	381	24.4	6.4
4重庆	164	3.6	2.2	15.8	0.5	2.9	310	10.1	3.2
5广东	187	6.9	3.7	16.6	0.2	1.2	432	5.3	1.2

实验室号	组合聚醚 6#			组合聚醚 7#			组合聚醚 11#		
	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)
6 总站	214	15.0	7.0	19.1	2.1	11.2	366	10.4	2.8
$\bar{x}$ /( $\mu\text{g/g}$ )	200			17.3			370		
$S'$ /( $\mu\text{g/g}$ )	25.3			3.5			52.2		
$RSD'$ /(%)	12.6			20.2			14.1		
重复性限 $r$ /( $\mu\text{g/g}$ )	34.9			3.5			62.9		
再现性限 $R$ /( $\mu\text{g/g}$ )	77.6			10.3			157		

表 2-3 精密度测试数据汇总表 (CFC-11)

实验室号	组合聚醚 6#			组合聚醚 7#			组合聚醚 11#		
	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)
1 分测	206	3.1	1.5	19.7	0.4	1.9	788	34.8	4.4
2 山东	218	6.8	3.1	16.1	1.0	6.2	$1.18 \times 10^3$	24.8	2.1
3 浙江	184	6.0	3.3	15.3	1.1	7.8	$1.41 \times 10^3$	111	7.9
4 重庆	172	6.2	3.6	18.0	0.6	3.1	$1.33 \times 10^3$	20.0	1.5
5 广东	190	6.4	3.4	18.6	0.3	1.6	$1.11 \times 10^3$	37.4	3.4
6 总站	205	10.3	5.0	16.1	1.4	8.9	$1.10 \times 10^3$	110	10.0
$\bar{x}$ /( $\mu\text{g/g}$ )	196			17.3			$1.15 \times 10^3$		
$S'$ /( $\mu\text{g/g}$ )	16.8			1.7			216		
$RSD'$ /(%)	8.6			10.0			18.7		
重复性限 $r$ /( $\mu\text{g/g}$ )	19.0			2.5			191		
再现性限 $R$ /( $\mu\text{g/g}$ )	50.3			5.3			629		

表 2-4 精密度测试数据汇总表 (HCFC-141b)

实验室号	组合聚醚 6#			组合聚醚 7#			组合聚醚 11#		
	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)
1 分测	486	26.1	5.4	72.0	3.2	4.4	$1.93 \times 10^5$	$5.72 \times 10^3$	3.0
2 山东	536	44.4	8.3	77.1	1.7	2.2	$2.27 \times 10^5$	$1.39 \times 10^4$	6.1
3 浙江	707	134	18.9	87.6	2.5	2.7	$2.35 \times 10^5$	$2.14 \times 10^3$	0.9

实验室号	组合聚醚 6#			组合聚醚 7#			组合聚醚 11#		
	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$S_i$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$RSD_i$ (%)
4 重庆	688	4.5	0.7	91.2	3.2	3.5	$1.83 \times 10^5$	$4.67 \times 10^3$	2.6
5 广东	574	41.9	7.3	79.2	1.6	2.0	$2.03 \times 10^5$	$8.00 \times 10^3$	4.0
6 总站	474	33.7	7.1	86.7	2.2	2.5	$2.09 \times 10^5$	$6.72 \times 10^3$	3.2
$\bar{x}'$ /( $\mu\text{g/g}$ )	578			82.3			$2.08 \times 10^5$		
$S'$ /( $\mu\text{g/g}$ )	99.8			7.3			$1.97 \times 10^4$		
$RSD'$ /(%)	17.3			8.9			9.5		
重复性限 $r$ /( $\mu\text{g/g}$ )	175			7.0			$2.17 \times 10^4$		
再现性限 $R$ /( $\mu\text{g/g}$ )	322			21.5			$5.86 \times 10^4$		

结论：6个实验室分别对3个实际样品进行了6次平行测定。实验室内相对标准偏差为0.7%~18.9%；实验室间相对标准偏差为8.6%~20.2%；重复性限为 $2.5 \sim 2.17 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ ；再现性限为 $5.3 \sim 5.86 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ 。

### 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2-5~表2-7。

表2-5 准确度测试数据汇总表（组合聚醚6#）

实验室编号	加标回收率 (%)		
	HCFC-22	CFC-11	HCFC-141b
1 分测	116	104	100
2 山东	95.2	111	112
3 浙江	115	96.1	104
4 重庆	87.0	90.9	67.3
5 广东	95.2	96.4	102
6 总站	106	102	106
加标回收率均值	102	100	98.6
加标回收率标准偏差	11.8	7.1	15.8

