

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

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
Qualitative detection of CFC-12, HCFC-22, CFC-11 and HCFC-141b
ozone-depleting substances in rigid polyurethane foam and polyether
combinations—Portable headspace/gas chromatography-mass spectrometry
(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 试剂和材料.....	1
4 仪器和设备.....	2
5 样品.....	2
6 分析步骤.....	3
7 结果表示.....	4
8 质量保证和质量控制.....	4
9 废物处理.....	5
10 注意事项.....	5
附录 A（资料性附录） 目标化合物的定量离子、辅助离子	6
附录 B（资料性附录） 目标化合物的总离子流色谱图	7
附录 C（资料性附录） 采样勺示意图	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，规范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方法，制定本标准。

本标准规定了测定硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中CFC-12、HCFC-22、CFC-11和HCFC-141b现场定性分析的便携式顶空/气相色谱-质谱法。

本标准的附录A、附录B和附录C均为资料性附录。

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。

本标准验证单位：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、天津市生态环境监测中心和重庆市生态环境监测中心。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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

警告：实验中使用的标准品为易挥发的有毒化学品，操作时应按照要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了快速定性检测硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中二氟二氯甲烷（CFC-12）、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便携式顶空/气相色谱-质谱法。

本标准适用于硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的现场快速定性检测。

当以硬质聚氨酯泡沫为检测对象时，在本标准规定的条件下，样品在顶空瓶中挥发出来的 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的方法检出限分别为 2 μg、2 μg、2 μg 和 0.6 μg。

当以组合聚醚为检测对象时，在本标准规定的条件下，样品在顶空瓶中挥发出来的 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的方法检出限分别为 3 μg、2 μg、2 μg 和 0.9 μg。

2 方法原理

使用便携式顶空/气相色谱-质谱仪现场快速分析，在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中的目标化合物向液（固）上空间挥发，产生蒸汽压，在气液（固）两相达到热力学动态平衡，气相中的目标化合物经过高纯载气吹扫并吸附于便携式气相色谱-质谱仪的内置定量环中，再将定量环内的目标化合物以高纯载气反吹进入气相色谱分离后，用质谱仪进行检测，通过与标准物质保留时间和质谱图相比较进行定性。

3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

3.1 空白试剂水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

使用前需经过空白检验，确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现或目标化合物浓度低于方法检出限。

3.2 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

使用前需通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

3.3 二氟二氯甲烷（CFC-12）标准溶液： ρ （CCl₂F₂）=200 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 ρ （CCl₂F₂）=200 mg/L。

3.4 二氟一氯甲烷（HCFC-22）标准溶液： ρ （CHClF₂）=200 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 $\rho(\text{CHClF}_2) = 200 \text{ mg/L}$ 。

3.5 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 $\rho(\text{CCl}_3\text{F}) = 200 \text{ mg/L}$ 。

3.6 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 $\rho(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}) = 200 \text{ mg/L}$ 。

3.7 载气: 氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4 仪器和设备

4.1 便携式气相色谱-质谱仪: 具定量环进样功能。气相部分具有程序升温功能, 质谱部分具有 70 eV 的电子轰击 (EI) 电离源, 具 NIST 质谱图库、全扫描 (SCAN)、手动/自动调谐、数据采集及谱库检索等功能。

4.2 顶空进样器: 能直接连接到色谱部分, 可将样品通过载气吹扫至便携式气相色谱-质谱仪的主机内。

4.3 毛细管色谱柱: $30\text{m} \times 0.32\text{mm}$, $1.0\mu\text{m}$ 膜厚 (100% 聚乙二醇), 或 $10\text{m} \times 0.1\text{mm}$, $0.2\mu\text{m}$ 膜厚 (100% 聚乙二醇), 也可使用其他等效毛细管色谱柱。

4.4 移液枪: 20 μl 、5 ml 或 10 ml。

4.5 美工刀。

4.6 药匙: 金属材质。

4.7 样品瓶: 40 ml 棕色玻璃瓶, 具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖或一次性压盖, 或与顶空进样器 (4.2) 配套的玻璃瓶。

