

环境空气中消耗臭氧层物质和含氟 温室气体手工监测技术规范

**Technical specifications for manual monitoring of ozone depleting
substances and fluorinated greenhouse gases in ambient air**

目 次

1 适用范围	6
2 规范性引用文件	7
3 术语和定义	7
4 方法原理	8
5 试剂和材料	8
6 仪器和设备	8
7 样品	10
8 分析步骤	12
9 结果计算与表示	15
10 检出限、精密度和正确度	16
11 质量保证和质量控制	16
12 注意事项	17
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限	19
附录 B（资料性附录） 目标化合物的定量离子和定性离子	21
附录 C（资料性附录） 目标化合物的总离子色谱图	23
附录 D（资料性附录） 方法精密度和正确度	25

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，履行臭氧层保护和气候变化相关国际公约，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体的人工监测方法，制定本文件。

本文件规定了环境空气和无组织排放监控点空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体手工监测的方法原理、试剂材料、仪器设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、检出限、精密度、正确度、质量保证/质量控制和注意事项的要求。

本文件的附录A为规范性附录，附录B~附录D为资料性附录。

本文件由生态环境部生态环境监测司组织制订。

本文件起草单位：国家环境分析测试中心。

本文件由生态环境部解释。

环境空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体 手工监测技术规范

1 适用范围

本文件规定了环境空气和无组织排放监控点空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体手工监测的方法原理、试剂材料、仪器设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、检出限、精密性、正确度、质量保证/质量控制和注意事项的要求。

本文件适用于硅烷化罐正压采样-低温预浓缩/气相色谱-质谱法测定环境空气中的消耗臭氧层物质和含氟温室气体。

本文件适用于环境空气（含环境空气质量背景点空气）中 16 种消耗臭氧层物质：三氯一氟甲烷（CFC-11）、二氯二氟甲烷（CFC-12）、三氯三氟乙烷（CFC-113）、二氯四氟乙烷（CFC-114）、一氯五氟乙烷（CFC-115）、一氯三氟甲烷（CFC-13）、一溴一氯二氟甲烷（H-1211）、一溴三氟甲烷（H-1301）、二溴四氟乙烷（H-2402）、四氯化碳（CTC）、1,1,1-三氯乙烷（ $C_2H_3Cl_3$ ）、一氯二氟甲烷（HCFC-22）、1,1-二氯-1-氟乙烷（HCFC-141b）、1-氯-1,1-二氟乙烷（HCFC-142b）、1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷（HCFC-123）、一溴甲烷（ CH_3Br ）；12 种含氟温室气体：1,1,1,2-四氟乙烷（HFC-134a）、1,1,1,3,3-五氟丙烷（HFC-245fa）、1,1,1,3,3-五氟丁烷（HFC-365mfc）、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷（HFC-227ea）、二氟甲烷（HFC-32）、五氟乙烷（HFC-125）、1,1,1-三氟乙烷（HFC-143a）、1,1-二氟乙烷（HFC-152a）、三氟甲烷（HFC-23）、六氟乙烷（PFC-116）、八氟丙烷（PFC-218）、六氟化硫（ SF_6 ）；以及 6 种卤代烃：一氯甲烷（ CH_3Cl ）、二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）、三氯甲烷（ $CHCl_3$ ）、三氯乙烯（TCE）、四氯乙烯（PCE）、碘甲烷（ CH_3I ）的测定。

本文件也适用于无组织排放监控点空气中 12 种消耗臭氧层物质：三氯一氟甲烷（CFC-11）、二氯二氟甲烷（CFC-12）、三氯三氟乙烷（CFC-113）、二氯四氟乙烷（CFC-114）、一氯五氟乙烷（CFC-115）、一氯三氟甲烷（CFC-13）、四氯化碳（CTC）、1,1,1-三氯乙烷（ $C_2H_3Cl_3$ ）、一氯二氟甲烷（HCFC-22）、1,1-二氯-1-氟乙烷（HCFC-141b）、1-氯-1,1-二氟乙烷（HCFC-142b）、一溴甲烷（ CH_3Br ）；4 种氢氟碳化物：二氟甲烷（HFC-32）、五氟乙烷（HFC-125）、1,1,1,2-四氟乙烷（HFC-134a）、三氟甲烷（HFC-23）；以及 2 种卤代烃：一氯甲烷（ CH_3Cl ）、二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）的测定。

如果通过验证，本文件也适用于其他消耗臭氧层物质、含氟温室气体和卤代烃的测定。

当环境空气取样量为 800 ml 时，选择离子扫描模式下，方法检出限为 0.1×10^{-12} mol/mol $\sim 0.5 \times 10^{-12}$ mol/mol，测定下限为 0.4×10^{-12} mol/mol $\sim 2.0 \times 10^{-12}$ mol/mol，详见附表 A.1。当无组织排放监控点空气取样量为 400 ml 时，全扫描模式下，方法检出限为 0.01×10^{-9} mol/mol $\sim 0.04 \times 10^{-9}$ mol/mol，测定下限为 0.04×10^{-9} mol/mol $\sim 0.16 \times 10^{-9}$ mol/mol，详见附表 A.2。

2 规范性引用文件

本文件引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）

关于发布《中国受控消耗臭氧层物质清单》的公告（生态环境部、国家发展和改革委员会、工业和信息化部 2021 年第 44 号公告）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

消耗臭氧层物质 ozone depleting substance (ODS)

对臭氧层有破坏作用并列入《中国受控消耗臭氧层物质清单》的化学品，包括全氯氟烃（CFCs）、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、甲基氯仿（1,1,1-三氯乙烷）、含氢氯氟烃（HCFCs）、含氢溴氟烃（HBFCs）、溴氯甲烷（BCM）和甲基溴（一溴甲烷）等。

注：根据我国履行《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》（Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer，以下简称《蒙特利尔议定书》）国际公约的进程，受控物质清单会不断增加。

3.2

全氯氟烃 chlorofluorocarbons (CFCs)

饱和烃的氢原子完全被氯原子和氟原子取代后生成的化合物。

3.3

含氢氯氟烃 hydrochlorofluorocarbons (HCFCs)

饱和烃的氢原子没有完全被氯原子和氟原子取代后生成的化合物。

3.4

氢氟碳化物 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。

3.5

含氟温室气体 fluorinated greenhouse gases (F-GHGs)

含有氟原子的温室气体，具体指《京都议定书》包括的 HFCs、全氟碳化物（PFCs）、六氟化硫（SF₆）和三氟化氮（NF₃）。

3.6

环境空气质量背景点 background stations

以监测国家或大区域范围的环境空气质量本底水平为目的而设置的监测点，其代表性范围一般为半径 100 km，可简称背景点。

4 方法原理

用全金属或含有部分特氟龙部件的采样器和内壁惰性化处理的不锈钢罐正压采集环境空气样品，经除水、冷阱辅以吸附剂去除干扰物、冷阱聚焦后进入气相色谱分离，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，环境空气采用“三明治”式进样、单点外标法定量；无组织排放监控点空气采用校准曲线外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 标准气：浓度为 1×10^{-6} mol/mol。高压钢瓶保存，钢瓶剩余压力不低于 1.0 MPa，保存时间参见标准气证书的相关说明。可根据实际工作需要，购买国家或行业认证的有证标准气或在有资质单位订制合适的混合标准气。

