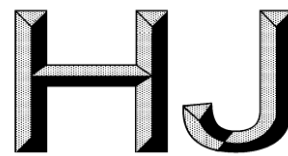


附件 2



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-202□

## 气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相 色谱-质谱法

**Gaseous Refrigerants—Determination of 10 halogenated hydrocarbons—Gas chromatography-mass spectrometry**

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

# 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 术语和定义.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	8
13 注意事项.....	8
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限 .....	9
附录 B（资料性附录） 目标化合物的总离子流色谱图 .....	10
附录 C（资料性附录） 目标化合物和内标化合物的定性离子、定量离子.....	11
附录 D（资料性附录） 方法精密度和准确度 .....	12

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范气态制冷剂HFC-23、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、CFC-12、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-124和HCFC-142b等10种卤代烃的测定方法，制定本标准。

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

本标准的附录A为规范性附录，附录B、附录C和附录D为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站、中国环境科学研究院。

本标准验证单位：河北省生态环境监测中心、河南省生态环境监测中心、山东省生态环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、广东省环境监测中心。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 气态制冷剂 10种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法

## 1 适用范围

本标准规定了测定气态制冷剂三氟甲烷（HFC-23）、二氟甲烷（HFC-32）、五氟乙烷（HFC-125）、1,1,1-三氟乙烷（HFC-143a）、二氯二氟甲烷（CFC-12）、一氯二氟甲烷（HCFC-22）、1,1,1,2-四氟乙烷（HFC-134a）、1,1-二氟乙烷（HFC-152a）、1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷（HCFC-124）和 1-氯-1,1-二氟乙烷（HCFC-142b）等 10 种卤代烃的气相色谱-质谱法。

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

当取样量为 20.0  $\mu\text{l}$ ，在本标准规定的条件下，10 种卤代烃的方法检出限为 0.08%~0.1%；测定下限为 0.32%~0.4%。详见附录 A。

## 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6681 气体化工产品采样通则
- GB/T 26571 特种气体储存期规范
- GB/T 37994 混合制冷剂采样通则
- SN/T 2537 进出口制冷剂检验取样方法

## 3 方法原理

在一定的温度条件下，样品中的目标化合物在顶空瓶中混合并达到平衡后，经气相色谱分离，质谱检测器检测。通过与标准物质保留时间和质谱图相比较进行定性，内标法定量。

## 4 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 4.1

**制冷剂** refrigerant

在制冷系统中用于传递热量的流体，在低温低压环境吸收热量，在高温高压环境释放热量，通常伴有相变过程。

### 4.2

**氯氟烃** chlorofluorocarbons; CFCs

饱和烃的氢原子完全被氯和氟取代后生成的化合物。

#### 4.3

**氢氯氟烃 hydrochlorofluorocarbons; HCFCs**

饱和烃的氢原子没有完全被氯和氟取代后生成的化合物。

#### 4.4

**氢氟烃 hydrofluorocarbons; HFCs**

饱和烃的氢原子仅被氟原子取代，而且没有完全被氟原子取代后生成的化合物。

### 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为不含目标化合物的二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

- 5.1 三氟甲烷 (HFC-23)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。
- 5.2 二氟甲烷 (HFC-32)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。
- 5.3 五氟乙烷 (HFC-125)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。
- 5.4 1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。
- 5.5 二氯二氟甲烷 (CFC-12)，纯度 $\geq 99.0\%$ ，参照证书相关说明保存。
- 5.6 一氯二氟甲烷 (HCFC-22)，纯度 $\geq 99.6\%$ ，参照证书相关说明保存。
- 5.7 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。
- 5.8 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。
- 5.9 1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。
- 5.10 1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)，纯度 $\geq 99.5\%$ ，参照证书相关说明保存。
- 5.11 内标物：七氟丙烷 (HFC-227ea)，纯度 $\geq 99.6\%$ ，参照证书相关说明保存。
- 5.12 4-溴氟苯 (BFB)： $\rho=25 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。
- 5.13 高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 5.14 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

注：禁止生产和使用的纯物质，应从已封存的库存处获取。

### 6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱-质谱仪：色谱部分具有分流/不分流进样口，可程序升温；质谱部分具有 70 eV 电子轰击 (EI) 电离源，配 NIST 质谱图库，具有全扫描 (Scan) 和选择离子 (SIM) 扫描、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。
- 6.2 顶空自动进样器：具备定量环或进样针进样功能。  
注：实验室未配置顶空进样器时，采用手动进样。
- 6.3 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。
- 6.4 顶空进样瓶：玻璃顶空瓶、密封垫（聚四氟乙烯/硅胶材质）、密封盖（螺旋盖或一次性压盖），20 ml，或与顶空进样器（6.2）配套的玻璃顶空瓶。使用前拧（压）紧密封盖，

