

附件 3

《工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测技术指南（征求意见稿）》编制说明

《工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测技术指南》编制组

二〇二〇年十二月

项目名称：工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测技术指南

项目统一编号：2020-L-83

承担单位：中国环境监测总站、中国环境科学研究院

编制组主要成员：邢冠华 谭丽 陈烨 刘方 袁懋 张静星 李明珠 刘进斌 吴静 裴淑玮

环境标准研究所技术管理负责人：段慧玲、余若祯

生态环境监测司生态处项目管理负责人：姬刚

目 录

| | | |
|------|-----------------------------|----|
| 1 | 项目背景..... | 1 |
| 1.1 | 任务来源..... | 1 |
| 1.2 | 工作过程..... | 1 |
| 2 | 标准制订的必要性..... | 2 |
| 2.1 | ODS 的来源、性质及环境危害..... | 2 |
| 2.2 | 氢氟烃..... | 3 |
| 2.3 | 我国履约和 ODS 的消费和淘汰情况..... | 3 |
| 2.4 | ODS 和 HFCs 的主要用途..... | 4 |
| 2.5 | 履约监测和监测标准化需要..... | 11 |
| 3 | 国内外相关分析方法研究..... | 13 |
| 3.1 | 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究..... | 13 |
| 3.2 | 国内相关分析方法研究..... | 13 |
| 3.3 | 与本标准的关系..... | 16 |
| 4 | 标准制订的基本原则和技术路线..... | 17 |
| 4.1 | 标准制订的基本原则..... | 17 |
| 4.2 | 标准制订的技术路线..... | 17 |
| 5 | 主要内容..... | 18 |
| 5.1 | 适用范围..... | 18 |
| 5.2 | 规范性引用文件..... | 18 |
| 5.3 | 术语和定义..... | 19 |
| 5.4 | 监测准备..... | 20 |
| 5.5 | 样品采集、保存与运输..... | 21 |
| 5.6 | 试样制备与分析..... | 21 |
| 5.7 | 质量保证和质量控制..... | 21 |
| 5.8 | 结果表示..... | 22 |
| 5.9 | 废物处理..... | 22 |
| 5.10 | 注意事项..... | 22 |
| 6 | 附录..... | 22 |
| 6.1 | 附录 A..... | 22 |
| 6.2 | 附录 B..... | 25 |
| 7 | 标准实施建议..... | 28 |
| 8 | 参考文献..... | 29 |

《工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测技术指南（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2018年，生态环境部为加强《蒙特利尔破坏臭氧层物质管制议定书》（Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer，以下简称《蒙特利尔议定书》）履约工作，组织开展了相关执法和监测工作。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）。通知要求中国环境监测总站（以下简称“总站”）在内的6个单位建设实验室，配备专业仪器设备，承担工业产品中消耗臭氧层物质（Ozone Depleting Substances, ODS）执法监测任务。同时，明确由中国环境监测总站牵头，开展工业用化学产品中ODS监测方法制定工作。

2019年，总站根据生态环境部将硬质聚氨酯泡沫及原料组合聚醚作为履行《蒙特利尔议定书》的执法重点工作，完成了《组合聚醚中HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的测定 顶空/气相色谱-质谱法》（HJ 1057-2019）和《硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中CFC-12、HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法》（HJ 1058-2019）标准编制工作，并由生态环境部发布实施。2020年，相关6家单位均通过资质认定扩项和持证上岗考核，提升了工业用化学产品ODS监测能力。

2020年，根据生态环境部履约执法重点放在制冷剂和清洗剂方面，总站又开展了三个涉及制冷剂和清洗剂的方法标准制定工作。鉴于当前开展的ODS履约监测和标准工作刚刚起步，方法标准比较缺乏，方法研究及标准制修订的工作周期较长，而年度ODS监测工作任务根据实际情况一般在上年底或年初确定，从任务确定到开展监测又有一定时间可以研究建立方法并形成能力。为此，按照国家市场监督管理总局发布的《检验检测机构资质认定管理办法》（总局令第163号）、国家认证认可监督管理委员会发布的《检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求》（RB/T 214-2017）和市场监管总局、生态环境部关于印发《检验检测机构资质认定生态环境监测机构评审补充要求》的通知（国市监检测〔2018〕245号）中关于相关分析方法建立的规定，总站成立了《工业产品中消耗臭氧层物质监测技术导则》编制组，开展编制工作，并进行了标准制定的申报。

2020年10月，生态环境部生态环境监测司下发《关于开展〈海洋微塑料监测技术规范〉等35项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕73号），将《工业产品中消耗臭氧层物质监测技术导则》编制纳入生态环境部标准制修订计划，由总站牵头制定，项目统一编号为2020-L-83。

1.2 工作过程

总站确定制定《工业产品中消耗臭氧层物质监测技术导则》工作任务后，成立了标准编制组，由具有丰富监测经验和气相色谱-质谱分析经验，多年从事环境监测分析工作的分析

技术人员组成。

2020年6月~2020年9月，编制小组在查阅国内外相关标准文献资料，结合资料调研情况、工业用化学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的基础上，确定了本标准的技术路线和结构框架，并对主要技术内容进行了完善和补充，形成《工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测技术导则》的征求意见稿初稿和编制说明。

2020年10月，签订任务书，并根据专家函审意见修改征求意见稿和编制说明。

2020年11月12日，召开了专家研讨会。专家提出以下意见和建议：1、补充环境管理的要求及资质认定相关要求；2、明确标准定位；3、进一步确认工业用化学产品定义。会后，编制组根据专家意见和建议，在“任务来源”、“标准制定的必要性”等章节进一步明确标准定位、补充生态环境监测管理及资质认定相关要求，并在“主要内容”的相关章节进一步阐述，完善工业用化学产品定义，并对文本结构做了较大调整，重点修改了附录B。

2020年12月18日，根据标准进度管理要求，召开了技术审查会。专家提出以下意见和建议：1、标准名称建议改为“工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测技术指南”；2、编制说明中重新梳理氢氟烃类物质的管理要求、用途、种类、理化性质；3、删除标准文本中7.2~7.4、B.3的内容；4、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。会后，编制组根据专家意见和建议进一步修改完善，形成本征求意见稿。

2 标准制订的必要性

2.1 ODS的来源、性质及环境危害

2.1.1 ODS的基本性质

20世纪30年代后，人工合成出多种卤代烷烃。由于卤代烷性质几近完美，因此迅速应用到诸多领域，尤其是在制冷、工业清洗、灭火器材、泡沫塑料等行业，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）。为此，国际上为保护大气臭氧层，于1985年签署《保护臭氧层维也纳公约》，于1987年签署《蒙特利尔议定书》，相关国际组织等定期开展分析评估^[1]。《蒙特利尔议定书》历经多次修正，规定的需淘汰的ODS不断扩增，包括全氯氟烃（CFCs）、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、甲基氯仿（TCA）、含氢氯氟烃（HCFCs）、含氢溴氟烃（HBFCs）、溴氯甲烷（BCM）和甲基溴（MBr）等物质^[2,3]。其中，CFCs为氯、氟取代甲烷、乙烷或丙烷上的所有氢原子形成的全氟氯烷的总称，又称氟氯化碳。其性质稳定、寿命长、不可燃、无毒性、极易挥发^[4,5]，主要用于制冷剂、气雾剂、发泡剂和清洗剂等。HCFCs同为氯、氟取代烷，但分子里仍含氢原子，因此又被称作含氢氯氟烃。由于HCFCs含氢原子，对臭氧层的破坏能力低于CFCs，是CFCs的一种过渡性替代品，但长期和大量使用仍对臭氧层危害很大。

2.1.2 ODS的来源

ODS用途广泛，可用作制冷剂、发泡剂、清洗剂、气雾剂、灭火剂、化工原料、化工

助剂、熏蒸剂及实验室分析用试剂等，涉及的行业包括化工、发泡（PU 泡沫、XPS 泡沫）、空调和制冷（家用空调、工商制冷、制冷维修）、医药、清洗、消防、农业、烟草、粮食仓储、质检等。

2.1.3 ODS的环境危害

在对流层的 ODS 很稳定，几乎不发生化学反应。但是，当它们上升到平流层后，会在强烈紫外线的作用下被分解，含氯的氟利昂分子会离解出氯原子，然后同臭氧发生连锁反应（氯原子与臭氧分子反应，生成氧气分子和一氧化氯基；一氧化氯基不稳定，很快又变回氯原子，氯原子又与臭氧反应生成氧气和一氧化氯基），不断破坏臭氧分子。

认识到氟利昂严重的环境危害后，各国迅速采取了有效的补救措施。全球 197 个国家全部加入议定书，截至目前，已经实现 98% 以上 ODS 的淘汰，臭氧层有望在 21 世纪中叶恢复到 20 世纪 80 年代初的水平，到 21 世纪末将至少避免 1 亿例皮肤癌和数百万例白内障^[6,7]。

由于各种原因，ODS 在持续消减之后，近几年出现了一些意外排放的情况^[8]，因此，需要重视 ODS 管控的问题。

2.2 氢氟烃

2016 年签订的《蒙特利尔议定书基加利修正案》规定氢氟烃（HFCs）也纳入《蒙特利尔议定书》管控，将 HFCs 第一类物质（含 17 种 HFCs 化学品）和第二类（仅 HFC-23 化学品）作为新增的受控物质^[8]。

HFCs 为氟取代烷，分子里不含氯原子，被称作氢氟烃。这类物质特点是无色透明、无臭、不燃、无发火爆炸的危险性，对热稳定，不易分解，化学性能不活泼，无腐蚀性，绝缘，易气化，具有挥发性，导热性差，表面张力小，比重大，因此可满足 CFCs 的替代物的基本要求，曾被视作是 CFCs 和 HCFCs 的有效替代品的理想选择^[9]。虽然，这些物质消耗臭氧潜能值（ODP）为 0，但其全球变暖潜值（GWP）非常高，是二氧化碳的成百上千倍，是《联合国气候变化框架公约》和《京都议定书》所管控的温室气体。

我国是世界上最大的 HFCs 的生产与消费大国，HFCs 的生产在冲破了发达国家对 HFC-134a 的技术封锁与专利垄断后有了突飞猛进的增长，在制冷剂、灭火剂、发泡剂等领域曾作为 CFCs 的替代品而广泛使用^[8]。在汽车制冷行业，HFC-134a 可替代 CFC-12，氢氟类灭火剂（HFC-23、HFC-227ea、HFC-236fa）可作为哈龙替代品，HFC-245fa、HFC-365mfc 和 HFC-356mffm 等具有 CFC-11 及 HCFC-141b 相类似的发泡性能，此外，HFC-152a、HFC-23 等氢氟烃系列的产品在混配制冷剂、发泡剂、气雾喷射剂中有广泛的应用^[10~12]。

随着 HFCs 的削减、淘汰日益提上日程，HFCs 可能逐渐被 ODP 为 0、GWP 小的新型氟化工品（如 HFO-1234yf）所取代。HFCs 的处理方法主要有两大类：一是采用氧化燃烧法、等离子法、催化水解法等消除处理方法，二是裂解合成含氟烯烃等方法的资源化转化利用^[10]。

2.3 我国履约和 ODS 的消费和淘汰情况

中国于 1991 年加入了《蒙特利尔议定书》，为了履行该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》^[14]。其中，受控物质包括八

类 96 种，这八类物质是全氯氟烃（CFCs）、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、甲基氯仿（TCA）、含氢氯氟烃（HCFCs）、含氢溴氟烃（HBFCs）、溴氯甲烷（BCM）和甲基溴（MBr）。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、甲基氯仿和甲基溴的淘汰，正在开展 HCFCs 的削减和淘汰，即将开展 HFCs 的削减，我国各类 ODS 物质淘汰时间见表 1^[15]。

表1 我国各类 ODS 物质淘汰情况

| 物质 | 议定书规定淘汰时间 | 中国淘汰时间 |
|-------|-----------|------------|
| CFCs | 2010 | 2007.07.01 |
| Halon | 2010 | 2007.07.01 |
| CTC | 2010 | 2010 |
| TCA | 2010 | 2010.1.1 |
| MBr | 2015 | 2015 |
| HCFCs | 2013~2030 | -- |
| HFCs | 2024~2040 | -- |