5.2 环境空气标准使用气：环境空气质量背景点空气监测，订制已标定浓度值的背景点压缩空气（如 AGAGE 网 SIO-R4）或类似浓度的配制气作为标准使用气；城市环境空气监测，订制已标定浓度值的城市本地环境压缩空气或类似浓度的配制气作为标准使用气。标准使用气可溯源至国家或行业认证的标准气或国际权威机构测试标准（如 AGAGE 网 SIO-R1）并定期校准。

5.3 无组织排放监控点空气标准使用气：使用气体稀释装置（6.5），将标准气用高纯氮气（5.8）稀释至目标浓度。

注：若环境空气质量背景点压缩空气压力达到 1.0 MPa，可保存 2 个月；标准气和标准使用气存储钢瓶内壁应经过惰性化处理，确保在保存时间内不会出现目标化合物降解。

5.4 4-溴氟苯标准气：浓度为 1×10^{-6} mol/mol。高压钢瓶保存，钢瓶剩余压力不低于 1.0 MPa，可保存 1 年（或参见标准气证书的相关说明）。

5.5 4-溴氟苯标准使用气：使用气体稀释装置（6.5），将 4-溴氟苯标准气（5.4），用高纯氮气（5.8）稀释至 100×10^{-9} mol/mol，可保存 20 天。

5.6 高纯氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ ，使用时增加除烃装置。

5.7 加热气：压缩空气。

5.8 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ ，使用时增加除烃装置。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）

气相色谱部分具有电子流量控制器，柱箱具有程序升温功能，可配备中心切割装置。质谱部分采用电子轰击（EI）离子源，具有全扫描（Scan）/选择离子扫描（SIM）、自动/手动调谐、谱库检索等功能。

6.2 毛细管色谱柱

60 m（柱长） \times 0.32 mm（内径）键合硅胶柱，或 60 m（柱长） \times 0.32 mm（内径） \times 1.8 μ m（膜厚）固定相为 6%氰丙基苯、94%二甲甲基硅氧烷的毛细管色谱柱，或其他等效毛细管色谱柱。

6.3 低温预浓缩仪

6.3.1 具有高精度自动定量取样的功能。

液氮制冷装置：应具有三级冷阱，原则上第一、二级冷阱能冷却至 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；第三级冷阱具有冷冻聚焦功能（能冷却至 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。二级冷阱填充吸附剂。

低温预浓缩仪自动进样器：可实现采样罐样品高精度定量自动进样，流量控制装置的控制精度优于 $\pm 1\%$ 。

低温预浓缩仪与气相色谱仪的连接管路均使用惰性化材质，或可通过加热有效去除残留。

注：如实验证明其他原理的低温预浓缩装置或参数设置能满足附录中方法检出限、精密度和正确度的要求，也可使用。

6.3.2 测定环境空气时，冷阱中填充单一或混合吸附剂，可实现目标化合物的有效捕集，以及与环境空气中干扰物质的分离，能够达到附录中方法检出限、精密度和正确度的要求。

6.3.3 测定无组织排放监控点空气时，可直接采用商品化挥发性有机物（VOCs）测定用冷阱。

注：低温预浓缩仪的制冷温度要求、冷阱吸附剂的种类、配比和用量，应参考使用说明书并实验确定最佳参数。

6.4 罐清洗装置

能将采样罐抽至真空（ $<6.7\text{ Pa}$ ），连接头为内壁惰性化处理的不锈钢材料，可连接多个采样罐到清洗系统进行同时清洗。具有加温、加湿、加压清洗功能。

6.5 气体稀释装置

最大稀释倍数可达 100 倍。

6.6 采样罐

内壁惰性化处理的不锈钢罐，容积 3.2 L、6 L 等规格，耐压值 $>241\text{ kPa}$ ，具有进、出口双阀或单阀。

6.7 液氮罐

不锈钢材质，容积为 100 L~200 L。

6.8 采样器

与采样罐配套使用，由全金属或含部分特氟龙材质制成，配有惰性化不锈钢管路，内置无油压力泵。可将样品压入采样罐至正压，反向连接可将采样罐抽至负压，能进行串联采样，可实现使用空气对采样罐进行现场清洗。装有防止颗粒物进入采样系统的过滤器，使用前需实验确认采样器不会引入污染。

6.9 真空压力表

精度要求 $\leq 7\text{ kPa}$ （1 psi），压力范围： $-101\text{ kPa}\sim 202\text{ kPa}$ 。

7 样品

7.1 采样罐的清洗和准备

使用罐清洗装置（6.4）对采样罐（6.6）进行清洗，清洗过程可按罐清洗装置说明书操作。清洗过程中可对采样罐进行加湿，降低罐体活性吸附，并对采样罐在 50℃~80℃ 进行加温清洗。

清洗完毕后，将采样罐抽至真空（ $<6.7\text{ Pa}$ ），然后注入高纯氮气或清洁空气至 207 kPa（30 psi）左右，待用。

每 20 只清洗完毕的采样罐，应至少取 1 只进行空白分析，确定采样罐是否清洁。每个被测高浓度样品的采样罐在清洗后，在下次使用前均应进行本底污染的检查。

7.2 样品的采集和保存

7.2.1 环境空气

环境空气采样点位的布设参照 HJ 194 的相关规定，环境空气质量背景点的布设参照 HJ 664 的相关规定。采样点应避开污染源及障碍物。

7.2.2 无组织排放监控点空气

无组织排放监控点的布设参照 HJ/T 55 的相关规定。采样点应避开污染源及障碍物。

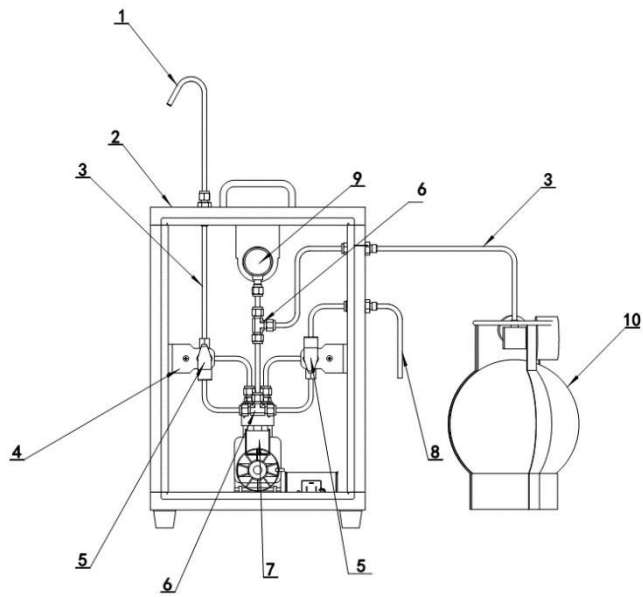
7.2.3 采样现场

将采样罐（6.6）带至采样点，取下进样口的防尘螺帽，按照图 1 连接惰性化不锈钢管路、采样器（6.8）和采样罐，打开采样罐阀门，利用采样器使环境空气流经采样罐，对罐内壁进行冲洗。如所用的是单阀门罐，可利用采样器反复将罐充气至正压，再抽气至负压，利用现场环境空气对采样罐内壁进行冲洗。