确保顶空进样瓶气密性。

6.5 气袋：氟聚合物薄膜气袋或铝塑复合膜气袋，带微量注射器取样阀，具可接聚四氟乙烯连接管（6.6）接头，取样阀同时具备开启和关闭气袋功能。

6.6 取样导管：采用不锈钢或其他耐腐蚀弹性金属管或聚四氟乙烯塑料管制作而成。取样前，将取样导管置于 110℃烘箱中烘烤 1 h，取样结束后应及时拆卸取样管并妥善保管。保持导管清洁干燥，防止杂物或污物进入。现场样品采集时，用于连接大型钢瓶或集装压力储罐与气袋（6.5）；实验室试样制备时，用于连接装有减压阀的小钢瓶样品与气袋（6.5）。

6.7 减压阀：安装于样品小钢瓶口，用于实验室取样时的气体减压。

6.8 注射器：气密性注射器，玻璃材质，10.0 μl，25.0 μl，250 μl，500 μl，100 ml。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品采集和保存

样品采集前首先了解采集样品的实际情况，样品采集参照 GB/T 6678、GB/T 6681 和 GB/T 37994 相关规定执行，样品保存参照 GB/T 26571 和 SN/T 2537 相关规定执行。

样品存储于小钢瓶时，按生产批次抽取，同一批号抽取 1 瓶小钢瓶样品，运回实验室；样品存储于大型钢瓶或集装压力储罐时，同一批号大型钢瓶或集装压力储罐抽取 1 瓶（罐）采样，采样时，将取样导管（6.6）的一端与大型钢瓶或集装压力储罐的阀门连接，另一端与气袋（6.5）连接，打开阀门，样品缓慢导入气袋（6.5），采样后，拧紧气袋阀门，采集 2 份平行样品，1 份用于分析，1 份作为留样保存。

采集的小钢瓶样品在常温密封条件下运输和保存，在装卸运输过程中，严禁撞击拖拉、摔落和直接暴晒，应在阴凉干燥的地方存放，不得靠近热源，严禁日晒雨淋；采集到气袋（6.5）的样品在常温下避光运输和保存，并存放在阴凉干燥的地方，7 d 内检测完毕。

注：使用气袋采样前，应检查并确保气袋（6.5）密封性良好；用氮气清洗 3 次，抽真空后备用；采样时，先用样品气清洗气袋（6.5）3 次，再采集样品。

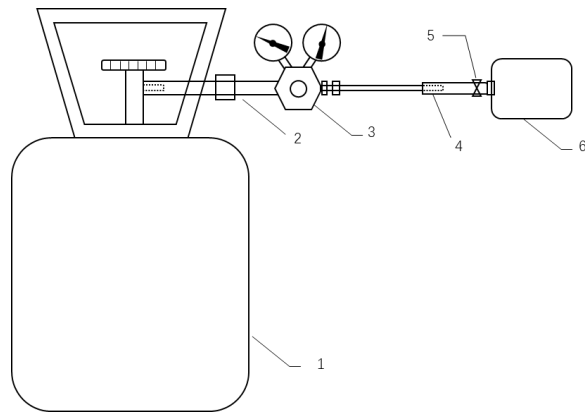
### 7.2 试样的制备

小钢瓶样品：依次用氮气（5.13）、样品反复置换、清洗气袋（6.5）三次，将气袋（6.5）抽至真空。将减压阀（6.7）连接至小钢瓶，缓慢打开小钢瓶的阀门及减压阀（6.7），放出试样以置换减压阀（6.7）管路。随后立即用取样导管（6.6）连接减压阀和清洗并抽至真空后的气袋（6.5），打开减压阀（6.7），让适量的气体样品转移至气袋（6.5）中。使用气密性注射器（6.8）从上述气袋中移取 20.0 μl 样品经密封垫扎入顶空瓶（6.4）中，向顶空瓶（6.4）中加入 10.0 μl 七氟丙烷内标（5.11），待测。