2016 年我国相关行业的氢氯氟烃消费量见表 2^[15]。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 1-氯-1,1-二氟乙烷（HCFC-142b）为主，这三种物质占全国消费量的 99.9%（ODP 吨）。

表2 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。

2.4 ODS 和 HFCs 的主要用途

2.4.1 发泡剂

工业生产中，ODS 作为发泡剂原料主要用于软塑料的生产中，如用于聚氨酯泡沫和聚苯乙烯泡沫塑料生产的发泡剂等。其中：

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。

泡沫塑料行业通过调整原料配方和工艺参数，可以得到软质、半硬质和硬质 3 类不同硬度的泡沫。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较好的材料，主要应用于冰箱、冰柜、冷库、集装箱等制冷保冷装置和设备、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^[16]。

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%），仅次于不涉及 ODS 管控物质的合成革浆料占比（22.9%）^[16]。

2.4.1.1 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^[17]。

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，俗称组合聚醚^[18~20]。

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。

2.4.1.2 氯氟烃类发泡剂及其替代品

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^[19]。

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 不易燃烧，无腐蚀性，蒸气导热系数低，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^[20]。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 CFCs。

第一类 CFC-11 的替代品是含氢氯氟烃（HCFCs），目前我国使用较为普遍。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，但其全球变暖潜值（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 CO₂，利用水与异氰酸酯反应生成 CO₂ 或直接使用液态 CO₂ 作发泡剂。以异氰酸酯和水反应生成的 CO₂ 作发泡剂，习惯上称之为水发泡。水发泡的优点是 CO₂ 的 ODP 值为零，无毒、安全，不用改造发泡设备，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。

2.4.2 制冷剂

2.4.2.1 发展历程

制冷剂，又称冷媒、致冷剂、雪种，是各种热机中借以完成能量转化的媒介物质。1800 年~1860 年，主要制冷剂有乙醚和甲醚；1860 年~1930 年，主要有 NH₃、H₂O、CO₂、氯甲烷等。上述制冷剂多数有毒，或可燃，或者既有毒又可燃，有些效率低；1930 年~1990 年，主要使用氯氟烃类（CFC-11、CFC-12）、氢氯氟烃（HCFC-22，HCFC-142b 等）、氢氟烃（HFCs）以及一些自然制冷剂（NH₃ 和 H₂O）等；1991 年~2010 年，主要使用对臭氧层无破坏作用或破坏作用较小的烃类（HCs）、氢氯氟烃（HCFCs）、氢氟烃（HFCs）以及自然制冷剂；2010 年至今，使用的制冷剂主要包括低 GWP 的 HFCs 和不饱和氢氟烃类（氢氟烯烃 HFOs）、混合制冷剂、烃类（HCs）以及一些自然制冷剂，如丙烷（R290）、丁烷（R600）、异丁烷（R600a）等，氨（R717）和二氧化碳（R744）等^[21~23]。

2.4.2.2 制冷剂中《蒙特利尔议定书》受控物质

制冷行业是《蒙特利尔议定书》规定禁止、配额生产和消费 ODS 的重点行业之一，制冷剂的相关产品可以分为以下三类^[24~29]：

第一类氯氟烃产品，也被称为氟利昂制冷剂，简称为 CFCs。主要包括 R11、R12、R500（R12 和 R152a 的混合物），其对臭氧层的损耗程度非常大。是《蒙特利尔议定书》规定在全球范围内彻底淘汰的 ODS 产品，按照议定书内容，截止到 2010 年 1 月 1 日，CFCs 全面削减率达到 100%。

第二类是氢氯氟烃产品，简称 HCFCs。主要包括 R22、R142b、R123、R124。1990 年各国政府签署的《蒙特利尔议定书伦敦修正案》，将 HCFCs 定义为过渡性物质，是 CFCs 的过渡替代产品，按照修正案要求，发展中国家在 2015 年~2020 年，需要在基线水平上削减 35% 的 HCFCs 的消费量。

第三类是氢氟烃产品，简称 HFCs。主要包括 R23、R32、R134a、R404A（R125、R134a 和 R143a 的混合物）、R407C（R32、R125 和 R134a 的混合物）、R410A（R32 和 R125 的混合物）、R408A（R22、R125 和 R143a 的混合物）、R401B（R22、R152a 和 R124 的混合物）、R507A（R125 和 R143a 的混合物）、R407D（R32、R125 和 R134a 的混合物）。

2016年10月14日,《蒙特利尔议定书基加利修正案》正式签署,并于2019年1月1日起正式生效。按照修正案的要求,2019年1月1日修正案生效之日起,针对大部分的发达国家,要削减HFCs的消费和生产:第一年在基线水平上削减10%,到2036年要削减要达到85%;针对大部分的发展中国家要求在2024年开始冻结HFCs的消费和生产,并从2029年开始削减,第一年削减10%,到2045年,削减80%^[24]。

我国从加入《蒙特利尔议定书》后,开展了相关评估,并开展了涉及的履约各行业淘汰ODS的研究和替代工作,包括制冷剂行业,对ODS消减做出了相应的贡献并产生了相应的环境效益^[25]。

2.4.2.3 国内制冷剂使用现状

目前,我国很大一部分家用制冷设备仍使用HCFC-22(ODP为0.055,GWP为1810)作为制冷剂;冷柜、冷库中以HCFC-22、R404A(ODP为0,GWP为3922)和HFC-134a(ODP为0,GWP为1430)为主流制冷剂;大部分超市使用R404A作为制冷剂;当前国内汽车市场制冷剂以HFC-134a为主流。

2.4.3 清洗剂

2.4.3.1 主要性能

传统清洗工艺使用的清洗剂多为ODS清洗剂。常见的ODS清洗剂主要包括氯氟烃(CFC-11、CFC-12、CFC-13、CFC-112、CFC-113、CFC-114、CFC-115);氢氯氟烃(HCFC-22、HCFC-123、HCFC-124、HCFC-134a、HCFC-152a、HCFC-141b、HCFC-142b);哈龙(氟氯溴化碳,如哈龙-1211、哈龙-1301、哈龙-2402);四氯化碳(CTC);三氯乙烷(1,1,1-三氯乙烷简称TCA)和正溴丙烷。其中,我国使用量最大的ODS清洗剂是1,1,1-三氯乙烷(TCA),其次是CFC-113,然后是CTC^[30]。

ODS清洗剂具有很多优异的性能:(1)除油性:为强极性溶剂,对油脂、油污溶解能力强,清洗效果好;(2)安全性:为含卤素溶剂,无闪点、不易燃烧和爆炸,为安全型溶剂;(3)毒性:大多数ODS清洗剂无毒,对人体安全;(4)快干性:沸点低、易挥发,洗后的部件干燥速度快;(5)可回收性:沸点低、易蒸馏再生,也易于实现蒸气清洗^[25]。

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

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

2.4.3.2 应用领域

ODS 清洗剂应用的行业主要涉及电子工业、化工行业、机械加工业、医疗器械、光学仪器仪表制造业等^[30]。其中，电子清洗、金属清洗和精密清洗是 ODS 清洗剂的主要应用领域。

电子清洗是电子产品在生产、使用等过程中必须进行的重要工序，也是 ODS 清洗较大的市场之一，涉及印刷线路板、真空元器件、程控交换机、半导体、集成电路、精密机电、电子仪器仪表等。

金属清洗是涉及各个行业的普遍性清洗工艺，诸如机器机电零部件制造、制冷设备制造、医疗器械加工等，金属加工业是金属清洗最为集中的行业。

精密清洗主要是对液晶显示器面板、硅晶片、显像管以及一些精密仪器、光学镜片等产品的清洗，对清洗的洁净度一般要求较高。

2.4.3.3 淘汰计划

《中国清洗行业 ODS 整体淘汰计划》（简称《清洗行业计划》）于 2000 年 3 月得到了多边基金执委会的批准。在这之前，清洗行业淘汰项目的执行模式为单个项目，虽然其对清洗行业 CFC-113 等的淘汰发挥了很重要的作用，但整个行业的 ODS 淘汰缺乏整体目标和规划，ODS 消费量未得到有效控制。《清洗行业计划》涉及的企业分布在电子、邮电、航空、航天、轻工、纺织、机械、医疗器械、汽车、精密仪器等众多领域，主要的 ODS 溶剂包括四氯化碳（CTC）、三氟三氯乙烷（CFC-113）和三氯乙烷（TCA）。主要的清洗对象包括 4 大类，即液晶等精密工业清洗、电子清洗、金属清洗和其他用途的清洗。

根据《清洗行业计划》目标，我国清洗行业 ODS 整体淘汰于 2000 年到 2010 年实施完成。通过采取生产和消费同步淘汰的策略，严格控制 ODS 清洗剂的生产和供应，我国分别于 2003 年 6 月 1 日、2006 年 1 月 1 日和 2010 年 1 月 1 日彻底淘汰了作为清洗剂使用的 CTC、CFC-113 和 TCA^[31]。实现了预期的淘汰目标，为保护臭氧层做出了巨大贡献。

2.4.3.4 主要替代技术

有机溶剂、水基清洗、半水基清洗、免清洗技术是常用的 ODS 清洗剂替代技术。电子清洗行业中免清洗是最经济和最环保的替代技术。在需要清洗的行业工艺中，水溶性的清洗应用最广泛，污水处理也相对简单，大部分情况下成本低于 CFC-113。对于航天、核控制、重要军事装备等要求极高可靠性的线路板、厚膜电路、或对水敏感的元器件，清洗替代技术可考虑选用正溴丙烷（*n*-PB）、氢氟烃 HFC-4310 等清洗剂。精密清洗领域水洗和半水洗应用广泛。有机清洗剂中应用最广泛的替代品是正溴丙烷，在液晶显示器和电真空行业有效的替代了 CFC-113，效果良好，此外氢氟醚（HFEs）和 HFCs 的用途也很广泛。金属清洗行业常用的替代技术分为免清洗技术、水基清洗技术、碳氢化合物替代清洗技术和非 ODS 有机溶剂替代清洗技术。

在淘汰 ODS 清洗剂时，绝大多数企业选择了有机溶剂作为替代清洗剂。在有机溶剂的选择方面，由于 HCFC-141b 性质与 CFC-113 接近而被广泛用于替代 CFC-113，此外 HCFC-141b 也是 TCA 和 CTC 的重要替代品^[31]。CFC-113 和 TCA 替代中应用的有机溶剂还

包括三氯乙烯、四氯乙烯，醇、酮、醚类、正溴丙烷等。

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

2.4.4 气雾剂

气雾剂是由容器、阀、有效成份添加剂及加压物质（抛射剂）等组成的喷射系统。它具有高效快速、使用方便、清洁美观等优点。在国外已广泛用于家庭生活、个人美容、医疗卫生、工业交通、消防公安、畜牧农业等各个领域。国外 ODS 物质除用于制冷剂、溶剂和发泡剂等以外，约有 30% 用于气雾剂制品。

2.4.4.1 抛射剂

抛射剂，又称发射剂，英文名 **propellent**，是气雾剂中液体以雾状喷射的动力来源，是气雾剂必不可少的关键组成之一，同时也是溶解或分散产品物料的介质。在气雾剂产品中抛射剂与物料同封于耐压容器中，使用时借抛射剂的压力将内容物喷出，实际上在喷出物中不仅含有产品物料，还含有部分液相抛射剂包含在喷出物中。当喷出物离开喷嘴的一瞬间，随着对液体压力的解除，夹杂在喷出物中的抛射剂瞬间汽化。汽化的能量带动产品物料粉碎，从而使喷出物细化。

2.4.4.2 抛射剂中《蒙特利尔议定书》受控物质

气雾剂行业是《蒙特利尔议定书》规定禁止、配额生产和消费 ODS 的重点行业之一，涉 ODS 抛射剂的相关产品可以分为以下三类^[32~34]：

第一类氟氯烃（简称 CFCs）曾是使用最多的是抛射剂，之所以在气雾剂行业能够被广泛地应用，主要是因为存在适宜的蒸气压、抛射性能好、无色、无味、不容易燃烧、安全性及稳定性极好，对金属无腐蚀作用，不与大多数气雾剂有效成分发生化学反应。