采样罐冲洗后进行样品采集，充气至一定正压（207 kPa 或 30 psi 左右）并记录最终压力。采样结束后，拧紧采样罐阀门，卸下采样器连接管，切勿过于用力或使用不适当的工具拧紧螺口，以防损坏螺口并导致漏气。

将采样罐拧好防尘螺帽，运送至实验室待分析。采样前后，应填写采样记录并填写采样罐标签。

注：如需同时采集多个样品，可额外准备惰性化不锈钢管路，将采样罐串联（需用双阀门采样罐）或并联，由采样器充气至一定样品量。



1——进气管；2——机壳；3——硅烷化管；4——三通阀支架；5——三通阀；6——三通卡套；7——气泵；8——出气管；9——压力表；10——采样罐。

图 1 采样装置示意图

7.3 样品测试前准备

实际样品分析前，须使用真空压力表（6.9）测定采样罐内压力。若测试前检查罐压力小于等于常压，则样品存在泄漏并可能在运输过程中受到污染，须舍弃该样品。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 实验室空白

预先清洗好并注入高纯氮气或清洁空气至正压的采样罐（6.6）。

7.4.2 运输空白

将预先清洗好并注入高纯氮气或清洁空气至正压的采样罐（6.6），带至采样现场，经过与样品相同的处理过程（包括现场暴露、运输、存放等），与同批次采样的采样罐一起送回实验室分析。

7.5 平行样品的制备

7.5.1 实验室平行

同一个样品连续测试两次。

7.5.2 采样平行

将多个采样罐以串联的方式进行样品采集，采集后一起送回实验室分析。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 低温预浓缩仪参考条件

8.1.1.1 环境空气测定低温预浓缩参考条件

取样体积：800 ml；

Nafion 吹扫流量：50 ml/min；

一级冷阱：捕集温度：-60 °C；捕集流速：60 ml/min；解析温度：10 °C；烘烤温度：150 °C；烘烤时间：12 min；

二级冷阱：捕集温度：-60 °C；一级到二级冷阱流速：30 ml/min；捕集时间：5 min；解析温度：220 °C；解析时间：3 min；烘烤温度：220 °C；烘烤时间：12 min；

三级聚焦：聚焦温度：-180 °C；解析温度：80 °C；解析时间：1 min；传输线温度：100 °C；

一、三级冷阱不填充吸附剂，二级冷阱填充 60/80 目 1/3 Tenax 和 2/3 Carboxen 1000 的混合吸附剂。

8.1.1.2 无组织排放监控点空气测定低温预浓缩参考条件

取样体积：400 ml；

一级冷阱：捕集温度：-60 °C；捕集流速：60 ml/min；解析温度：10 °C；

二级冷阱：捕集温度：-120 °C；一级到二级冷阱流速：30 ml/min；捕集时间：5 min；解析温度：220 °C；解析时间：3 min；

三级聚焦：聚焦温度：-180 °C；解析温度：80 °C；解析时间：1 min；

一、三级冷阱不填充吸附剂，二级冷阱填充 60/80 目 Tenax 单一吸附剂。

注：本参考条件是液氮三级冷阱制冷方式的分析条件。不同型号低温预浓缩仪的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书，考虑所用低温预浓缩仪的制冷方式、制冷流程和冷阱规格，实验确定最佳温度程序、吸附剂组成及用量，实现对目标化合物的有效吸附及对低分子量干扰气体的去除。

8.1.2 气相色谱参考条件

升温程序：初始温度 35 °C，保持 15 min，以 5 °C/min 的速率升温至 50 °C，以 15 °C/min 的速率升温至 200 °C，保持 4 min；

程序升压：初始 97 kPa，保持 6 min，以 3 kPa/min 的速率升压至 180 kPa；

溶剂延迟时间：3 min；

载气流速：高纯氦气（5.6）2.4 ml/min。

注：本参考条件是利用气相色谱中心切割装置，将 60 m（柱长）×0.32 mm（内径）键合硅胶柱和 60 m（柱长）×0.32 mm（内径）×1.8 μm（膜厚）固定相为 6%氰丙基苯、94%二甲基硅氧烷的毛细管色谱柱串联使用的分析参数。不同型号色谱柱的最佳升温程序不同，本文件给出了仪器参考条件。

8.1.3 质谱参考条件

离子源：电子轰击（EI）源；

离子源温度：200℃；

离子化能量：70 eV；

传输线温度：200℃；

扫描方式：环境空气测定采用 SIM 模式，定量离子和定性离子见附表 B.1。无组织排放监控点空气测定采用 Scan 模式，扫描质量数（ m/z ）范围为 45~300。

8.2 校准

8.2.1 仪器性能检查

分析样品前，需要检查 GC-MS 仪器性能。将 4-溴氟苯标准使用气（5.5）经低温预浓缩仪进样 50 ml。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，否则应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	95 峰的 15%~40%	174	大于 95 峰的 50%
75	95 峰的 30%~60%	175	174 峰的 5%~9%
95	基峰，100%相对丰度	176	174 峰的 95%~101%
96	95 峰的 5%~9%	177	176 峰的 5%~9%
173	小于 174 峰的 2%	—	—

8.2.2 标准使用气的配制

8.2.2.1 环境空气标准使用气的配制

用于环境空气测试的标准使用气为已知浓度的背景点、城市本地环境压缩空气或类似浓度的配制气（5.2）。

8.2.2.2 无组织排放监控点空气标准使用气的配制及浓度计算

用于无组织排放监控点空气测试的标准使用气（5.3），使用有证标准气（5.1）配制，用于配制标准使用气的真空罐（6.6），在配制前应作加湿处理，相对湿度在 40%~50%为宜。