样品为气袋：使用气密性注射器（6.8）从气袋样品中移取 20.0 μl 经密封垫扎入顶空瓶中，向顶空瓶中加入 10.0 μl 七氟丙烷内标（5.11），待测。

试样制备示意图见图 1。

注：添加样品前，顶空瓶（6.4）应拧紧或压实瓶盖，实验室环境应不受待测物质污染。



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

图 1 试样制备示意图

### 7.3 空白试样的制备

用氮气（5.13）代替样品，按照与试样制备（7.2）相同的步骤制备空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

#### 8.1.1 顶空进样参考条件

取样针方式：加热平衡温度：50℃；加热平衡时间：30 s；取样针温度：60℃；进样体积：1000 μl。

定量环方式：加热平衡温度：50℃；加热平衡时间：30 s；传输线温度：110℃；定量环温度：100℃；进样体积：1000 μl。

#### 8.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：200℃；载气：高纯氦气（5.14）；进样模式：分流进样（分流比 50:1）；柱流量（恒流模式）：0.8 ml/min。程序升温：90℃保持 6.0 min，以 5℃/min 升至 140℃，保持 3.0 min，以 25℃/min 升至 220℃，保持 5.0 min。

#### 8.1.3 质谱参考条件

离子源：电子轰击（EI）源；离子源温度：230℃；离子化能量：70 eV；传输线温度：250℃；四极杆温度：150℃。扫描方式：全扫描（Scan）。扫描范围：29 amu~300 amu。

参考条件下测定目标化合物标准溶液得到的总离子流色谱图参见附录 B 中的图 B.1。

## 8.2 校准

### 8.2.1 仪器性能检查

用注射器移取 1.0  $\mu\text{l}$  的 4-溴氟苯溶液 (5.12), 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 1 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1 4-溴氟苯关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	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%	-	-

### 8.2.2 校准曲线的绘制

用 100 ml 气密性注射器 (6.8) 分别移取 80.0 ml 各目标化合物 (5.1~5.10) 于 1 L 气袋中 (6.5), 配制成体积分数为 10% 的混合标准使用气体, 临用现配。

用气密性注射器 (6.8) 分别移取 2.0  $\mu\text{l}$ 、10.0  $\mu\text{l}$ 、25.0  $\mu\text{l}$ 、50.0  $\mu\text{l}$ 、100  $\mu\text{l}$  和 200  $\mu\text{l}$  的上述混合标准使用气体于顶空进样瓶 (6.4) 中, 然后向上述顶空进样瓶中加入内标 (5.11) 10.0  $\mu\text{l}$ , 配制成目标化合物体积分数分别为 1.0%、5.0%、12.5%、25.0%、50.0% 和 100%, 内标物体积分数为 50.0% 的混合标准系列 (参考浓度)。按照仪器参考条件 (8.1), 由低含量到高含量依次测定, 记录标准系列目标化合物及内标的保留时间、定量离子的响应值。

### 8.2.3 平均相对响应因子的计算方法

标准系列中第  $i$  点某目标化合物的相对响应因子 ( $RRF_i$ ), 按照式 (1) 进行计算:

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

式中:  $RRF_i$ ——标准系列中第  $i$  点某目标化合物的相对响应因子;

$A_i$ ——标准系列中第  $i$  点某目标化合物定量离子的响应值;

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

$\varphi_{IS}$ ——标准系列中内标物的体积分数, %;

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



某目标化合物的平均相对响应因子 $\overline{RRF}$ ，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。

#### 8.2.4 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。

#### 8.3 试样测定

将制备后的试样（7.2）按照仪器条件（8.1）进行测定。

#### 8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件和步骤进行空白试样（7.3）的测定。

### 9 结果计算与表示

#### 9.1 定性分析

以样品中目标化合物的保留时间（ $RT$ ）、定量离子和定性离子丰度比与标准系列中目标化合物比较来定性。目标化合物的定量离子和定性离子详见附录 C。

样品分析前，建立保留时间窗口  $t \pm 3S$ 。 $t$  为初始校准时各浓度级别目标化合物的保留时间均值， $S$  为初始校准时各浓度级别目标化合物保留时间的标准偏差。样品分析时，目标化合物应在保留时间窗口内出峰。

目标化合物的标准质谱图中相对丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子相对丰度的偏差要在  $\pm 30\%$  以内。如果实际样品存在明显背景干扰，比较时应扣除背景影响。