第二类氢氟烃（简称 HFCs），为饱和烷烃，极性小，无毒，在常温下是无色无味的气体，具有较高的蒸气压，在 29 psig~121 psig 范围内；溶解性好，与绝大多数气雾剂物料相容。在 HFCs 系列抛射剂中，最常用的有 HFC-134a 及 HFC-152a，其中 HFC-134a 的蒸气-空气混合物在温度低于 280℃ 时不具有爆炸性。

HFCs 结构中不含有氯原子，对大气层中的臭氧层无破坏力，与 CFCs 相比，HFCs 的 ODP 为 0。HFC-134a 是一种无色、无味、不可燃的气体，在常压下以液态存在；HFC-152a 的 ODP 为 0，对大气臭氧层没有破坏作用，在大气中的生存周期仅仅只有 1.7 年，它的 GWP 为 124，不属于消耗臭氧层物质。

第三类是氢氯氟烃（HCFCs），其 ODP 值最高在 0.02~0.08 的水平，符合国际环保要求，故氢氯氟烃类化合物作为气雾剂中 CFCs 的代替品。常见 HCFCs 包括一氯二氟甲烷（HCFC-22）、1-氯-1,1-二氟乙烷（HCFC-142b）、二氯三氟乙烷（HCFC-132）及 1,1-二氯-1-氟乙烷（HCFC-141b）。其中 HCFC-141b 的 ODP 值为 0.11，GWP 值为 725，视为 CFC 的潜在代替物，但由于替代作用不大，在发达国家美国及欧洲等地，HCFCs 根据有关法律法规已停止使用。

2.4.4.3 淘汰计划

我国为履行《蒙特利尔议定书》，2011 年国家食品药品监督管理局《关于印发已上市吸入气雾剂变更抛射剂研究技术要求的通知》（国食药监注〔2011〕185 号）^[34]，根据国务院《中国逐步淘汰消耗臭氧层物质国家方案》，指导吸入制剂中抛射剂的替代研究和开发工作。2013 年，国家食品药品监督管理总局、中华人民共和国环境保护部发布《关于禁止使用全氟氟烃类物质生产药用非吸入气雾剂的公告》^[35]，要求自 2013 年 7 月 1 日起，不得使用全氟氟烃类物质生产药用非吸入气雾剂，此前生产的产品可流通使用至有效期止。

2.4.5 灭火剂

哈龙（Halon 的音译）灭火剂，主要有哈龙 1211（二氟一氯一溴甲烷， CF_2ClBr ）和哈龙 1301（三氟一溴甲烷， CF_3Br ）和哈龙 2402（四氟二溴乙烷， $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ ）三种，其通过破坏燃烧或爆炸的复杂化学链式反应来达到灭火目的。

哈龙灭火剂由于具有灭火浓度低、灭火效率高、不导电、灭火效果好等独特性能曾在灭火方面广泛使用，在大气中的存活寿命长达数十年，它在平流层中对臭氧层的破坏作用将持续几十年甚至更长时间。哈龙的消耗臭氧能力比氯氟烃要大 3~10 倍，也会引起温室效应，对气候变暖的作用较大。据调查，从 1960 年~1990 年间已有 10 万多吨哈龙 1211 和 5 万吨哈龙 1301 排入大气中，哈龙 1211 和哈龙 1301 的全球产量在 1988 年达高峰^[37]。现在中国已全面禁止生产和使用。

2.4.5.1 应用领域

哈龙灭火剂选用原则是：防护区要求使用不会污染被保护物的“清洁”灭火剂；有电气火灾风险时，要求使用不导电的灭火剂；有贵重的设备和物品时，要求使用灭火速度快的高效能灭火剂；防护区不宜或难以使用其他类型的灭火剂。

哈龙灭火剂主要适用于扑救下列火灾^[37]：

（1）A 类表面火灾：图书馆、美术馆、博物馆、档案馆、文物档案资料库、通讯器材库、金库等使用或贮存贵重设备及物品的车间库房；

（2）B 类火灾：加油加气站、燃油锅炉房、液压站、化学实验室、静电喷漆间以及其他生产、使用、贮存甲、乙、丙类液体的防护区；

（3）电气火灾：电子计算机房、变压器室、变配电室、电容室、发电机组、微波中继站、通讯机房、程控交换室等电子设备室。

（4）军事设施、核设施、实验室、航空航天器、轮船机舱室等要害场所也一直使用哈龙气体灭火系统进行消防保护。

2.4.5.2 灭火剂中《蒙特利尔议定书》受控物质及淘汰计划

根据公安部消防局于 2001 年下发的文件《关于进一步加强哈龙替代品及其替代技术管理的通知》（公消〔2001〕217 号）的要求，今后在我国禁止使用含氢氯氟烃（HCFC）、氢溴氟烃（HBFC）、全氟烃（PFC）和五氟乙烷（HFC-125， CF_3CHF_2 ）的气体灭火药剂作为哈龙替代品，但可以使用含有惰性气体及除五氟乙烷以外的氢氟烃（HFC-23、HFC-227ea、

HFC-236fa) 的气体灭火药剂作为哈龙替代品^[38]。

属于氢氯氟烃 (HCFC) 的灭火物质有 HCFC 混合物 A 和 HCFC-124 等。其中 HCFC 混合物 A 是由 CHClF_2 (占 82%)、 CHClFCF_3 (占 9.50%)、 CHCl_2CF_3 (占 4.75%) 和 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (占 3.75%) 组成, 其商品名称为 NAFS-III, 为我国目前主要使用的氢氯氟烃物质。由于含氯的哈龙替代品系过渡性替代品, 联合国环境规划署要求在 2030 年对 HCFC 混合物 A 和 HCFC-124 给予淘汰; 欧盟 (EU) 要求在 2015 年对这两种物质给予淘汰。

属于氢溴氟烃 (HBFC) 的灭火物质有 HBFC-22B1, 即二氟一溴甲烷 (CHF_2Br)。我国基本上很少使用此类哈龙替代品。氢溴氟烃 (HBFC) 类物质的特点是: GWP 高, 大气存活寿命 (ALT) 短, 毒性中, 主要通过化学催化作用 (惰化火焰中的高活性自由基) 灭火, 灭火效果极佳, ODP 高。由于含溴的卤代烃不能作为哈龙替代品使用, 国外发达国家已在 1996 年给予淘汰。

2.4.6 其他应用

此外, ODS 物质在溶剂、助剂、杀虫剂、土壤熏蒸剂、矿物浮选剂和涂料渗透等方面亦有应用。如 CFC-11 在烟草行业中常作为烟丝产品中的膨化剂^[39]; 溴甲烷, 作为一种卤代烃类熏蒸剂, 广泛应用于土壤消毒、仓库消毒、建筑物熏蒸、植物检疫、运输工具消毒等^[40]; 氢溴氟烃类部分化合物用于医药、农药、杀菌剂、水处理剂等合成的中间体等^[41,42]; 溴氯甲烷用于小型灭火剂、矿物浮选剂和涂料渗透剂^[43]。

2.5 履约监测和监测标准化需要

2.5.1 保证《蒙特利尔议定书》履约的监测技术支持

本标准的制定将直接服务《蒙特利尔议定书》的履约工作。1987 年 9 月, 《蒙特利尔议定书》由联合国环境规划署 (UNEP) 组织在加拿大蒙特利尔市签订, 经过 5 次修正和 6 次调整, 截至目前, 《蒙特利尔议定书》受控的物质一共包括 96 种破坏臭氧层物质 (ODS) 和 18 种氢氟烃化合物 (HFCs), 共计 114 种^[2]。我国受控 ODS 物质一共分为八大类, 即氯氟烃 (CFCs)、哈龙 (Halon)、四氯化碳 (CTC)、甲基溴 (MBr)、甲基氯仿 (TCA)、含氢氯氟烃 (HCFCs)、含氢溴氟烃 (HBFCs) 和溴氯甲烷 (BCM) ^[14]。

我国 ODS 相关的生产和消费主要在工业生产和使用中, 为了在全国范围内推进工业用化学产品中 ODS 的禁用和消减, 有必要建立和完善重点工业用化学产品的检测能力, 服务履约执法和企业自查工作。

2.5.2 满足履约执法和企业自查需求

本标准的制定将直接满足履约工作对监测标准的需求。生态环境部已从 2019 年起, 有计划地在全国范围开展重点行业 ODS 专项执法行动, 对重点行业企业开展全面检查。为配合履约执法监测, 总站已完成制定了硬质聚氨酯和生产原料组合聚醚中氯氟烃、氢氯氟烃类物质的 2 项标准并由生态环境部发布^[44,45], 2020 年开展了清洗剂、液态制冷剂和气态制冷剂中相关 ODS 的标准制订。对气态、液态和固态 ODS 物质或含 ODS 的工业用化学产品采样、分析有了一定的研究基础, 具备了一定的编制导则或规范的基础。由于 ODS 涉及工业

行业比较多，且有时执法监测时取得的样品并不清楚其工艺或材质等相关信息，现行及正在制定中的方法标准不能完全满足执法需求。因此，需要开发通行方法标准，作为各实验室建立本实验室已知和未知来源的 ODS 方法的依据，规范监测活动，以服务执法监测需求，同时，也为企业自查提供方法标准依据。

2.5.3 保证监测规范化和标准化的需求

建立本标准，为规范监测的采样和分析的需要。当前已发布的方法标准（HJ 1057 组合聚醚中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定 顶空/气相色谱-质谱法、HJ 1058 硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法）和正在编制的方法标准（HJ ×××× 工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的测定 气相色谱-质谱法、HJ ×××× 气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法、HJ ×××× 液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/气相色谱-质谱法），远不能满足《蒙特利尔议定书》履约对各类产品和各项 ODS 监测的需求。在一段时期内，根据标准建立的方法研究及工作程序，也难以建立涉及所有产品和全部 ODS 项目的方法标准。

本标准基于已发布和正在编制中的方法标准以及开展工业用化学产品中 ODS 监测的全过程，汲取涉及气态、液态、固态工业用化学产品中 ODS 的监测方法标准和方法研究结果，规范工业用化学产品中 ODS 监测，包括监测方案制定、样品采集、运输与保存、分析方法、质量控制、结果表示和应注意的问题，对工业用化学产品中 ODS 监测工作起到规范化和标准化的作用。

2.5.4 弥补当前 ODS 监测方法标准不足的需求

在标准的编制中，充分考虑了目前工业用化学产品中 ODS 的监测方法标准不足和未来一段时间不可能全面完成所有方法标准建立的实际情况。按照国家市场监督管理总局发布的《检验检测机构资质认定管理办法》（总局令第 163 号）、市场监管总局与生态环境部“关于印发《检验检测机构资质认定生态环境监测机构评审补充要求》的通知”（国市监检测〔2018〕245 号）和中国国家认证认可监督管理委员会《检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求》（RB/T 214-2017）对没有方法标准的测定相关要求，测试单位可以通过建立作业指导书及方法确认，取得实验室资质，并获得委托测试部门认可后，即可用于检测活动。据此通过附录方式，为工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测作业指导书建立规范化提出参考依据。在编制的附录中，部分内容包括列举方式的内容，方便使用者理解和执行。附件选择气相色谱-质谱法（GC/MS）及相关辅助手段（如顶空和自动进样等）作为列举示例，主要基于该方法成熟，能够有效分离 ODS 物质，质谱可以准确定性和定量的优势，方法普适性强，方法研究和建立周期相对较短，能够保证监测分析的质量和普适性。同时，方法建立也不限于气相色谱质谱法（GC/MS），便于标准使用者可以采用其他适用和符合实验条件的方法。通过对作业指导书编制的规范，可以使方法建立少走弯路，通过相关程序的要求验收，执法部门和企业认可后，可以满足执法和企业自查的需求，也可以弥补目前方法标准不足的问题。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