标准使用气（5.3）可配制为 20×10^{-9} mol/mol 和 40×10^{-9} mol/mol，标准使用气浓度可根据样品浓度作相应调整，为减小稀释误差，尽可能采用一次稀释方式获得低浓度标准使用气。采用气体稀释装置（6.5），将标准气（5.1）的钢瓶及高纯氮气钢瓶与气体稀释装置连接，标准气连接气路应采用惰性化处理的不锈钢材质，减少吸附。打开钢瓶阀门调好两种气体的流速，待流速稳定后先进行管路吹扫，避免死体积污染。设定稀释倍数，取预先清洗好并抽好真空的采样罐连在气体稀释装置上，打开采样罐阀门开始配制。待罐压达到

预设值后，关闭采样罐阀门以及钢瓶气阀门。

稀释后标准使用气浓度按公式（1）计算。

$$C_f = C_i \times (f_i/f_t) \quad (1)$$

式中： C_f ——稀释后标准使用气浓度， 10^{-9} mol/mol；

C_i ——标准气初始浓度， 10^{-9} mol/mol；

f_i ——罐内标准气压力，kPa；

f_t ——罐内标准气和稀释气总压力，kPa。

8.2.3 环境空气测定采用单点外标法校准

选取环境空气标准使用气（5.2），按照仪器参考条件，采用“三明治”式进样，即进样1~2针标准使用气，接着进样3~5针样品，再进样1~2针标准使用气，以此类推。记录标准使用气各目标化合物的保留时间、定量离子响应值，取样品前、后标准使用气响应值的平均值，计算样品目标化合物含量。

注：环境空气质量背景点空气 ODS、HFCs 和 F-GHGs 含量低，测定稳定性要求高，采用 AGAGE 国际观测网通用的“三明治”式进样和单点外标法校准方式，保证测定结果的精密度和可比性。

8.2.4 无组织排放监控点空气测定采用校准曲线外标法校准

分别进样 10 ml、20 ml、50 ml、100 ml、200 ml、400 ml 的 20×10^{-9} mol/mol 无组织排放监控点空气标准使用气（5.3），分别对应 0.5×10^{-9} mol/mol、 1×10^{-9} mol/mol、 2.5×10^{-9} mol/mol、 5×10^{-9} mol/mol、 10×10^{-9} mol/mol、 20×10^{-9} mol/mol 的目标化合物浓度；分别进样 300 ml、400 ml 的 40×10^{-9} mol/mol 标准使用气（5.3），分别对应 30×10^{-9} mol/mol、 40×10^{-9} mol/mol 的目标化合物浓度。按照仪器参考条件，依次由低浓度到高浓度进行测定。可根据实际样品浓度调整曲线浓度范围，保证目标化合物浓度在曲线浓度点范围内。以目标化合物定量离子峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制至少 5 个浓度点的校准曲线。

8.2.5 总离子色谱图（TIC）

目标化合物总离子色谱图参见附录 C。

8.3 试样测定

8.3.1 环境空气样品测定

将采集的样品连接至低温预浓缩仪（6.3）上，取 800 ml 样品进样，按照仪器参考条件（8.1）的 SIM 模式进行测定。

8.3.2 无组织排放监控点空气样品测定

将采集的样品连接至低温预浓缩仪（6.3）上，取 400 ml 样品进样，按照仪器参考条件（8.1）的 Scan 模式进行测定。对于浓度过高的样品，应减少进样体积，或将样品使用高纯氮气（5.8）稀释后测定。

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（7.4）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、定性离子和定量离子丰度比与标准使用气对比定性。单点外标法校准时，样品中目标化合物的保留时间与样品进样前、后2次（组）标准使用气中该化合物的平均保留时间相对偏差应在±3.0%以内；校准曲线外标法校准时，样品中目标化合物的保留时间与标准系列中该化合物的平均保留时间相对偏差应在±3.0%以内。样品中目标化合物的定性离子和定量离子峰面积比（ $Q_{\text{样品}}$ ）与标准系列目标化合物的定性离子和定量离子峰面积比（ $Q_{\text{标准}}$ ）的相对偏差应在±30%以内。

按公式（2）计算定性离子和定量离子峰面积比。

$$Q = \frac{A_q}{A_r} \quad (2)$$

式中： Q ——定性离子和定量离子峰面积比；

A_q ——定性离子峰面积；

A_r ——定量离子峰面积。

9.2 定量分析

9.2.1 环境空气测定采用单点外标法定量

环境空气测定采用单点外标法定量，取样品进样前、后2次（组）标准使用气平均峰面积，按公式（3）计算。

$$\rho_x = \rho_s \times \frac{A_x}{V_x} \times \sum_{i=1}^n \frac{V_{si}}{A_{si}} \times \frac{1}{n} \quad (3)$$

式中： ρ_x ——样品中目标化合物的浓度， 10^{-12}mol/mol ；

ρ_s ——标准使用气中目标化合物的浓度， 10^{-12}mol/mol ；

n ——样品进样前、后标准使用气的总进样次数；

A_x ——样品中目标化合物的定量离子峰面积；

A_{si} ——参与定量的第*i*针标准使用气中目标化合物的定量离子峰面积；

V_x ——样品的进样体积，ml；

V_{si} ——参与定量的第*i*针标准使用气的进样体积。

9.2.2 无组织排放监控点空气测定采用校准曲线外标法定量

无组织排放监控点空气测定采用校准曲线外标法定量，取不同浓度标准气峰面积响应值建立校准曲线，按公式（4）计算。

$$\rho_x = \frac{A_x - b}{k} \times \frac{V_s}{V_x} \times f \quad (4)$$

式中： ρ_x ——样品中目标化合物的浓度， 10^{-9}mol/mol ；

A_x ——样品中目标化合物的定量离子峰面积；

b ——校准曲线截距；

k ——校准曲线斜率；

V_s ——标准使用气的进样体积，400 ml；

V_x ——样品的进样体积，ml；

f ——样品稀释倍数。

注：9.1 定性分析和 9.2 定量分析，也可根据情况选择峰高定量。

9.3 结果表示

测定浓度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 检出限、精密度和正确度

方法检出限及测定下限结果见附录 A，方法精密度和正确度结果见附录 D。

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（少于 10 个样品/批）应至少采集 1 个运输空白和制备 1 个实验室空白样品。

对于注入高纯氮气的实验室空白和运输空白，目标化合物的浓度应低于其环境空气背景浓度的 0.5%或未检出；对于注入清洁空气的实验室空白和运输空白，目标化合物的浓度应不高于其在清洁空气中的浓度。否则应查找原因，并采取相应措施，消除干扰或污染。

如实验室低温预浓缩/GC-MS 系统未连续运行，分析前应使用载气连续进样分析至仪器空白值低于环境空气质量背景点空气浓度的 0.5%或未检出，再开展分析。

11.2 平行样品

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）应至少采集 1 个采样平行样品，并分析一个实验室平行样品。实验室平行样品中目标化合物响应值的相对偏差允许值参见表 2。采样平行样品中目标化合物的相对偏差应不大于 20%，否则应查找原因并重新分析。