表 2-6 准确度测试数据汇总表（组合聚醚 7#）

实验室编号	加标回收率（%）		
	HCFC-22	CFC-11	HCFC-141b
1 分测	114	96.1	101
2 山东	76.5	84.5	92.8
3 浙江	76.2	84.5	86.9
4 重庆	79.0	90.0	69.1
5 广东	83.8	93.9	99.7
6 总站	97.0	82.0	101
加标回收率均值	87.8	88.5	91.8
加标回收率标准偏差	15.0	5.7	12.4

表 2-7 准确度测试数据汇总表（组合聚醚 11#）

实验室编号	加标回收率（%）		
	HCFC-22	CFC-11	HCFC-141b
1 分测	105	103	104
2 山东	82.8	83.1	96.5
3 浙江	102	90.4	91.5
4 重庆	80.3	74.6	70.6
5 广东	108	102	107
6 总站	95.6	98.5	99.9
加标回收率均值	95.6	91.9	94.9
加标回收率标准偏差	11.7	11.4	13.1

结论：6 个实验室分别对含 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 含量为 N.D. ~  $2.08 \times 10^5$   $\mu\text{g/g}$  的 3 个实际样品进行了加标回收测定，加标回收率均值为 87.8%~102%。HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的加标回收率最终值：组合聚醚 6#为  $102\% \pm 23.6\%$ 、 $100\% \pm 14.2\%$  和  $98.6\% \pm 31.6\%$ ；组合聚醚 7#为  $87.8\% \pm 30.0\%$ 、 $88.5\% \pm 11.4\%$  和  $91.8\% \pm 24.8\%$ ；组合聚醚 11#为  $95.6\% \pm 23.4\%$ 、 $91.9\% \pm 22.8\%$  和  $94.9\% \pm 26.2\%$ 。

### 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。当顶空瓶中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的含量大于等于 0.07  $\mu\text{g}$ 、0.06  $\mu\text{g}$  和 0.07  $\mu\text{g}$  时，采用本标准方法可以检出。

当取样量为 1g 时，HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的方法检出限均为 0.2  $\mu\text{g/g}$ ，对应的测定下限均为 0.8  $\mu\text{g/g}$ 。

(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 0.7%~18.9%；实验室间相对标准偏差为 8.6%~20.2%；重复性限为  $2.5\sim 2.17\times 10^4 \mu\text{g/g}$ ；再现性限为  $5.3\sim 5.86\times 10^4 \mu\text{g/g}$ 。

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)

目标组分	含量测定均值 /( $\mu\text{g/g}$ )	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 $r$ /( $\mu\text{g/g}$ )	再现性限 $R$ /( $\mu\text{g/g}$ )
HCFC-22	200	2.2~11.7	12.6	34.9	77.6
	17.3	1.2~14.5	20.2	3.5	10.3
	370	1.2~14.8	14.1	62.9	157
CFC-11	196	1.5~5.0	8.6	19.0	50.3
	17.3	1.6~8.9	10.0	2.5	5.3
	$1.15\times 10^3$	1.5~10.0	18.7	191	629
HCFC-141b	578	0.7~18.9	17.3	175	322
	82.3	2.0~4.4	8.9	7.0	21.5
	$2.08\times 10^5$	0.9~6.1	9.5	$2.17\times 10^4$	$5.86\times 10^4$

(3) 方法准确度

6 个实验室分别对含 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 含量为 N.D. ~  $2.08\times 10^5 \mu\text{g/g}$  的 3 个实际样品进行了加标回收测定，加标回收率均值为 87.8%~102%。

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)

目标组分	原始含量 /( $\mu\text{g/g}$ )	加标含量 /( $\mu\text{g/g}$ )	加标回收率 $\bar{P}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
HCFC-22	N.D.	200	102	$102 \pm 23.6$
	N.D.	17.3	87.8	$87.8 \pm 30.0$
	N.D.	370	95.6	$95.6 \pm 23.4$
CFC-11	N.D.	196	100	$100 \pm 14.2$
	N.D.	17.3	88.5	$88.5 \pm 11.4$
	$1.15\times 10^3$	$1.55\times 10^3$	91.9	$91.9 \pm 22.8$
HCFC-141b	578	782	98.6	$98.6 \pm 31.6$
	82.3	58.5	91.8	$91.8 \pm 24.8$
	$2.08\times 10^5$	$1.55\times 10^5$	94.9	$94.9 \pm 26.2$