目前，国外关于工业用化学产品中 ODS 相关组分测定的标准方法较少，编制组查阅到美国材料与试验协会（ASTM）颁布的《挤塑聚苯乙烯泡沫材料中留存发泡剂的标准测定方法》（D7132-14）^[46]。该方法采用溶剂浸出提取聚苯乙烯泡沫中的残留发泡剂，并用气相色谱检测，标准中未给出发泡剂的具体种类和名称；查阅到美国制冷空调与供暖协会（US-AHRI）发布的 AHRI-700 系列标准^[29]，规定了制冷剂的取样和测试规程概要，主要采用气相色谱法对制冷剂纯度进行测定，不适合对未知制冷剂的定性分析。

3.2 国内相关分析方法研究

国内有关工业用化学产品中 ODS 的分析方法详见表 3^[44,45,47~90]，主要以纯度分析为主。

生态环境部目前已发布 2 项关于工业用化学产品中 ODS 的方法标准，分别是采用顶空/气相色谱-质谱法分析聚氨酯泡沫塑料原料组合聚醚中的 3 种 ODS（HJ 1057-2019）和现场便携的方法定性分析硬质聚氨酯泡沫及其原料中 4 种 ODS（HJ 1058-2019）。

其他部门制定的工业用化学产品中相关组分测定的方法标准主要涉及发泡剂、制冷剂和灭火剂类等方面。这些方法标准多为相关工业用化学产品中 ODS 纯度的测定，均为气相色谱的方法，使用 FID、ECD 或 TCD 等检测器。由于气相色谱存在假阳性可能，加之多为纯度测定的方法，因此，上述方法均不能用于准确性 ODS 的执法检测。

此外，原国家质量监督检验检疫总局发布的化工产品采用总则（GB/T 6678-2003）、气体化工产品采样通则（GB/T 6681-2003）、液体化工产品采样通则（GB/T 6680-2003）和固体化工产品采样通则（GB/T 6679-2003）等系列标准对工业用化学产品的采集作出了规定和要求^[47~51]，对工业用化学产品中 ODS 采样有借鉴指导意义。

表3 国内相关标准方法

| 类别 | 标准名称 | 相关组分 | 分析方法 |
|-----|--|--|----------------|
| 发泡剂 | 组合聚醚中HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的测定 顶空/气相色谱-质谱法（HJ 1057-2019） | 二氟一氯甲烷（HCFC-22）、一氟三氯甲烷（CFC-11）和1,1-二氯-1-氟乙烷（HCFC-141b） | 顶空/气相色谱-质谱法 |
| | 硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中CFC-12、HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法（HJ 1058-2019） | 二氯二氟甲烷（CFC-12）、二氟一氯甲烷（HCFC-22）、一氟三氯甲烷（CFC-11）和1,1-二氯-1-氟乙烷（HCFC-141b） | 便携式顶空/气相色谱-质谱法 |
| | 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）、1,1-二氯-1-氟乙烷（HCFC-141b）、二氟一氯甲烷（HCFC-22）、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）和1,1,1,2-四氟乙烷（HFC-134a） | 气相色谱仪（ECD） |

| 类别 | 标准名称 | 相关组分 | 分析方法 |
|-------------|---|---|-------------|
| | 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)、1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)、1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa)、1,1,1,3,3-五氟丁烷 (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)、1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)、1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) | 气相色谱仪 (FID) |
| 单一成份 制冷剂 | 工业用三氟甲烷 (Q/LFH 006 -2019) | 三氟甲烷 (HFC-23) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用五氟乙烷 (HFC-125) (HG/T 4633-2014) | 五氟乙烷 (HFC-125) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用二氟甲烷 (HFC-32) (HG/T 4634-2014) | 二氟甲烷 (HFC-32) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用 1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) (HG/T 4794-2014) | 1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) | 气相色谱仪 (FID) |
| | GB/T 18826-2016 工业用 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) (GB/T 18826-2016) | 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用二氟一氯甲烷 (HCFC-22) (GB/T 7373-2006) | 二氟一氯甲烷 (HCFC-22) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用二氟二氯甲烷 (F12) (GB/T 7372-1987) | 二氯二氟甲烷 (CFC-12) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) (GB/T 19602-2004) | 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用 1,1-二氟-1-氯乙烷 (HCFC-142b) (HG/T 4795-2014) | 1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 副产 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (Q/JHGS 279-2016) | 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-123) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 四氟一氯乙烷 (HCFC-124) (Q-ZLGS 04-2019) | 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷 (HCFC-124) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用四氟一氯乙烷 (HCFC-124) (Q/0306SHA013-2019) | 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷 (HCFC-124) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用一氟三氯甲烷 (F11) (GB 7371-87) | 一氟三氯甲烷 (CFC-11) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 汽车空调用 1,1,1,2-四氟乙烷 (气雾罐型) (GB/T 36765-2018) | 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) | 气相色谱仪 (FID) |
| 混合 制冷剂 | 混合制冷剂 R404 系列 (HG/T 5161-2017) | 五氟乙烷 (HFC-125)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) 和 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) | 气相色谱仪 (TCD) |

| 类别 | 标准名称 | 相关组分 | 分析方法 |
|-----|-------------------------------------|--|-------------|
| | 混合制冷剂 R407 系列 (GB/T 38100-2019) | 二氟甲烷 (HFC-32)、五氟乙烷 (HFC-125) 和 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) | 气相色谱仪 (TCD) |
| | 混合制冷剂 R410 系列 (HG/T 5162-2017) | 二氟甲烷 (HFC-32) 和五氟乙烷 (HFC-125) | 气相色谱仪 (TCD) |
| | 工业用混合制冷剂 YH12 (Q/ZYH001-2019) | 二氟一氯甲烷 (HCFC-22)、1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) 和 1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用混合制冷剂 R404A (Q/ZYH005-2019) | 五氟乙烷 (HFC-125)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) 和 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用混合制冷剂 R406A (Q/ZYH006-2019) | 二氟一氯甲烷 (HCFC-22) 和 1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用混合制冷剂 R407C (Q/ZYH007-2019) | 二氟甲烷 (HFC-32)、五氟乙烷 (HFC-125) 和 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用混合制冷剂 R408A (Q/ZYH008-2019) | 五氟乙烷 (HFC-125)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) 和二氟一氯甲烷 (HCFC-22) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用混合制冷剂 R409A (Q/ZYH009-2019) | 二氟一氯甲烷 (HCFC-22)、2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷 (HCFC-124) 和 1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用混合制冷剂 R415B (Q/ZYH010-2019) | 二氟一氯甲烷 (HCFC-22) 和 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用混合制冷剂 R417A (Q/ZYH011-2019) | 五氟乙烷 (HFC-125)、1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用混合制冷剂 R507 (Q/ZYH012-2019) | 五氟乙烷 (HFC-125) 和 1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用混合制冷剂 R410A (Q/ZYH013-2019) | 二氟甲烷 (HFC-32) 和五氟乙烷 (HFC-125) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用混合制冷剂 YH222A (Q/ZYH014-2019) | 五氟乙烷 (HFC-125) / 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) 和 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) | 气相色谱仪 (FID) |
| 灭火剂 | 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 (Halon 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 (Halon 1301) | 气相色谱仪 (TCD) |
| | 七氟丙烷 (HFC227ea) 灭火剂 (GB 18614-2012) | 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 六氟丙烷 (HFC236fa) 灭火剂 (GB 25971-2010) | 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (HFC-236fa) | 气相色谱仪 (FID) |
| 涂料 | 涂料中氯代烃的测定 气相色谱法 (GB/T 23992-2009) | 二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂)、二氯乙烷 (C ₂ H ₄ Cl ₂)、三氯甲烷 (CHCl ₃)、三氯乙烷 (TCA)、四氯化碳 (CTC) 及其他氯代烃 | 气相色谱仪 (ECD) |
| 文具 | 涂改类文具中氯代烃的测定 气相 | 二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂)、1,1-二氯 | 气相色谱仪 (ECD) |

| 类别 | 标准名称 | 相关组分 | 分析方法 |
|------|---|---|-------------|
| | 色谱法 (GB/T 32613-2016) | 乙烷、1,2-二氯乙烷 (C ₂ H ₄ Cl ₂)、三氯甲烷 (CHCl ₃)、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷 (TCA)、四氯化碳 (CTC), 三氯乙烯 (C ₂ HCl ₃) 以及其他类型的氯代烃 | |
| 其它 | 工业用氯代甲烷类产品纯度的测定 气相色谱法 (GB/T 21541-2008) | 二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂)、三氯甲烷 (CHCl ₃)、四氯化碳 (CTC) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用四氯化碳 (GB/T 4119-2008) | 四氯化碳 (CTC)、三氯甲烷 (CHCl ₃)、四氯乙烯 (C ₂ Cl ₄) | 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)、二氯二氟甲烷 (CFC-12) 和二氟一氯甲烷 (HCFC-22) | 气相色谱仪 (FID) |
| | 工业用 1,1-二氯-1-氟乙烷 (GB/T 18827-2002) | 1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b) | 气相色谱仪 (FID) |
| 样品采集 | 气体化工产品采样通则 (GB/T 6681-2003) | 气体化工产品 | -- |
| | 液体化工产品采样通则 (GB/T 6680-2003) | 液体化工产品 | -- |
| | 固体化工产品采样通则 (GB/T 6679-2003) | 固体化工产品 | -- |
| | 化工产品采样总则 (GB/T 6678-2003) | 化工产品 | -- |
| | 工业用化学产品采样安全通则 (GB/T 3723-1999) | 工业用化学产品 | -- |
| | 混合制冷剂采样通则 (GB/T 37994-2019) | 制冷剂 | -- |
| | 进出口制冷剂检验取样方法 (SN/T 2537-2010) | 气态、液态制冷剂 | -- |

3.3 与本标准的关系

本标准适用于履行《蒙特利尔议定书》环境执法监测所涉及的工业用化学产品中消耗臭氧层物质监测的通用方法。现有化工产品采样的系列标准 (GB/T 6678-2003、GB/T 6681-2003、GB/T 6680-2003 和 GB/T 6679-2003) 为本标准的规范性引用文件, 可在样品采集时借鉴引用。HJ 1057、HJ 1058 及正在制定的清洗剂、液态制冷剂和气态制冷剂方法标准亦为本标准的规范性引用文件。

由于 ODS 物质在多类工业用化学产品中通用, 因此以上标准的仪器分析条件可以为其他来源工业用化学产品中 ODS 分析借鉴, 同时以上方法标准覆盖了固、液、气三种样品状态, 也可为相同物理状态样品的采集和前处理方式提供参考。对已知适用 HJ 1057、HJ 1058

及在研的清洗剂、液态制冷剂和气态制冷剂方法标准的样品，按相关标准执行；对涉及尚未建立方法标准的样品或项目参照本标准规定执行。

其他部门制定的方法标准多为相关工业用化学产品中 ODS 纯度的测定，均为气相色谱的方法，使用 FID、ECD 或 TCD 等检测器，存在假阳性可能，均不适用于准确性 ODS 的执法检测。

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

本标准的编制原则是既参考国内外最新的标准、方法和技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，同时参照《合格评定 化学分析方法确认与验证指南》（GB/T 27417）和《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465），对工业用化学产品中 ODS 监测予以规范，并确保使用分析方法的科学性、可行性和可操作性，满足执法监测工作的实际需要。

4.2 标准制订的技术路线

本标准编制的技术路线是：在开展对我国 ODS 相关政策法规、ODS 淘汰和消费情况及国内外相关分析方法的充分调研基础上，确定本标准的主要研究内容，依据国内外相关技术规范和方法、现有监测工作基础和监测能力，结合管理需求，制定适合我国现阶段的技术规范。

本标准是对工业用化学产品 ODS 监测工作的整体规范化要求，以发布和在研的方法标准为基础，涵盖监测准备，样品采集、保存与运输，样品分析和质量保证与质量控制等环节，并对非标方法的作业指导书规范化建立提供了制定依据。