表 2 实验室平行样品中目标化合物响应值的相对偏差允许值

浓度范围 ($\times 10^{-12}\text{ mol/mol}$)	≥ 100	[10,99)	[1,9)	< 1
相对偏差允许值	$< 1\%$	$< 5\%$	$< 10\%$	$< 20\%$

11.3 连续校准

无组织排放监控点空气样品测定当天，测定校准曲线，目标化合物曲线方程的相关系数 ≥ 0.998 。每 24 h 分析 1 次校准曲线中间浓度点或次高浓度点标准使用气，测定结果与初始浓度值的相对误差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

11.4 环境空气测定稳定性检查

环境空气测定采用“三明治”式进样，即进样 1~2 针标准使用气，接着进样 1~3 针样品，再进样 1~2 针标准使用气，以此类推。样品前、后 2 针（组）标准使用气响应值的相对偏差不应超过表 2 中的允许值，否则应查找原因并重新测定。

11.5 环境空气标准使用气校准

每罐环境空气标准使用气（5.2）应在使用前后，用上一级溯源标准气（如 AGAGE SIO-R3）进行标定，且使用过程中原则上每 2 个月标定 1 次，检查是否存在降解。每半年 1 次，进样不同体积环境空气标准使用气（5.2），检查仪器分析的线性响应情况。

11.6 测试过程气密性检查

每个采样罐进样前、后均要进行压力检查且应为正压。否则应查找原因，且该样品测试结果视为无效。若因此引入污染，应消除污染后再进行测试。

11.7 实验室环境要求

分析环境空气样品的实验室，应检查室内空气中目标化合物的浓度，原则上应低于当地环境空气质量背景点空气浓度的 2 倍，否则应查找引起污染的原因并予以消除。

11.8 留样复测

每批次测试样品应至少留存 1 个样品，随下批次样品或一定周期后（不超过一个季度）进行样品复测，两次进样结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ ，否则应查找原因并重新分析。

11.9 实验室间比对

开展环境空气样品分析的实验室，应每年参加 1~2 次实验室间比对，以检查检测结果是否存在系统误差。

12 注意事项

12.1 采样罐内壁须经惰性化处理。环境空气采样罐、采样器不得与污染源的采样罐、采样器混用。

12.2 实验室应区分用于环境空气样品和无组织排放监控点空气样品分析的低温预浓缩/GC-MS 分析系统，防止环境空气样品被污染。

12.3 环境空气采样罐清洗后，运至采样地点过程中应保持正压；样品采集完成、运回实验室和测试完毕后，也应保持正压，否则样品测试数据无效。

12.4 每一个采样罐均应进行泄漏检查，可采用加压或抽真空方式进行。将采样罐内充入气体至 207 kPa (30 psi)，关闭阀门放置 24 h 后检验，罐内压降不超过 13.8 kPa (2 psi)；或将采样罐内抽真空至 6.7 Pa (50 mTorr)，关闭阀门放置 24 h 后检验，罐内真空度与原真空度差值不高于 2.6 Pa (20 mTorr)。

12.5 所有样品经过的管路和接头均应进行惰性化处理并保温，以消除样品吸附、冷凝和交叉污染。

12.6 采样部件（管道、阀门）材质应为不锈钢；必须装有防止颗粒物进入采样系统的 10 μm 过滤器；采样部件的清洁只能用蒸馏水，不能用清洁剂或溶剂（丙酮、乙醇等）。

12.7 样品采集结束后，须确认阀门完全关闭，用密封帽密封罐采样口，隔绝外界气体。

12.8 应尽量避免实验室内使用含目标化合物的制冷剂、保温材料等，减少本底干扰。

12.9 在样品分析前，必须进行系统泄漏检查。

12.10 环境空气测定稳定性检查未通过，可能由于低温预浓缩仪和预浓缩仪自动进样器定量进样精度达不到测试要求所致，这种情况需要更换设备。

12.11 分析一个高浓度样品后，应随即分析一个空白样品，以确认系统是否受到污染。如有残留，可启用低温预浓缩仪的烘烤程序，去除残留。

12.12 每个被测高浓度样品的采样罐清洗后，应在下一次使用前进行本底污染分析。

12.13 实验室每年至少测定一次方法检出限，仪器维修或有较大变动后，需重新测定检出限。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

当环境空气取样量为 800 ml 时，方法检出限和测定下限见表 A.1，当无组织排放监控点空气取样量为 400 ml 时，方法检出限和测定下限见表 A.2。

表 A.1 环境空气测定方法检出限和测定下限

序号	目标化合物	方法检出限 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)	测定下限 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)
1	三氯一氟甲烷 (CFC-11)	0.1	0.4
2	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	0.1	0.4
3	三氯三氟乙烷 (CFC-113)	0.1	0.4
4	二氯四氟乙烷 (CFC-114)	0.1	0.4
5	一氯五氟乙烷 (CFC-115)	0.1	0.4
6	一氯三氟甲烷 (CFC-13)	0.3	1.2
7	一溴一氯二氟甲烷 (H-1211)	0.1	0.4
8	一溴三氟甲烷 (H-1301)	0.3	1.2
9	二溴四氟乙烷 (H-2402)	0.1	0.4
10	四氯化碳 (CTC)	0.4	1.6
11	1,1,1-三氯乙烷 ($C_2H_3Cl_3$)	0.2	0.8
12	一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	0.2	0.8
13	1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)	0.1	0.4
14	1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	0.1	0.4
15	1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷 (HCFC-123)	0.1	0.4
16	一溴甲烷 (CH_3Br)	0.1	0.4
17	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	0.5	2.0
18	1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa)	0.1	0.4
19	1,1,1,3,3-五氟丁烷 (HFC-365mfc)	0.2	0.8
20	1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea)	0.3	1.2
21	二氟甲烷 (HFC-32)	0.5	2.0
22	五氟乙烷 (HFC-125)	0.2	0.8
23	1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)	0.2	0.8
24	1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)	0.3	1.2
25	三氟甲烷 (HFC-23)	0.1	0.4
26	六氟乙烷 (PFC-116)	0.2	0.8
27	八氟丙烷 (PFC-218)	0.2	0.8
28	六氟化硫 (SF_6)	0.1	0.4

序号	目标化合物	方法检出限 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)	测定下限 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)
29	一氯甲烷 (CH ₃ Cl)	0.3	0.8
30	二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂)	0.3	1.2
31	三氯甲烷 (CHCl ₃)	0.4	1.6
32	三氯乙烯 (TCE)	0.1	0.4
33	四氯乙烯 (PCE)	0.3	1.2
34	碘甲烷 (CH ₃ I)	0.1	0.4