4.8 采样勺: 长手柄, 金属材质。

4.9 一般实验室常用仪器和设备。

5 样品

5.1 样品采集和保存

硬质聚氨酯泡沫: 在同一类别组合聚醚生产的泡沫产品或同一批次的泡沫产品中, 至少随机采集 3 个样品。采集样品时, 用美工刀 (4.5) 在硬质聚氨酯泡沫的任意部位截取长、宽、高均不小于 10 cm 的立方体, 若不能在现场完成样品的检测, 则需用铝箔纸密封带回实验室, 并于 4°C 以下冷藏保存, 10 d 内检测完毕。

组合聚醚: 在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。采集样品时, 用采样勺 (4.8) 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壁缓慢导入样品瓶 (4.7) 中, 直至样品瓶充满。样品采集后应尽快分析, 若不能在现场完成样品的检测, 则应带回实验室, 并于 4°C 以下冷藏保存, 10 d 内检测完毕。

5.2 试样的制备

5.2.1 低含量样品

硬质聚氨酯泡沫：使用美工刀（4.5）裁取体积约为 1 cm^3 （长、宽、高均为 1 cm 左右）的立方体并尽快放入样品瓶（4.7）中，立方体的 6 面均须为新的切口，保证 6 个平面在切开前没有与环境空气接触。取样时应尽量避免或减少样品在空气中暴露。

组合聚醚：向样品瓶（4.7）内加入 10 ml 空白试剂水，再用药匙（4.6）盛取约 10 mg 左右（约绿豆大小）组合聚醚样品于样品瓶内，迅速密封样品瓶，振荡混匀后立即分析，取样时应尽量避免或减少样品在空气中暴露。

样品采集后，现场尽快进行检测。

5.2.2 高含量样品

样品按照 5.2.1 方式制备，经质谱检测目标化合物出现平头峰时，该目标化合物检测结果需减少样品量或对样品稀释后重新测定再出具，样品制备方式如下：

硬质聚氨酯泡沫：用美工刀（4.5）裁取约 0.1 cm^3 的样品（长、宽、高均为 0.5 cm 左右），按照 5.2.1 的方式进行样品处理，并尽快检测。

组合聚醚样品：向 40 ml 样品瓶（4.7）内加入 10 ml 甲醇（3.2），用药匙（4.6）盛取约 50 mg 左右样品至样品瓶（4.7），盖上密封盖充分混匀，取 $5\text{ }\mu\text{l}$ 上述稀释后的甲醇溶液，于盛有 10 ml 空白试剂水的样品瓶中，尽快检测。

5.3 空白试样

检测硬质聚氨酯泡沫样品时：用环境空气代替样品，作为空白试样。

检测组合聚醚样品时：用 10 ml 空白试剂水（3.1）代替样品，作为空白试样。

6 分析步骤

6.1 仪器参考条件

不同型号的便携式顶空/气相色谱-质谱仪的最佳工作条件不同，可按照仪器使用说明书进行操作。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见附录 B 中的图 B.1。

6.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度 50°C ；加热平衡时间 10 min ；取样针温度 60°C ；传输线温度 60°C ，定量环体积为 $200\text{ }\mu\text{l}$ 或 $400\text{ }\mu\text{l}$ 。

6.1.2 气相色谱参考条件

程序升温： 50°C 保持 3 min ，以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 180°C ，保持 3 min 。其余参数按照仪器使用说明书进行设定。

6.1.3 质谱参考条件

扫描范围：41~300 amu。离子化能量：70 eV。扫描方式：全扫描（SCAN）。其余参数按照仪器使用说明书进行设定。

6.2 校准

6.2.1 仪器性能检查

开机启动之后，首先对 GC/MS 系统进行仪器性能检查，根据仪器说明书运行相应检查。为保证检测结果的准确性，开机启动后或连续运行 12 h 后，应进行质谱功能调谐，须达到仪器使用要求。

6.2.2 目标化合物定性条件的建立

将标准溶液（3.3~3.6）用空白试剂水（3.1）稀释，配制成目标化合物质量浓度分别为 200 µg/L 的标准溶液。按照仪器参考条件（6.1）进行分析，得出每个目标化合物的保留时间和标准质谱图。