为保证监测符合现行管理要求，本标准从适用性、可行性和合法性出发，以符合我国目前监测工作程序和监测管理要求为基础，以可确定的通用要求为主线，提出规范化要求。针对现有方法标准不足的问题，在监测方法选择和确定上，除对已有方法标准按现行标准执行外，提出对于无方法标准的，按现行有效监测管理要求的“建立作业指导书、方法确认、纳入管理体系和委托方认可”方式解决，为政府管理和企业需求提供监测服务；对于未来新发布方法标准的，根据适用性按新标准执行。

具体的技术路线见图 1。

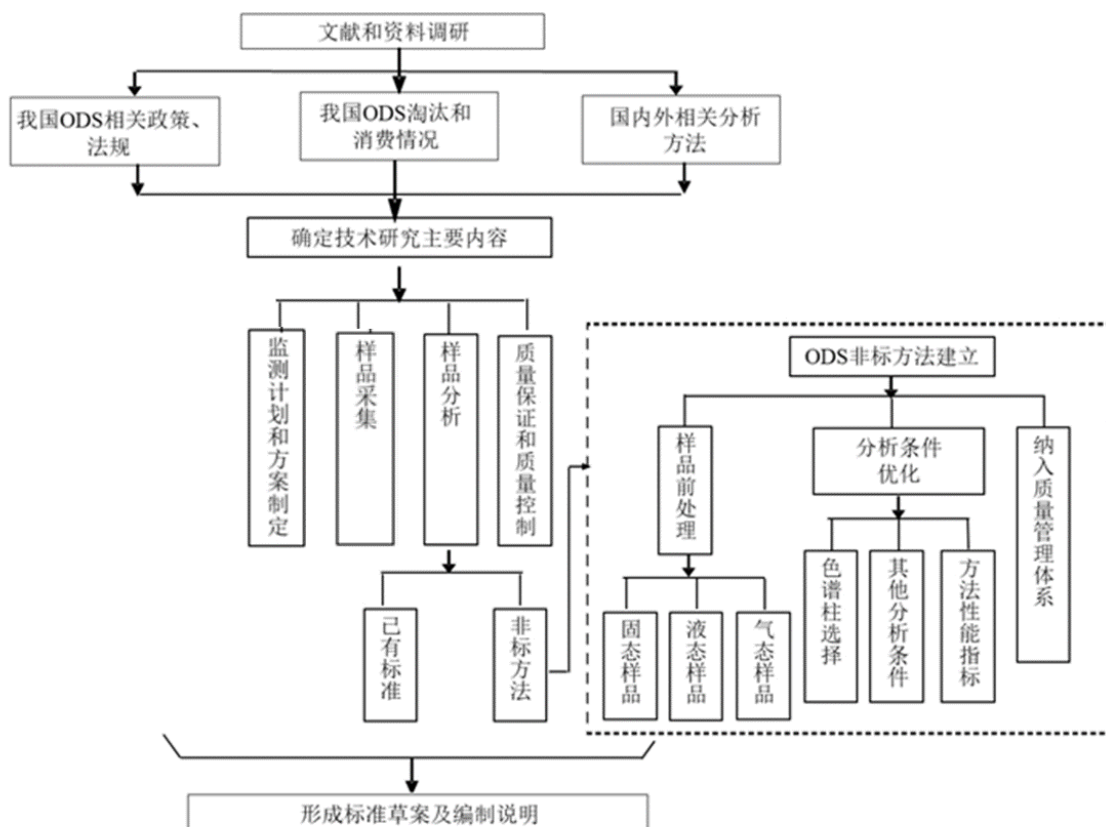


图1 技术路线图

5 主要内容

5.1 适用范围

标准的适用范围主要针对当前的《蒙特利尔议定书》履约监管ODS作为工业用化学品生产和使用的需求确定，规范工业用化学产品中ODS监测的通用技术要求，同时明确区别于工业用化学产品的纯度测试。

鉴于我国正在报批签署《蒙特利尔议定书基加利修正案》，HFCs在分析方面与ODS具有相似之处，同时现有方法标准中包括了一些HFCs项目，因此在适用中增加“工业用化学产品中氢氟烃的监测可参照执行”；产品纯度分析要求与对产品中ODS要求及初衷不同，不适用于工业用化学产品中ODS监测，现行发布和正在制定的此类用于监测工业用化学产品中ODS的方法标准也不适用于纯度的测定。因此加入说明“本标准不适用于工业用化学产品中消耗臭氧层物质纯度的测定”。

5.2 规范性引用文件

5.2.1 引用的标准

根据工业用化学产品特性、ODS性质以及分析特点、分析方法制修订、方法验证和确认等涉及的技术要求，已有分析方法和建立分析方法编写作业指导书的要求，提出规范性引用

文件，主要涉及工业用化学产品采样安全要求、已发布和在研的方法标准及质量管理相关标准。包括：

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

HJ 630 环境监测质量管理技术导则

HJ 1057 组合聚醚中HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的测定 顶空/气相色谱-质谱法

HJ 1058 硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中CFC-12、HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法

HJ ×××× 工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA和CTC的测定 气相色谱-质谱法

HJ ×××× 气态制冷剂 10种卤代烃的测定 顶空/气相色谱-质谱法

HJ ×××× 液态制冷剂 CFC-11和HCFC-123的测定 顶空/气相色谱-质谱法

RB/T 041 检验检测机构管理和技术能力评价 生态环境监测要求

5.2.2 参考的管理文件

作为标准编制参考了相关的管理技术文件，但不作为规范性引用文件，包括：

- (1) 《蒙特利尔破坏臭氧层物质管制议定书》及其修正案 联合国发布^[2]
- (2) 关于印发《中国逐步淘汰消耗臭氧层物质国家方案(修订稿)》的通知（环发〔1999〕260号） 国家环境保护总局印发^[91]
- (3) 消耗臭氧层物质管理条例（中华人民共和国国务院令573号） 国务院发布^[92]
- (4) 关于发布《中国受控消耗臭氧层物质清单》的公告（公告 2010年 第72号） 环境保护部、国家发展和改革委员会、工业和信息化部发布^[14]
- (5) 国家环境保护总局关于发布《消耗臭氧层物质（ODS）替代品推荐目录（第一批）》的公告（环函〔2004〕309号） 国家环保总局发布^[93]
- (6) 关于发布《消耗臭氧层物质（ODS）替代品推荐目录（修订）》的公告（环函〔2007〕185号） 国家环保总局发布^[94]
- (7) 《检验检测机构资质认定管理办法》（总局令第163号） 国家市场监督管理总局发布^[108]
- (8) 《检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求》（RB/T 214-2017） 中国国家认证认可监督管理委员会发布^[109]
- (9) 市场监管总局、生态环境部关于印发《检验检测机构资质认定生态环境监测机构评审补充要求》的通知（国市监检测〔2018〕245号） 市场监管总局、生态环境部印发^[110]

5.3 术语和定义

根据标准中术语与定义的相关编制规则，将消耗臭氧层物质和工业用化学产品纳入本部分内容。

5.3.1 消耗臭氧层物质（ODS）

采用原环境保护部、国家发展和改革委员会、工业和信息化部发布“关于发布《中国受控消耗臭氧层物质清单》的公告（公告 2010年 第72号）”的规定确定，即“对臭氧层有破坏作用并列入关于发布《中国受控消耗臭氧层物质清单》^[9]的化学品，包括全氯氟烃（CFCs），哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、甲基氯仿（TCA）、含氢氯氟烃（HCFCs）、含氢溴氟烃（HBFCs）、溴氯甲烷（BCM）和甲基溴（MBr）等，根据履约进程，受控物质清单会不断扩大”。并将《中国受控消耗臭氧层物质清单》相关内容作为附录A，在定义中增加了“目前受控物质见附录A”。

5.3.2 工业用化学产品

本标准中，根据《消耗臭氧层物质管理条例》（国务院令573号）中“第五条 国家逐步削减并最终淘汰作为制冷剂、发泡剂、灭火剂、溶剂、清洗剂、加工助剂、杀虫剂、气雾剂、膨胀剂等用途的消耗臭氧层物质”，《化工产品采样总则》（GB/T 6678-2003）中表述，工业用化学产品包含原材料，界定本标准中工业用化学产品为“指工业生产中用于发泡剂、清洗剂、制冷剂、灭火剂、气雾剂、膨化剂、熏蒸剂等的化学产品或原料”。

5.4 监测准备

5.4.1 基本考虑

ODS监测是在国家履约方案的框架下，在生态环境部对履约工作要求的指导下开展。随着履约工作的开展，管控要求的提高，每年的执法监测工作的内容和要求可能会有所不同；为落实履约要求，企业未来也会有对采购的工业用化学产品自测的需求。因此检测机构，需根据年度监测工作要求（包括执法和企业自测的需求），在充分开展相关信息调研的基础上，结合实际监测能力，确定使用的监测方法并开展方法验证或确认，细化实施方案。包括了ODS相关信息调研，监测方法选择、验证与确认，监测方案编制三个部分。

5.4.2 监测工业用化学产品和ODS相关情况调研

为做好监测工作，监测方案制定前应充分调研工业用化学品ODS控制要求、监测涉及的区域范围、行业类别、可能生产及使用企业的分布、所涉及行业的ODS原有生产、使用和替代情况。通过附录A列出现在国家规定的ODS物质和主要用途，以方便标准使用者。

5.4.3 监测方法选择、验证与确认

5.4.3.1 监测方法调研

当前，已经颁布涉及工业化学产品中ODS监测的方法标准尚不能满足所有执法监测和企业自测的需求，同时根据管理和监测需求，方法标准将不断建立。为此，对这项工作提出要求十分必要，开展此项工作也是最终确定方法的先决条件。

5.4.3.2 方法选择

根据现状，开展工业用化学产品中ODS监测工作，方法选择原则如下：有方法标准的，按照方法标准执行；对无方法标准的，样品采集、保存与运输按照标准正文5.2~5.4要求执

行，样品分析根据附录B建立作业指导书，按作业指导书执行；本标准颁布后，有新方法标准的颁布的，按新颁布的方法标准执行。保证已建立的方法标准和未来建立的方法标准得以实施，同时对未建立方法标准的情况，也可以按照现行管理要求，选择建立作业指导书并通过资质认定，符合相关程序要求，在经委托监测方的认可后，用于监测工作。

5.4.3.3 分析方法的验证和确认

根据《检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求》和《检验检测机构资质认定生态环境监测机构评审补充要求》相关管理要求，已有方法标准的应当进行方法验证，并经过资质认定相关程序后可用于实际监测；而无方法标准的，可以建立作业指导书，进行方法确认，方法确认的要求按照RB/T 041执行，并开展资质认定，经委托监测方的认可也可以在实际工作中应用。同时，基于监测标准不引用管理规定的相关原则，做出如下规定：

“按照选择的方法和监测相关要求，所使用的分析方法需经过以下验证或确认，并按HJ 630要求纳入监测质量管理体系，可用于样品测定：

- (1) 有方法标准的，在初次使用方法前，应开展方法验证；
- (2) 无方法标准的，按照附录B相关要求编制作业指导书，并按照RB/T 041的要求开展方法确认。”

包含了使用方法标准需要验证和使用作业指导书需要方法确认的要求，也满足当前环境监测持证上岗和实验室资质认定相关要求。

5.4.4 监测方案编制

本部分内容提出了编制监测方案的9个方面要求，涵盖监测工作全过程，使监测方案起到任务清晰、责任明确、程序合法、方法适用、质量控制合理、结果保证质量的作用，确保监测工作符合相关管理要求。

5.5 样品采集、保存与运输

样品采集前首先了解待采样品的实际情况，根据样品的固、液、气状态，参考GB/T 6678、GB/T 6679、GB/T 6680、GB/T 6681、GB/T 37994、HJ 1057以及正在编制的制冷剂 and 清洗剂方法标准等相关要求，其中也强调了采样前准备，以保证采样的顺利开展。

具体要求包括：（1）一般要求，对有方法标准和无方法标准的监测做出规定；（2）针对无方法标准的，根据已有的方法标准和在研方法标准研究成果，以及目前方法标准采样、保存与运输的规定，提出了固体、液体和气体样品的具体要求，以适用于开展监测的相关工作需求。