表 A.2 无组织排放监控点空气测定方法检出限和测定下限

序号	目标化合物	方法检出限 ($\times 10^{-9}$ mol/mol)	测定下限 ($\times 10^{-9}$ mol/mol)
1	三氯一氟甲烷 (CFC-11)	0.02	0.08
2	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	0.03	0.12
3	三氯三氟乙烷 (CFC-113)	0.03	0.12
4	二氯四氟乙烷 (CFC-114)	0.02	0.08
5	一氯五氟乙烷 (CFC-115)	0.03	0.12
6	一氯三氟甲烷 (CFC-13)	0.02	0.08
7	四氯化碳 (CTC)	0.02	0.08
8	1,1,1-三氯乙烷 (C ₂ H ₃ Cl ₃)	0.03	0.12
9	一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	0.04	0.16
10	1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)	0.01	0.04
11	1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	0.02	0.08
12	一溴甲烷 (CH ₃ Br)	0.03	0.12
13	二氟甲烷 (HFC-32)	0.04	0.16
14	五氟乙烷 (HFC-125)	0.03	0.12
15	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	0.04	0.16
16	三氟甲烷 (HFC-23)	0.04	0.16
17	一氯甲烷 (CH ₃ Cl)	0.01	0.04
18	二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂)	0.03	0.08

附录 B

(资料性附录)

目标化合物的定量离子和定性离子

表 B.1 目标化合物的定量离子和定性离子

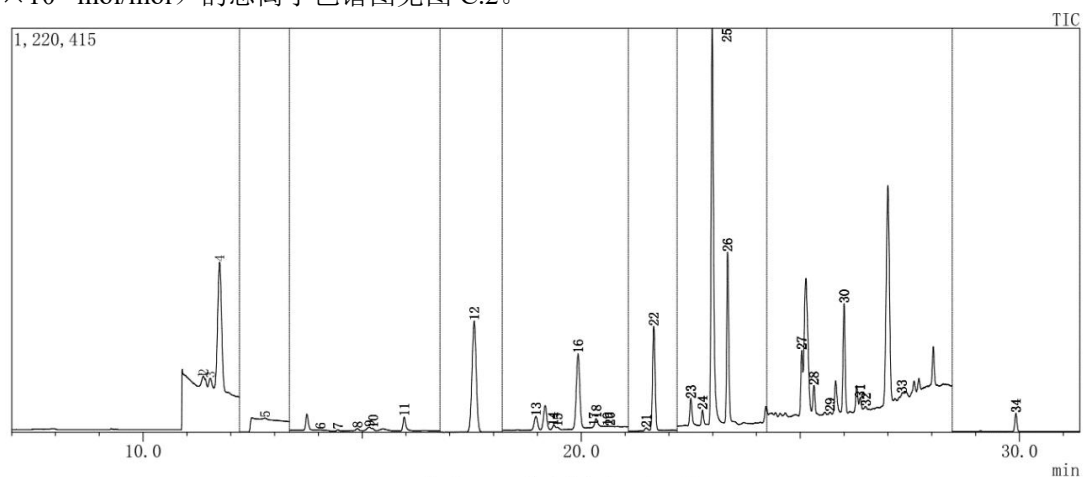
序号	目标化合物	英文名称	CAS号	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 (<i>m/z</i>)
1	三氯一氟甲烷 (CFC-11)	Trichlorofluoromethane	75-69-4	101	103、66
2	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	85	87、101
3	三氯三氟乙烷 (CFC-113)	Trichlorotrifluoroethane	76-13-1	101	151、103
4	二氯四氟乙烷 (CFC-114)	Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	85	135、137
5	一氯五氟乙烷 (CFC-115)	Chloropentafluoroethane	76-15-3	85	119、135
6	一氯三氟甲烷 (CFC-13)	Chlorotrifluoromethane	75-72-9	69	85、50
7	一溴一氯二氟甲烷 (H-1211)	Bromochlorodifluoromethane	353-59-3	85	129、131
8	一溴三氟甲烷 (H-1301)	Bromotrifluoromethane	75-63-8	69	129、148
9	二溴四氟乙烷 (H-2402)	Dibromoperfluoroethane	124-73-2	179	181、129
10	四氯化碳 (CTC)	Tetrachloromethane	56-23-5	117	119、121
11	1,1,1-三氯乙烷 (C ₂ H ₃ Cl ₃)	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	97	99、61
12	一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	Chlorodifluoromethane	75-45-6	51	67、50
13	1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)	1,1-Dichloro-1-Fluoroethane	1717-00-6	81	61
14	1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	1-Chloro-1,1-Difluoroethane	75-68-3	65	45
15	1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷 (HCFC-123)	1,1-Dichloro-2,2,2-Trifluoroethane	306-83-2	133	135
16	一溴甲烷 (CH ₃ Br)	Bromomethane	74-83-9	94	93、96
17	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	1,1,1,2-Tetrafluoroethane	811-97-2	69	83
18	1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa)	1,1,1,3,3-Pentafluoropropane	460-73-1	64	115
19	1,1,1,3,3-五氟丁烷 (HFC-365mfc)	1,1,1,3,3-Pentafluorobutane	406-58-6	65	133、69
20	1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea)	1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane	431-89-0	69	151、82
21	二氟甲烷 (HFC-32)	Difluoromethane	75-10-5	51	52
22	五氟乙烷 (HFC-125)	Pentafluoroethane	354-33-6	101	51、50
23	1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)	1,1,1-Trifluoroethane	420-46-2	69	65、64
24	1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)	1,1-Difluoroethane	75-37-6	51	65、47
25	三氟甲烷 (HFC-23)	Fluoroform	75-46-7	51	50
26	六氟乙烷 (PFC-116)	Hexafluoroethane	76-16-4	69	119
27	八氟丙烷 (PFC-218)	Octafluoropropane	76-19-7	69	169、119
28	六氟化硫 (SF ₆)	Sulfur Hexafluoride	2551-62-4	127	89、108
29	一氯甲烷 (CH ₃ Cl)	Chloromethane	74-87-3	52	49、47
30	二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂)	Dichloromethane	75-09-2	49	84、86
31	三氯甲烷 (CHCl ₃)	Chloroform	67-66-3	83	85、47

序号	目标化合物	英文名称	CAS号	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 (<i>m/z</i>)
32	三氯乙烯 (TCE)	Trichloroethylene	79-01-6	130	132、95
33	四氯乙烯 (PCE)	Tetrachloroethylene	127-18-4	166	129、124
34	碘甲烷 (CH ₃ I)	Iodomethane	74-88-4	142	141、127

附录 C
(资料性附录)