#### 9.2 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。目标化合物的定量离子和定性离子参见附录 C。

##### 9.2.1 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法计算时，样品中目标化合物的体积分数  $\varphi_x$  按式（3）进行计算。

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

式中： $\varphi_x$ ——样品中某目标化合物的体积分数，%；

$A_x$ ——某目标化合物定量离子的响应值；

$A_{IS}$ ——内标物定量离子的响应值；

$\varphi_{IS}$ ——内标物的体积分数，%；

$\overline{RRF}$ ——某目标化合物的平均相对响应因子。

## 9.2.2 校准曲线法

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

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

式中： $\varphi_x$ ——样品中某目标化合物的体积分数，%；

$A_x$ ——某目标化合物定量离子的响应值；

$A_{IS}$ ——内标物定量离子的响应值；

$\varphi_{IS}$ ——内标物的体积分数，%；

$a$ ——校准曲线的斜率；

$b$ ——校准曲线的截距。

## 9.3 结果表示

测定含量结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

结果按照“成分含××、××、……”表示。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6 个实验室分别对 3 个实际样品进行了 6 次平行测定。实验室内相对标准偏差为 0.3%~8.2%；实验室间相对标准偏差为 1.9%~17%；重复性限为 0.06%~8.8%；再现性限为 0.27%~43%。

方法精密度具体测试结果参见附录 D 中的表 D.1。

### 10.2 准确度

6 个实验室分别对目标化合物含量不同的 3 个实际样品进行了加标回收测定，加标回收率均值为 87.9%~101%。

方法准确度具体测试结果参见附录 D 中的表 D.2。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每 10 个样品或每批次样品（≤10 个/批）应至少分析 1 个空白试样。空白试样中目标化

合物含量不应超过方法检出限。

## 11.2 校准

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 $\geq 0.995$ 。否则，应查找原因，重新绘制校准曲线。

连续分析时，每 24 h 分析 1 次标准系列中间浓度点，其测定结果与标准值间的相对误差在 $\pm 20\%$ 以内。否则，须重新绘制校准曲线。

## 11.3 平行样

每 10 个样品或每批次样品（ $\leq 10$  个/批）应分析 1 个平行样。平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

## 12 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

## 13 注意事项

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

13.2 在采样前，应按照 GB/T 6678 和 GB/T 6681 的要求，确定可行的采样方案；按照 GB/T 3723 要求确定安全采样措施。

13.3 使用气密性注射器取样时，应确保注射器无堵塞现象。

13.4 使用气密性注射器取样时，拉、推气密性注射器应平稳缓慢。

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

附录 A  
(规范性附录)  
方法检出限和测定下限

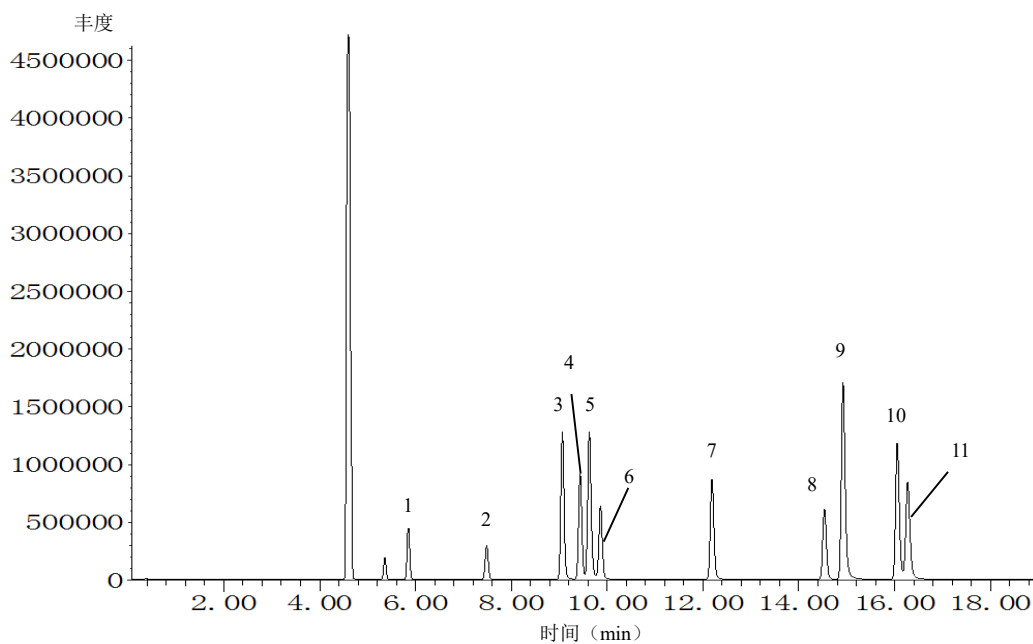
当取样量为 20.0  $\mu\text{l}$  时，方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	目标化合物 中文名称	方法检出限 (%)	测定下限 (%)
1	三氟甲烷 (HFC-23)	0.1	0.4
2	二氟甲烷 (HFC-32)	0.09	0.36
3	五氟乙烷 (HFC-125)	0.09	0.36
4	1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)	0.09	0.36
5	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	0.09	0.36
6	一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	0.08	0.32
7	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	0.09	0.36
8	1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)	0.09	0.36
9	1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124)	0.08	0.32
10	1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	0.09	0.36