5.6 试样制备与分析

方法标准和非标方法（作业指导书）分别通过方法验证和方法确认后用于样品分析。按照仪器设备符合条件和样品有效保存期内完成分析，提出要求。

5.7 质量保证和质量控制

根据环境监测质量保证和质量控制的通用要求，即监测仪器和设备应按有关规定定期检

定/校准和维护，监测人员应持有相关项目的上岗证或通过相关考核。在此基础上，明确有方法标准的，依据方法标准执行质量控制指标，无方法标准的，依据所建立的作业指导书执行质量控制指标，作业指导书应经方法确认，并通过资质认定。

5.8 结果表示

分别给出定性方法和定量方法对结果的表示方式及要求。

5.9 废物处理

按照一般标准方法的结构与内容要求，提示废物处理的规定。

5.10 注意事项

鉴于工业用化学产品的样品特性，根据化工产品采样规定要求和实际分析经验，并借鉴相关标准，提出以下注意事项：

1、采样时，须在抽测单位配合下，同时有熟悉产品特性、安全操作有关知识的专业人员帮助下进行；按照GB/T 3723要求确定安全采样措施。

2、样品采集和分析中，注意采样工具、玻璃器皿和分析仪器的残留或污染问题。

3、为保证在误差范围内的结果不受到误解，提出对结果判断的注意事项，即“在质量控制符合要求的情况下，出现单一组分质量分数（体积分数）或多组质量分数（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”。

6 附录

6.1 附录 A

附录A以《中国受控消耗臭氧层物质清单》（公告 2010年 第72号附件）作为基本信息，其中“类别”、“代码”、“化学式”及“化学名称”部分均为原文直接引用，将原文中的备注内容按“主要用途”和“控制要求”列出，并增加第六类、第七类及第八类受控物质的部分应用介绍，为标准使用者提供ODS控制要求和用途的基本信息。

表4 目前受控物质清单及其主要用途

| 类别 | 物 质 | | | 主要用途 | 控制要求 |
|---------------------------------|---------|---|------------------------------|----------------------|--|
| | 代 码 | 化学式 | 化学名称 | | |
| 第一类 全氯氟 烃(又称 氯氟化 碳) | CFC-11 | CFCl ₃ | 三氯一氟甲烷 | 制冷剂、 发泡剂、 清洗剂等 | 自 2010 年 1 月 1 日起，除特殊 用途外，全面禁 止生产和使用。 |
| | CFC-12 | CF ₂ Cl ₂ | 二氯二氟甲烷 | | |
| | CFC-113 | C ₂ F ₃ Cl ₃ | 1,1,2-三氯-1,2,2- 三氟乙烷 | | |
| | CFC-114 | C ₂ F ₄ Cl ₂ | 1,2-二氯 -1,1,2,2,-四氟乙 烷 | | |
| | CFC-115 | C ₂ F ₅ Cl | 一氯五氟乙烷 | | |
| | CFC-13 | CF ₃ Cl | 一氯三氟甲烷 | | |

| 类别 | 物 质 | | | 主要用途 | 控制要求 |
|--------------|--|--|-------------------------------------|------------------------------|--|
| | 代 码 | 化学式 | 化学名称 | | |
| | CFC-111 | C ₂ FCl ₅ | 五氯一氟乙烷 | | |
| | CFC-112 | C ₂ F ₂ Cl ₄ | 四氯二氟乙烷 | | |
| | CFC-211 | C ₃ FCl ₇ | 七氯一氟丙烷 | | |
| | CFC-212 | C ₃ F ₂ Cl ₆ | 六氯二氟丙烷 | | |
| | CFC-213 | C ₃ F ₃ Cl ₅ | 五氯三氟丙烷 | | |
| | CFC-214 | C ₃ F ₄ Cl ₄ | 四氯四氟丙烷 | | |
| | CFC-215 | C ₃ F ₅ Cl ₃ | 三氯五氟丙烷 | | |
| | CFC-216 | C ₃ F ₆ Cl ₂ | 二氯六氟丙烷 | | |
| | CFC-217 | C ₃ F ₇ Cl | 一氯七氟丙烷 | | |
| | 第二类 哈龙 | (哈龙-1211) | CF ₂ BrCl | | |
| (哈龙-1301) | | CF ₃ Br | 一溴三氟甲烷 | | |
| (哈龙-2402) | | C ₂ F ₄ Br ₂ | 二溴四氟乙烷 | | |
| 第三类 四氯化碳 | | CCl ₄ | 四氯化碳 | 加工助剂、清洗剂 和试剂等 | 自 2010 年 1 月 1 日起, 除特殊用途外, 全面禁止生产和使用。 |
| 第四类 甲基氯仿 | | C ₂ H ₃ Cl ₃ | 1,1,1-三氯乙烷 (非 1,1,2-三氯乙烷) 又称甲基氯仿 | 清洗剂、溶剂 | 自 2010 年 1 月 1 日起, 除特殊用途外, 全面禁止生产和使用。 |
| 第五类 含氢氯氟烃 | (HCFC-21) | CH ₂ FCl | 二氯一氟甲烷 | 制冷剂、发泡剂、 灭火剂、清洗剂、 气雾剂等 | 2013 年生产和使用分别冻结在 2009 和 2010 年两年平均水平, 2015 年在冻结水平上削减 10%, 2020 年削减 35%, 2025 年削减 67.5%, 2030 年实现除维修和特殊用途以外的完全淘汰。 |
| | (HCFC-22) | CHF ₂ Cl | 一氯二氟甲烷 | | |
| | (HCFC-31) | CH ₂ FCl | 一氯一氟甲烷 | | |
| | (HCFC-121) | C ₂ HFCl ₄ | 四氯一氟乙烷 | | |
| | (HCFC-122) | C ₂ HF ₂ Cl ₃ | 三氯二氟乙烷 | | |
| | (HCFC-123) | C ₂ HF ₃ Cl ₂ | 二氯三氟乙烷 | | |
| | (HCFC-123) | CHCl ₂ CF ₃ | 1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷 | | |
| | (HCFC-124) | C ₂ HF ₄ Cl | 一氯四氟乙烷 | | |
| | (HCFC-124) | CHFClCF ₃ | 1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 | | |
| | (HCFC-131) | C ₂ H ₂ FCl ₃ | 三氯一氟乙烷 | | |
| | (HCFC-132) | C ₂ H ₂ F ₂ Cl ₂ | 二氯二氟乙烷 | | |
| | (HCFC-133) | C ₂ H ₂ F ₃ Cl | 一氯三氟乙烷 | | |
| | (HCFC-141) | C ₂ H ₃ FCl ₂ | 二氯一氟乙烷 | | |
| | (HCFC-141b) | CH ₃ CFC ₂ | 1,1-二氯-1-氟乙烷 | | |
| | (HCFC-142) | C ₂ H ₃ F ₂ Cl | 一氯二氟乙烷 | | |
| | (HCFC-142b) | CH ₃ CF ₂ Cl | 1-氯-1,1-二氟乙烷 | | |
| | (HCFC-151) | C ₂ H ₄ FCl | 一氯一氟乙烷 | | |
| | (HCFC-221) | C ₃ HFCl ₆ | 六氯一氟丙烷 | | |
| | (HCFC-222) | C ₃ HF ₂ Cl ₅ | 五氯二氟丙烷 | | |
| | (HCFC-223) | C ₃ HF ₃ Cl ₄ | 四氯三氟丙烷 | | |
| (HCFC-224) | C ₃ HF ₄ Cl ₃ | 三氯四氟丙烷 | | | |
| (HCFC-225) | C ₃ HF ₅ Cl ₂ | 二氯五氟丙烷 | | | |

| 类别 | 物 质 | | | 主要用途 | 控制要求 |
|-----------------|--------------|--|-----------------------|---|----------|
| | 代 码 | 化学式 | 化学名称 | | |
| 第六类 含氢 氟烃 | (HCFC-225ca) | CF ₃ CF ₂ CHCl ₂ | 1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷 | 部分化合物用于医药、农药、杀菌剂、水处理剂等合成的中间体等。部分化合物国内无生产。 | 禁止生产和使用。 |
| | (HCFC-225cb) | CF ₂ ClCF ₂ CHClF | 1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷 | | |
| | (HCFC-226) | C ₃ HF ₆ Cl | 一氯六氟丙烷 | | |
| | (HCFC-231) | C ₃ H ₂ FCl ₅ | 五氯一氟丙烷 | | |
| | (HCFC-232) | C ₃ H ₂ F ₂ Cl ₄ | 四氯二氟丙烷 | | |
| | (HCFC-233) | C ₃ H ₂ F ₃ Cl ₃ | 三氯三氟丙烷 | | |
| | (HCFC-234) | C ₃ H ₂ F ₄ Cl ₂ | 二氯四氟丙烷 | | |
| | (HCFC-235) | C ₃ H ₂ F ₅ Cl | 一氯五氟丙烷 | | |
| | (HCFC-241) | C ₃ H ₃ FCl ₄ | 四氯一氟丙烷 | | |
| | (HCFC-242) | C ₃ H ₃ F ₂ Cl ₃ | 三氯二氟丙烷 | | |
| | (HCFC-243) | C ₃ H ₃ F ₃ Cl ₂ | 二氯三氟丙烷 | | |
| | (HCFC-244) | C ₃ H ₃ F ₄ Cl | 一氯四氟丙烷 | | |
| | (HCFC-251) | C ₃ H ₄ FCl ₃ | 三氯一氟丙烷 | | |
| | (HCFC-252) | C ₃ H ₄ F ₂ Cl ₂ | 二氯二氟丙烷 | | |
| | (HCFC-253) | C ₃ H ₄ F ₃ Cl | 一氯三氟丙烷 | | |
| | (HCFC-261) | C ₃ H ₅ FCl ₂ | 二氯一氟丙烷 | | |
| | (HCFC-262) | C ₃ H ₅ F ₂ Cl | 一氯二氟丙烷 | | |
| | (HCFC-271) | C ₃ H ₆ FCl | 一氯一氟丙烷 | | |
| | | | CHBr ₂ | | |
| | | CHF ₂ Br | 一溴二氟甲烷 | | |
| | | CH ₂ FBr | 一溴一氟甲烷 | | |
| | | C ₂ HFBBr ₄ | 四溴一氟乙烷 | | |
| | | C ₂ HF ₂ Br ₃ | 三溴二氟乙烷 | | |
| | | C ₂ HF ₃ Br ₂ | 二溴三氟乙烷 | | |
| | | C ₂ HF ₄ Br | 一溴四氟乙烷 | | |
| | | C ₂ H ₂ FBr ₃ | 三溴一氟乙烷 | | |
| | | C ₂ H ₂ F ₂ Br ₂ | 二溴二氟乙烷 | | |
| | | C ₂ H ₂ F ₃ Br | 一溴三氟乙烷 | | |
| | | C ₂ H ₃ FBr ₂ | 二溴一氟乙烷 | | |
| | | C ₂ H ₃ F ₂ Br | 一溴二氟乙烷 | | |
| | | C ₂ H ₄ FBr | 一溴一氟乙烷 | | |
| | | C ₃ HFBBr ₆ | 六溴一氟丙烷 | | |
| | | C ₃ HF ₂ Br ₅ | 五溴二氟丙烷 | | |
| | | C ₃ HF ₃ Br ₄ | 四溴三氟丙烷 | | |
| | | C ₃ HF ₄ Br ₃ | 三溴四氟丙烷 | | |
| | | C ₃ HF ₅ Br ₂ | 二溴五氟丙烷 | | |
| | | C ₃ HF ₆ Br | 一溴六氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₂ FBr ₅ | 五溴一氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₂ F ₂ Br ₄ | 四溴二氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₂ F ₃ Br ₃ | 三溴三氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₂ F ₄ Br ₂ | 二溴四氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₂ F ₅ Br | 一溴五氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₃ FBr ₄ | 四溴一氟丙烷 | | |

| 类别 | 物 质 | | | 主要用途 | 控制要求 |
|-------------|-----|--|--------|-------------------|------------------------------|
| | 代 码 | 化学式 | 化学名称 | | |
| | | C ₃ H ₃ F ₂ Br ₃ | 三溴二氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₃ F ₃ Br ₂ | 二溴三氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₃ F ₄ Br | 一溴四氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₄ FBr ₃ | 三溴一氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₄ F ₂ Br ₂ | 二溴二氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₄ F ₃ Br | 一溴三氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₅ FBr ₂ | 二溴一氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₅ F ₂ Br | 一溴二氟丙烷 | | |
| | | C ₃ H ₆ FBr | 一溴一氟丙烷 | | |
| 第七类 溴氯甲烷 | | CH ₂ BrCl | 溴氯甲烷 | 小型灭火剂、矿物浮选剂和涂料渗透剂 | 禁止生产和使用。 |
| 第八类 甲基溴 | | CH ₃ Br | 一溴甲烷 | 杀虫剂、土壤熏蒸剂等 | 2015年前实现除特殊用途外所有甲基溴的生产和使用淘汰。 |