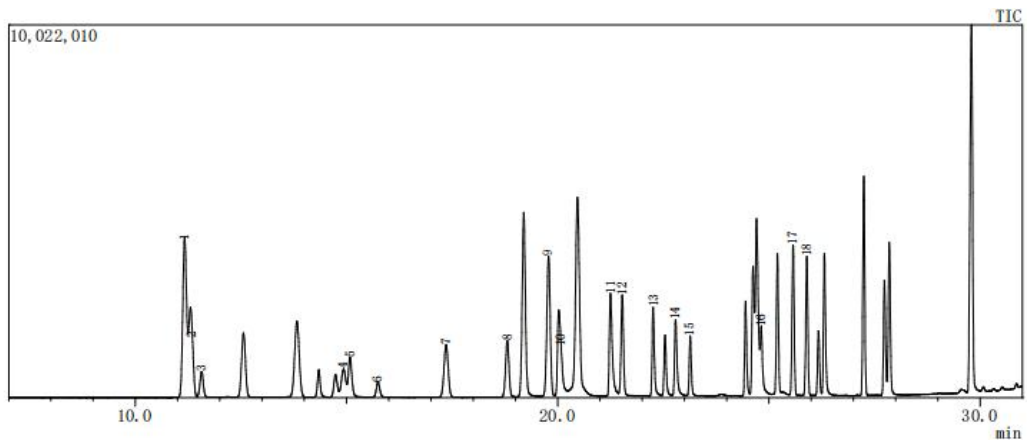
目标化合物的总离子色谱图

环境空气质量背景点空气实际样品中目标化合物 (0.41×10^{-12} mol/mol ~ 531×10^{-12} mol/mol) 的总离子色谱图见图 C.1。无组织排放监控点空气标准使用气中目标化合物 (10×10^{-9} mol/mol) 的总离子色谱图见图 C.2。



1——1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa); 2——二氯四氟乙烷 (CFC-114); 3——1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b); 4——一氯甲烷 (CH_3Cl); 5——一溴一氯二氟甲烷 (H-1211); 6——1,1,1,3,3-五氟丁烷 (HFC-365mfc); 7——六氟乙烷 (PFC-116); 8——六氟化硫 (SF_6); 9——一溴甲烷 (CH_3Br); 10——一氯三氟甲烷 (CFC-13); 11——三氟甲烷 (HFC-23); 12——三氯一氟甲烷 (CFC-11); 13——1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b); 14——1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷 (HCFC-123); 15——一溴三氟甲烷 (H-1301); 16——三氯三氟乙烷 (CFC-113); 17——八氟丙烷 (PFC-218); 18——二氟甲烷 (HFC-32); 19——二溴四氟乙烷 (H-2402); 20——碘甲烷 (CH_3I); 21——一氯五氟乙烷 (CFC-115); 22——二氯甲烷 (CH_2Cl_2); 23——五氟乙烷 (HFC-125); 24——1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a); 25——二氯二氟甲烷 (CFC-12); 26——一氯二氟甲烷 (HCFC-22); 27——1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a); 28——三氯甲烷 (CHCl_3); 29——1,1,1-三氯乙烷 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$); 30——四氯化碳 (CTC); 31——1,1-二氟乙烷 (HFC-152a); 32——1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea); 33——三氯乙烯 (TCE); 34——四氯乙烯 (PCE)。

图 C.1 环境空气质量背景点空气实际样品中目标化合物的总离子色谱图



1——二氯四氟乙烷 (CFC-114); 2——1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b); 3——一氯甲烷 (CH_3Cl); 4——一溴甲烷 (CH_3Br); 5——一氯三氟甲烷 (CFC-13); 6——三氟甲烷 (HFC-23); 7——三氯一氟甲烷 (CFC-11); 8——1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b); 9——三氯三氟乙烷 (CFC-113); 10——二氟甲烷 (HFC-32); 11——一氯五氟乙烷 (CFC-115); 12——二氯甲烷 (CH_2Cl_2); 13——五氟乙烷 (HFC-125); 14——二氯二氟甲烷 (CFC-12); 15——一氯二氟甲烷 (HCFC-22); 16——1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a); 17——1,1,1-三氯乙烷 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$); 18——四氯化碳 (CTC)。

图 C.2 无组织排放监控点空气标准使用气中目标化合物的总离子色谱图

附录 D
(资料性附录)
方法精密度和正确度

0.50×10⁻⁹ mol/mol 无组织排放监控点空气标准使用气测定的精密度和正确度见表 D.1，环境空气实际样品测定的精密度见表 D.2，环境空气实际样品测定与 Medusa 系统测定的结果比较（正确度）见表 D.3。

表 D.1 无组织排放监控点空气监测方法的精密度和正确度

序号	目标化合物	平均测定浓度值 (×10 ⁻⁹ mol/mol)	配制浓度值 (×10 ⁻⁹ mol/mol)	相对误差 (%)	实验室内相对标准偏差 (%)
1	三氯一氟甲烷 (CFC-11)	0.46	0.50	-8.6	0.82
2	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	0.43	0.50	-13	0.94
3	三氯三氟乙烷 (CFC-113)	0.47	0.50	-6.4	0.97
4	二氯四氟乙烷 (CFC-114)	0.46	0.50	-8.0	1.1
5	一氯五氟乙烷 (CFC-115)	0.45	0.50	-9.6	1.8
6	一氯三氟甲烷 (CFC-13)	0.45	0.50	-10	0.68
7	四氯化碳 (CTC)	0.44	0.50	-12	0.99
8	1,1,1-三氯乙烷 (C ₂ H ₃ Cl ₃)	0.46	0.50	-8.0	1.1
9	一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	0.45	0.50	-11	1.5
10	1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)	0.44	0.50	-11	0.36
11	1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	0.45	0.50	-12	1.0
12	一溴甲烷 (CH ₃ Br)	0.44	0.50	-11	1.6
13	二氟甲烷 (HFC-32)	0.45	0.50	-10	1.8
14	五氟乙烷 (HFC-125)	0.43	0.50	-16	0.45
15	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	0.44	0.50	-13	1.8
16	三氟甲烷 (HFC-23)	0.44	0.50	-12	2.7
17	一氯甲烷 (CH ₃ Cl)	0.43	0.50	-14	0.98
18	二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂)	0.44	0.50	-12	1.2