附录 B  
(资料性附录)  
目标化合物的总离子流色谱图

图 B.1 给出了参考条件下测定目标化合物标准物质得到的总离子流色谱图。



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

图 B.1 目标化合物的总离子流色谱图

## 附录 C

## (资料性附录)

## 目标化合物和内标化合物的定性离子、定量离子

表 C.1 按出峰顺序给出了目标化合物和内标化合物的中英文名称、定性离子和定量离子。

表 C.1 目标化合物的定性离子、定量离子

出峰顺序	目标化合物 中文名称	目标化合物 英文名称	CAS号	类型	定量离子 ( <i>m/z</i> )	定性离子 ( <i>m/z</i> )
1	三氟甲烷 (HFC-23)	Trifluoromethane	75-46-7	目标化合物	69	51, 31
2	二氟甲烷 (HFC-32)	Difluoromethane	75-10-5	目标化合物	51	33, 31
3	五氟乙烷 (HFC-125)	Pentafluoroethane	354-33-6	目标化合物	51	101, 69
4	1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)	1,1,1-Trifluoroethane	420-46-2	目标化合物	69	65, 45
5	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	目标化合物	85	87, 50
6	一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	Dichlorofluoromethane	75-45-6	目标化合物	51	67, 31
7	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	1,1,1,2-Tetrafluoroethane	811-97-2	目标化合物	33	69, 83
8	1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)	Difluoroethane	75-37-6	目标化合物	51	65, 47
9	七氟丙烷 (HFC-227ea)	Heptafluoropropane	431-89-0	内标化合物	69	151, 82
10	1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124)	Chlorotetrafluoroethane	63938-10-3	目标化合物	67	51, 31
11	1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	1-Chloro-1,1-difluoroethane	75-68-3	目标化合物	65	45, 85

附录 D  
(资料性附录)  
方法精密度和准确度

6 个实验室测定的精密度和准确度数据汇总见表 D.1 和表 D.2。

表 D.1 方法精密度

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

表 D.2 方法准确度

目标化合物	原始含量 (%)	加标含量 (%)	加标回收率 $\bar{P}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
HFC-23	0.99	1.00	94.6	94.6±17
	9.86	10.0	98.8	98.8±30
	94.8	50.0	99.2	99.2±13
HFC-32	0.98	1.00	90.2	90.2±18
	9.57	10.0	90.9	90.9±32
	95.5	50.0	93.6	93.6±17
HFC-125	1.01	1.00	91.7	91.7±20
	9.88	10.0	98.0	98.0±26
	94.4	50.0	101	101±11
HFC-143a	1.00	1.00	95.1	95.1±19
	10.1	10.0	96.8	96.8±26
	95.2	50.0	101	101±12
CFC-12	1.00	1.00	92.1	92.1±20
	10.0	10.0	95.4	95.4±24
	96.7	50.0	99.5	99.5±6.8
HCFC-22	0.99	1.00	87.9	87.9±18
	9.67	10.0	92.0	92.0±26
	93.1	50.0	97.8	97.8±9.0
HFC-134a	1.02	1.00	90.2	90.2±32
	10.2	10.0	92.7	92.7±36
	96.3	50.0	96.3	96.3±13
HFC-152a	0.98	1.00	89.2	89.2±16
	9.88	10.0	92.4	92.4±30
	92.4	50.0	95.4	95.4±19
HCFC-124	1.01	1.00	92.9	92.9±19
	9.93	10.0	94.7	94.7±28
	91.9	50.0	98.5	98.5±11
HCFC-142b	1.02	1.00	90.8	90.8±19
	10.0	10.0	96.3	96.3±26
	97.6	50.0	95.2	95.2±10