6.2 附录 B

6.2.1 适用范围

针对工业用化学产品中ODS监测尚无方法标准的情况，附录B作为资料性附录，为建立方法作业指导书提供参考。

(1) 适用于暂无方法标准的工业用化学产品中ODS样品测定方法建立及测定，包括已知和未知来源样品的ODS测定方法的建立、分析测定、结果表示，以及质量保证与质量控制等要求。

(2) 主要依据HJ 168标准方法建立的基本要求，参考了相关已有标准和正在制定方法标准的经验，同时也参考了当前监测管理的基本要求。

(3) 鉴于《蒙特利尔议定书》已将18种氢氟烃纳入管控，其理化性质与ODS比较相似，可采用同一或相似的分析方法，因此说明“无方法标准的工业用化学产品中氢氟烃监测作业指导书的制定，可参照执行”。

6.2.2 制定依据

所有涉及引用或参考的已有相关样品采集、样品分析、方法确认及作业指导书编制等方面的标准，作为制定依据，包括了“规范性引用”涵盖的全部标准。具体如下：

- 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 6679 固体化工产品采样通则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6681 气体化工产品采样通则

- HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则
- HJ 565 环境保护标准编制出版技术指南
- HJ 630 环境监测质量管理技术导则
- HJ 1057 组合聚醚中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定 顶空/气相色谱-质谱法
- HJ 1058 硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法
- HJ ×××× 工业清洗剂 HCFC-141b、CFC-113、TCA 和 CTC 的测定 气相色谱-质谱法
- HJ ×××× 气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法
- HJ ×××× 液态制冷剂 CFC-11 和 HCFC-123 的测定 顶空/气相色谱-质谱法
- RB/T 041 检验检测机构管理和技术能力评价 生态环境监测要求

6.2.3 作业指导书主要内容

根据分析方法建立的内容，简要描述了编制作业指导书包含的主要内容。

6.2.4 编制要求

6.2.4.1 总体要求

从作业指导书的作用角度，提出“按照完整的监测过程，对监测提出具体的步骤和要求”总原则，指导作业指导书编制工作。

6.2.4.2 适用范围

根据研究方法的适用性，明确监测的对象、目标物名称、方法检出限和测定下限。其中，用浓度为预期方法检出限2~5倍的样品或空白试样加标样品，按照分析方法的全过程进行7次平行测定，按照HJ 168规定计算得出方法检出限。

6.2.4.3 规范性引用文件

明确须列出作业指导书中所引用的全部标准。

6.2.4.4 方法原理

根据建立的方法明确方法原理。根据 ODS 物质组分较多且性质比较相似的特点^[97]，采用气相色谱-质谱法(GC/MS)进行测定属于比较成熟的方法，因此，以 GC/MS 或顶空-GC/MS 方法作为参考示例，其他原理的方法如满足测定要求，也可使用。

6.2.4.5 干扰及消除

工业用化学产品中ODS的监测属于常量监测，干扰相对较少，因此按照无干扰和有干扰方式提出，包括“进行常量监测时，一般干扰较少，可不列干扰及消除内容”和“对存在干扰且需要消除干扰的情况，应明确干扰组分及限量，说明消除干扰的方法”，确保方法符合监测要求。

6.2.4.6 试剂和材料

按照分析方法明确的相关内容，将目标物标准物质、实验用水、常用试剂和载气等作为主要明确的内容。针对分析方法多采用气相色谱-质谱法的现状，提示内标物的选取可参考已发布的 ODS 相关方法标准，如 HJ 1057、HJ 1058、HJ 639-2012、HJ 810-2016、HJ 759-2015、HJ 734-2014、HJ 714-2014、HJ 605-2011、HJ 644-2013、HJ 713-2014、HJ 735-2015、HJ 736-2015 等。

6.2.4.7 仪器和设备

按方法使用主要设备和其他仪器设备两方面内容进行明确。

主要使用设备以气相色谱-质谱方法（GC/MS）为示例进行了表述。

其他仪器设备主要指固、液、气不同状态样品的试样制备所需常用工具及其他辅助设备，并举例说明。

6.2.4.8 样品采集、保存与运输

明确根据实际情况，参照本标准正文5.2~5.4的具体要求编写。

6.2.4.9 试样制备

规定了总的要求“根据样品实际情况，按照标准附录B.4.9.2~B.4.9.4要求，选择和制定制样方式，根据样品可能的浓度范围确定稀释倍数”，统一明确根据样品类型选择制样方法和稀释倍数。

参考已发布标准和研究结果，分固、液、气样品三个方面，按分析试样制备的全过程，明确了要求的内容，包括选择什么样的工具，如何取样、称量等，并提供相关示例，方便标准监测人员的使用。

6.2.4.10 样品分析

按照分析的程序，给出样品分析的主要内容，包括仪器参数、校准曲线绘制、试样与空白测定等，指出分析手段和分析方法的条件优化思路，并以气相色谱-质谱法为例，从色谱柱选取、前处理方式选择、其他分析条件优化等方面提出需优化的条件和参数。

6.2.4.11 结果计算与表示

对结果与计算，直接采用本标准正文“8 结果表示”为依据，明确要求；并以气相色谱-质谱法说明定性、定量方法。

6.2.4.12 质量保证和质量控制

6.2.4.12.1 一般要求

按照现行标准主要的控制指标，以气相色谱-质谱法为例，参考 HJ 1057 及在研的清洗剂、制冷剂的 ODS 方法标准的控制要求，确定了空白试验、校准曲线、平行样、精密度和正确度等指标的要求。由于部分 ODS 工业用化学产品为纯品，不适宜做基体加标，但对于

ODS 含量较低的工业用化学产品，则应增加基体加标要求。

6.2.4.12.2 空白试验

空白实验采用通用的要求，即“每10个样品或每批次样品（≤10个/批）应至少分析一个空白试样。空白试样中目标组分含量不应超过方法检出限”。

6.2.4.12.3 校准

为保证分析方法建立过程的准确可靠，采用通用的要求，标准系列至少需要5个浓度水平（不含零浓度点）；初始校准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≤20%；采用校准曲线法校准时，曲线的相关系数应≥0.995。否则，应查找原因，重新绘制校准曲线。

作为连续分析的质量控制要求，监控曲线十分必要，因此要求：连续分析时，每24 h分析一次标准系列中间浓度点，其测定结果与标准值间的相对误差应≤±20%。否则，须重新绘制校准曲线。

6.2.4.12.4 平行样

为保证分析过程的精密性，采用通用要求，即每10个样品或每批次样品（≤10个/批）应至少测定一个平行样；参考HJ 1057及在研的清洗剂、制冷剂的ODS方法标准的控制要求，平行样测定结果的相对偏差一般应≤20%。

6.2.4.12.5 加标样

对于微量或痕量样品，应进行基体加标实验。为保证分析过程的准确性，采用通用要求，即每10个样品或每批次样品（≤10个/批）应至少测定1个平行样，加标回收率原则上应控制在60%~130%。

6.2.4.13 废物处理

根据实际情况，给出废物处理的规定。

6.2.4.14 注意事项

根据ODS方法标准制定中的问题提出注意事项，主要包括结果表示、分析中避免污染和定性分析避免失误的问题等。

7 标准实施建议

目前，我国发布的工业用化学产品中ODS的方法标准数量有限，尚不能覆盖所有涉ODS行业的ODS监测。本标准的制定可为我国履行《蒙特利尔议定书》执法监测提供技术支撑。随着监测技术的发展，标准制定工作的深入开展，监测方法标准会不断完善；同时随着《蒙特利尔议定书》的履约进程，受控目标物可能会不断扩大。因此，标准发布实施后，建议本标准随监测技术的发展和履约要求变化，适时进行修订。

8 参考文献

- [1] WMO/UNEP Scientific Assessments of Ozone Depletion [DB/OL]. [2020-7-30].<https://www.esrl.noaa.gov/csl/assessments/ozone/>.
- [2] United Nations Environment Programme Ozone Secretariat. Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer Fourteenth edition (2020)[EB/OL]. [2020-10-09]. <https://ozone.unep.org/sites/default/files/Handbooks/MP-Handbook-2020-English.pdf>.
- [3] USEPA. International Actions - The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer [EB/OL]. [2020-10-09]. <https://www.state.gov/key-topics-office-of-environmental-quality-and-transboundary-issues/the-montreal-protocol-on-substances-that-deplete-the-ozone-layer/>.
- [4] 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.
- [5] Francis A. Carey. Encyclopaedia Britannica[DB/OL]. [2020-10-09]. <https://www.britannica.com/science/chlorofluorocarbon>.
- [6] Chehade W, Weber M, Burows J P. Total ozone trends and variability during 1979-2012 from merged data sets of various satellites[J]. Atmospheric Chemistry and Physics. 2014, 14(13):7059-7074.
- [7] Newman PA, Nash E R, Kawa S R, Montzka S A, Schauffler S M. When will the Antarctic ozone hole recover? [J].Geophysical Research Letters. 2006, 33(12): 1-5.
- [8] 汪训昌. 关于《蒙特利尔议定书》减少氢氟烃 (HFCs) 修正案的解读、述评与倡议[J]. 暖通空调, 2017, 47 (5) :72-76.
- [9] 高旭东, 陈如梅. 国外氢氟氯烃和氢氟烃的开发生产规模及动向[J].氯碱工业, 1995, 3:1-4.
- [10] 贾文志,刘聪,刘行,等.温室气体氢氟烃的处理与利用[J]. 化工生产与技术, 2016, 23(4):1-7.
- [11] 李勤华,谈玲华,冒爱琴,等. 氢氟烃洁净气体灭火剂的灭火性能及机理研究进展[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(2):138-143.
- [12] 刘益军,李建新. 氢氟烃——聚氨酯硬泡的“第三代”发泡剂[J]. 化工新型材料, 1998, 26 (12):35-36.
- [13] World Meteorological Organization, United Nations Environment Programme, National Oceanic and Atmospheric Administration, National Aeronautics and Space Administration European Commission, World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 58 Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, [DB/OL]. [2020-10-09]. https://www.esrl.noaa.gov/csl/assessments/ozone/2018/downloads/2018_OzoneAssessment.pdf
- [14] 环境保护部, 发展改革委, 工业和信息化部. 三部门公告发布《中国受控消耗臭氧层物