表 D.2 环境空气监测方法的精密度

序号	目标化合物	平均测定浓度值 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)	实验室内相对标准偏差 (%)
1	三氯一氟甲烷 (CFC-11)	233	0.31
2	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	508	0.22
3	三氯三氟乙烷 (CFC-113)	70.9	0.28
4	二氯四氟乙烷 (CFC-114)	16.3	0.69
5	一氯五氟乙烷 (CFC-115)	8.60	0.92
6	一氯三氟甲烷 (CFC-13)	3.30	2.2
7	一溴一氯二氟甲烷 (H-1211)	3.40	0.95
8	一溴三氟甲烷 (H-1301)	3.40	3.7
9	二溴四氟乙烷 (H-2402)	0.400	2.2
10	四氯化碳 (CTC)	79.9	0.67
11	1,1,1-三氯乙烷 (C ₂ H ₃ Cl ₃)	1.90	2.6
12	一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	282	0.81
13	1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)	30.4	0.42
14	1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	26.0	0.81
15	1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷 (HCFC-123)	0.931 ^a	3.4 ^a
16	一溴甲烷 (CH ₃ Br)	7.30	1.7
17	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	112	1.9
18	1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa)	3.20	2.2
19	1,1,1,3,3-五氟丁烷 (HFC-365mfc)	1.30	2.3
20	1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea)	1.70	2.5
21	二氟甲烷 (HFC-32)	23.8	2.2
22	五氟乙烷 (HFC-125)	30.4	1.5
23	1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)	24.3	1.3
24	1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)	11.0	2.3
25	三氟甲烷 (HFC-23)	69.5	0.44
26	六氟乙烷 (PFC-116)	5.20	0.84
27	八氟丙烷 (PFC-218)	0.700	3.3
28	六氟化硫 (SF ₆)	10.0	1.6
29	一氯甲烷 (CH ₃ Cl)	531	0.48
30	二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂)	64.1	1.7
31	三氯甲烷 (CHCl ₃)	19.1	1.3
32	三氯乙烯 (TCE)	1.20	1.6
33	四氯乙烯 (PCE)	10.5	2.5
34	碘甲烷 (CH ₃ I)	0.400	1.4

^a 由于环境空气质量背景点空气中 HCFC-123 浓度低于方法检出限, 使用 1×10^{-12} mol/mol 标准使用气测定精密度。

表 D.3 环境空气监测方法的正确度

序号	目标化合物	样品 1 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)			样品 2 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)			样品 3 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)			样品 4 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)		
		本方法	Medusa	相对偏差 (%)	本方法	Medusa	相对偏差 (%)	本方法	Medusa	相对偏差 (%)	本方法	Medusa	相对偏差 (%)
1	CFC-11	234	229	-2.0	226	225	-0.36	226	224	-0.72	225	220	-2.3
2	CFC-12	508	508	0.09	502	508	1.2	502	496	-1.1	500	486	-2.9
3	CFC-113	72.0	70.4	-2.3	70.1	70.5	0.54	70.5	69.0	-2.1	69.6	68.3	-2.0
4	CFC-114	16.7	16.6	-0.76	16.5	16.7	1.4	16.4	16.1	-1.9	16.4	15.8	-3.2
5	CFC-115	8.84	8.75	-0.97	8.88	8.92	0.38	8.80	8.55	-2.8	8.71	8.55	-1.8
6	CFC-13	3.34	3.53	5.8	3.37	3.68	9.0	3.35	3.37	0.78	3.36	3.34	-0.61
7	H-1211	3.36	3.26	-2.9	3.19	3.17	-0.47	3.25	3.23	-0.63	3.20	3.09	-3.4
8	H-1301	3.47	3.53	1.7	3.51	3.85	9.9	3.43	3.47	1.1	3.49	3.47	-0.65
9	H-2402	0.42	0.45	6.2	0.40	0.44	8.0	0.41	0.39	-5.1	0.40	0.42	3.7
10	CTC	93.3	90.1	-3.4	76.6	77.2	0.76	78.2	75.7	-3.2	74.4	74.8	0.45
11	C ₂ H ₃ Cl ₃	1.48	1.48	-0.27	1.36	1.30	-3.9	1.45	1.34	-7.9	1.35	1.24	-7.9
12	HCFC-22	346	316	-8.6	290	257	-11	379	367	-3.1	276	256	-6.9
13	HCFC-141b	35.1	33.8	-3.6	26.4	26.1	-0.96	27.3	26.3	-3.7	27.0	25.6	-5.2
14	HCFC-142b	23.8	23.7	-0.37	23.0	22.8	-0.61	23.1	23.0	-0.41	23.0	22.5	-2.5
15	CH ₃ Br	11.2	11.2	0.33	7.42	7.48	0.73	8.77	8.41	-4.1	6.75	6.38	-5.5
16	HFC-134a	129	129	0.53	122	123	0.77	125	123	-1.4	124	122	-1.7
17	HFC-245fa	4.09	4.02	-1.8	3.50	3.76	7.6	3.79	3.80	0.22	3.78	3.66	-3.0

序号	目标化合物	样品 1 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)			样品 2 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)			样品 3 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)			样品 4 ($\times 10^{-12}$ mol/mol)		
		本方法	Medusa	相对偏差 (%)	本方法	Medusa	相对偏差 (%)	本方法	Medusa	相对偏差 (%)	本方法	Medusa	相对偏差 (%)
18	HFC-365mfc	1.43	1.37	-4.1	1.36	1.26	-7.1	1.38	1.38	0.10	1.34	1.27	-5.4
19	HFC-227ea	2.00	2.10	5.5	1.97	2.11	7.1	2.26	2.49	9.8	1.95	1.94	-0.44
20	HFC-32	37.0	36.4	-1.8	40.9	40.1	-1.9	32.8	32.2	-1.6	32.8	32.3	-1.6
21	HFC-125	40.4	40.4	-0.04	41.4	40.0	-3.3	38.6	38.4	-0.43	38.3	37.6	-1.8
22	HFC-143a	28.1	29.3	4.2	26.8	27.8	3.6	27.7	27.8	0.41	28.1	27.6	-1.7
23	HFC-152a	12.0	12.6	5.3	9.59	8.76	-8.7	11.0	10.4	-4.7	10.8	10.4	-3.8
24	HFC-23	36.6	35.8	-2.3	35.9	35.9	0.18	35.6	35.7	0.21	35.3	34.8	-1.5
25	PFC-116	5.42	5.03	-7.2	5.83	5.66	-3.0	5.31	5.29	-0.42	5.07	5.29	4.4
26	PFC-218	0.73	0.76	4.9	0.73	0.80	8.8	0.72	0.83	16	0.71	0.79	10
27	SF ₆	11.5	11.2	-2.1	10.9	10.8	-0.78	10.9	10.4	-4.2	10.7	10.7	-0.41
28	CH ₃ Cl	804	845	5.0	611	647	5.9	768	785	2.2	557	549	-1.4
29	CH ₂ Cl ₂	221	210	-5.1	95	89	-6.3	111	105	-5.5	79.3	75.8	-4.4
30	CHCl ₃	52.8	49.6	-6.0	12.0	11.4	-4.2	16.0	15.3	-4.5	15.3	14.9	-2.7
31	TCE	10.7	8.88	-17	0.39	0.35	-11	2.91	2.51	-14	0.53	0.55	3.2
32	PCE	7.64	5.97	-22	2.56	2.51	-2.2	5.21	4.62	-11	3.25	2.98	-8.3
33	CH ₃ I	0.77	0.45	-41	0.26	0.16	-39	0.35	0.20	-45	0.21	0.14	-33

注：由于环境空气质量背景点空气标准使用气中 HCFC-123 未赋值，无正确度实验数据。