- 质清单》[EB/OL]. [2020-8-15]. http://www.gov.cn/gzdt/2010-10/19/content_1725435.htm, 2010-09-27.
- [15] 联合国环境规划署. UNEP/OzL.Pro/ExCom/80/37. [R].
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 谭丽, 陈焯, 刘方, 等. 《硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的定性检测便携式顶空/气相色谱-质谱法》(征求意见稿) 编制说明[DB/OL]. [2020-9-09]. http://www.mee.gov.cn/xxgk/xxgk06/201908/t20190808_713778.html.
- [20] 陈焯, 谭丽, 刘方, 等. 《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[DB/OL]. [2020-9-09]. http://www.mee.gov.cn/xxgk/xxgk06/201908/t20190808_713778.html.
- [21] 李革. 制冷剂的替代及相关问题分析[J], 大连水产学院学报. 2004, 19(1): 53-57.
- [22] 许晨怡, 郭智恺, 史婉君, 等. HFOs 制冷剂在制冷空调领域的替代研究综述, 制冷和空调[J]. 制冷与空调, 2019, 19(08):1-13.
- [23] 史婉君, 张建君, 高春利, 等. 浅析我国制冷剂标准的发展[J]. 制冷与空调, 2016, 16(03):83-87.
- [24] 金明元. 碳氢制冷剂项目商业计划书[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [25] 徐建华, 胡建信, 张剑波. 中国 ODS 的排放及其对温室效应的贡献[J]. 中国环境科学 2003, 23(4) 363-366.
- [26] 邹冠星, 苏阳. 第5章制冷剂产品市场分析[J]. 制冷技术, 2018, 38(S1):36-47.
- [27] 王鑫, 李宗帅, 徐强, 等. 当前制冷剂替代品发展态势及我国制冷剂生产现状[J]. 制冷和空调, 2011, 11(01):110-115.
- [28] 秦越. 新型环保制冷剂的研究进展及发展趋势[J]. 化学世界, 2018, 59(01):60-64.
- [29] AHRI-700 标准及附录 1, 2016 版制冷剂产品说明. 空调系统、制热及制冷系统研究院, 2016.
- [30] 唐艳冬, 李德福. ODS 清洗替代技术为清洗行业带来的机遇和挑战[J]. 清洗世界. 2007, 23(9): 32~37.
- [31] 北京大学环境科学与工程学院. 中国清洗行业消耗臭氧层物质整体淘汰计划项目完成报告[R]. 北京: 环境保护部环境保护对外合作中心, 2014.
- [32] 夏志君. 氟氯烷烃类抛射剂[J]. 药学通报, 1983, 18(8):13-14.
- [33] 蒯元坤, 吴祥忠, 白桦. 气雾剂概述[J]. 浙江化工, 1991, 22(1):58-62.
- [34] 徐臣松, 陈炳耀, 姚荣茂, 洗丽屏. 浅析气雾剂抛射剂氟利昂替代品研究进展[J]. 科技经济导刊, 2020, 28(08):96-97.

- [35] 国家食品药品监督管理局.《关于印发已上市吸入气雾剂变更抛射剂研究技术要求的通知》(国食药监注[2011]185号)[S].
- [36] 国家食品药品监督管理局、中华人民共和国环境保护部.公告2013年第9号《关于禁止使用全氯氟烃类物质生产药用非吸入气雾剂的公告》.[EB/OL].[2020-11-15].<https://www.nmpa.gov.cn/yaopin/ypggtg/ypqgtg/20130426120001184.html>.
- [37] 朱渝生.哈龙替代技术应用研究[D].重庆:重庆大学,2005.
- [38] 唐文倩,张杰,周杰,等.新一代“绿色”灭火剂标准化趋势探讨.中国标准化·新材料标准领航增刊[J].2019,96-99.
- [39] 叶贵标,李维喜,汪泳三,潘灿平.气相色谱-电子捕获检测法分析烟丝产品中膨化剂氟利昂的残留量[J].色谱,2006,24(1):107.
- [40] 360百科[DB/OL][2020-09-24].<https://baike.so.com/doc/871700-921591.html>.
- [41] 高兴,何旭,张新刚.镍催化下一溴二氟甲烷对(杂)芳基溴代物的二氟甲基化反应[J].有机化学,2019,039(001):215-222.
- [42] 白占旗,丁元胜,黄瑛.氟溴甲烷的制备及应用[J].浙江化工,2005,36(009):30-31.
- [43] Chemical book[DB/OL][2020-09-24]:<https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7402908.htm>.
- [44] 生态环境部.组合聚醚中HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的测定 顶空/气相色谱-质谱法: HJ 1057-2019.[S].北京:中国环境出版集团,2019.
- [45]生态环境部.硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中CFC-12、HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法: HJ 1058-2019[S].北京:中国环境出版集团,2019.
- [46] ASTM D7132-2014.挤塑聚苯乙烯泡沫塑料中残留发泡剂的标准测定方法[S].
- [47] 工业和信息化部.硬质聚氨酯泡沫塑料中残留发泡剂的测定: QB/T 5114-2017[S].
- [48] 国家质量监督检验检疫总局.工业用1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b): GB/T 18827-2002[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [49] 国家质量监督检验检疫总局;中国国家标准化管理委员会.工业用氯代甲烷类产品纯度的测定 气相色谱法: GB/T 21541-2008[S].
- [50] 国家质量监督检验检疫总局;中国国家标准化管理委员会.工业用四氯化碳: GB/T 4119-2008[S].
- [51] 国家质量监督检验检疫总局;中国国家标准化管理委员会.涂料中氯代烃的测定 气相色谱法: GB/T 23992-2009[S].
- [52] 国家质量监督检验检疫总局;中国国家标准化管理委员会.涂改类文具中氯代烃的测定 气相色谱法: GB/T 32613-2016[S].
- [53] 国家质量监督检验检疫总局;中国国家标准化管理委员会.化妆品中限用物质二氯甲烷和1,1,1-三氯乙烷的测定 顶空气相色谱法: GB/T 35953-2018[S].
- [54] 国家质量监督检验检疫总局.气体化工产品采样通则: GB/T 6681-2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [55] 国家质量监督检验检疫总局.液体化工产品采样通则: GB/T 6680-2003[S].北京:中国标准

- 出版社, 2003.
- [56] 国家质量监督检验检疫总局. 固体化工产品采样通则: GB/T 6679-2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [57] 国家质量监督检验检疫总局. 工业用化学产品采样安全通则: GB/T 3723-1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [58] 国家质量监督检验检疫总局. 化工产品采样总则: GB/T 6678-2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [59] 国家市场监督管理总局; 中国国家标准化管理委员会. 混合制冷剂采样通则: GB/T 37994-2019[S].
- [60] 国家质量监督检验检疫总局. 进出口制冷剂检验取样方法: SN/T 2537-2010.[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [61] 浙江兰溪巨化氟化学有限公司. 工业用三氟甲烷: Q/LFH 006 -2019[S].
- [62] 中华人民共和国工业和信息化部. 工业用五氟乙烷: HG/T 4633-2014[S].
- [63] 中华人民共和国工业和信息化部. 工业用二氟甲烷: HG/T 4634-2014[S].
- [64] 中华人民共和国工业和信息化部. 工业用1,1,1-三氟乙烷: HG/T 4794-2014[S].
- [65] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会. 工业用1,1,1,2-四氟乙烷: GB/T 18826-2016[S].
- [66] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会. 工业用二氟一氯甲烷: GB/T 7373-2006[S].
- [67] 中华人民共和国化学工业部. 工业用二氟二氯甲烷: GB/T 7372-1987[S].
- [68] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会. 工业用1,1,1-二氟乙烷: GB/T 19602-2004[S].
- [69] 中华人民共和国工业和信息化部. 工业用1,1-二氟-1-氯乙烷: HG/T 4795-2014[S].
- [70] 巨化集团公司. 副产2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷: Q/JHGS 279-2016[S].
- [71] 浙江蓝天环保科技股份有限公司. 四氟一氯乙烷: Q_ZLGS 04-2019[S].
- [72] 山东华安新材料有限公司. 工业用四氟一氯乙烷: Q/0306SHA013-2019[S].
- [73] 中华人民共和国化学工业部. 工业用一氟三氯甲烷: GB/T 7371-1987[S].
- [74] 国家市场监督管理总局; 中国国家标准化管理委员会. 汽车空调用1,1,1,2-四氟乙烷(气雾罐型): GB/T 36765-2018 [S].
- [75] 中华人民共和国工业和信息化部. 混合制冷剂R404系列: HG/T 5161-2017[S].
- [76] 国家市场监督管理总局; 中国国家标准化管理委员会. 混合制冷剂R407系列: GB/T 38100-2019 [S].
- [77] 中华人民共和国工业和信息化部. 混合制冷剂R410系列: HG/T 5162-2017[S].
- [78] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂YH12: Q/ZYH001-2019[S].
- [79] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R404A: Q/ZYH005-2019[S].
- [80] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R406A: Q/ZYH006-2019[S].
- [81] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R407C: Q/ZYH007-2019[S].
- [82] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R408A: Q/ZYH008-2019[S].

- [83] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R409A: Q/ZYH009-2019[S].
- [84] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R415B: Q/ZYH010-2019[S].
- [85] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R417A: Q/ZYH011-2019[S].
- [86] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R507: Q/ZYH012-2019[S].
- [87] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂R410A: Q/ZYH013-2019[S].
- [88] 浙江永和制冷股份有限公司. 工业用混合制冷剂YH222A: Q/ZYH014-2019[S].
- [89] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会. 工业用氟代甲烷类纯度的测定 气相色谱法: GB/T 7375-2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 11.
- [90] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 工业用1,1-二氯-1-氟乙烷: GB/T 18827-2002[S].
- [91] 国家环境保护总局.关于印发《中国逐步淘汰消耗臭氧层物质国家方案(修订稿)》的通知(环发[1999]260号)[EB/OL]. [2020-08-30]. http://falv.17huanbao.com/Environmental_laws/Laws_20.html.
- [92] 中华人民共和国国务院. 消耗臭氧层物质管理条例(中华人民共和国国务院令 第573号)[EB/OL] [2020-9-15]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/xzfg/201811/t20181129_676347.shtml.
- [93] 国家环境保护总局.关于发布《消耗臭氧层物质(ODS)替代品推荐目录(第一批)》的公告(环函(2004)309号)[EB/OL]. [2020-9-15]. http://www.mee.gov.cn/gkml/zj/jh/200910/t20091022_173467.htm.
- [94] 国家环境保护总局.关于发布《消耗臭氧层物质(ODS)替代品推荐目录(修订)》的公告(环函(2007)185号)[EB/OL]. [2020-9-15] http://www.mee.gov.cn/gkml/zj/jh/200910/t20091022_173699.htm.
- [95] 环境保护部.环境监测 分析方法标准制订技术导则: HJ 168-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [96] 环境保护部.环境监测质量管理技术导则: HJ 630-2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [97] Handbook of Chemistry and Physics[M]. 95th Edition. CRC Press. 2015.
- [98] 环境保护部. 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法: HJ 639-2012. [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [99] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样-气相色谱-质谱法: HJ 759-2015 [S].北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [100] 环境保护部. 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附 / 气相色谱-质谱法: HJ 734-2014 [S].北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [101] 环境保护部. 固体废物 挥发性卤代烃的测定 顶空-气相色谱-质谱法: HJ 714-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [102] 环境保护部. 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱-质谱法: HJ 605-2011[S].北京: 中国环境科学出版社, 2011.

- [103] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附气相色谱-质谱法: HJ 644-2013 [S].北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [104] 环境保护部. 固体废物 挥发性卤代烃的测定 吹扫捕集-气相色谱-质谱法: HJ 713-2014 [S].北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [105] 环境保护部.土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定 吹扫捕集-气相色谱-质谱法: HJ 735-2015 [S].北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [106] 环境保护部. 土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱-质谱法: HJ 736-2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [107] 环境保护部.水质 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱-质谱法: HJ 810-2016[S].北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [108] 国家市场监督管理总局.《检验检测机构资质认定管理办法》(总局令第163号)。[EB/OL]. [2020-10-15]http://www.cnca.gov.cn/zw/bmgz/202006/t20200618_58612.shtml.
- [109] 中国国家认证认可监督管理委员会. 检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求 (RB/T 214-2017) [EB/OL]. [2020-10-15]. <https://wenku.baidu.com/view/cc16e9537e192279168884868762caaedd33bac9.html>.
- [110] 市场监管总局、生态环境部. 关于印发《检验检测机构资质认定生态环境监测机构评审补充要求》的通知(国市监检测〔2018〕245号) [EB/OL]. [2020-10-15]. http://www.gov.cn/xinwen/2018-12/14/content_5348864.htm.
- [111] 国家认证认可监督管理委员会. 检验检测机构管理和技术能力评价 生态环境监测要求: RB/T 041-2020[S].北京: 中国标准出版社, 2020.