6.3 样品测定

将制备后的样品（5.2）按照仪器条件（6.1）进行测定。

注：当分析一个高含量样品后，应分析一个或多个空白样品检查交叉污染。

6.4 空白试验

按照与样品测定（6.3）相同的仪器条件进行空白试样（5.3）的测定。

7 结果表示

7.1 定性分析

以样品中目标物的保留时间（RT）、辅助离子和目标离子丰度比与标准样品比较来定性。

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±3 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标组分的保留时间应在其范围内。

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的相对丰度偏差要在±30% 以内。

7.2 结果表示

结果以“检出”或“未检出”表示。

8 质量保证和质量控制

8.1 每批样品分析之前或每 24 h 内，需进行仪器性能检查，质谱调谐达到仪器使用要求。

8.2 样品测定前，须分析一个空白试样（5.3），空白试样中不得检出目标化合物。否则应

对仪器管线进行烘烤，直至空白试样中检不出目标化合物为止。

8.3 每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）应分析一个平行样，必要时可对每类样品分析一个平行样，定性检测结果应一致。

9 废物处理

实验中产生的废液和废物应集中收集，统一保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

10 注意事项

10.1 为防止通过采样工具污染，采样工具在使用前要用空白试剂水（3.1）充分洗净。在采集其他样品时，要注意更换采样工具和清洗采样工具，以防止交叉污染。

10.2 在分析过程中必要的器具、材料、药品等事先分析确认其是否含有对分析测定有干扰目标物测定的物质。器具、材料可采用空白试剂水（3.1）清洗，尽可能除去干扰物质。

10.3 当仪器分析一个高含量样品后，应在空白样品确认不存在污染时，方可进行下一个样品的测定。

附录 A

(资料性附录)

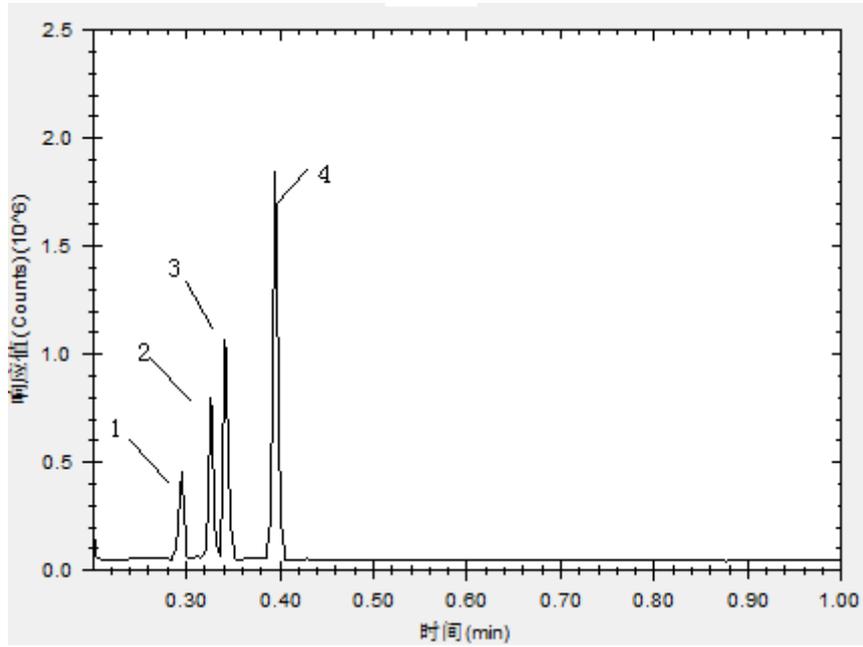
目标化合物的定量离子、辅助离子

表 A.1 按出峰顺序给出了目标化合物和内标物的中英文名称、定量内标、定量离子和辅助离子。

表 A.1 目标化合物的定量离子、辅助离子

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	目标离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)
1	二氯二氟甲烷 (CFC-12)	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	目标化合物	85	87, 50, 101
2	二氟一氯甲烷 (HCFC 22)	Difluorochloromethane	75-45-6	目标化合物	51	67, 69, 50
3	一氟三氯甲烷 CFC-11	Trichloromonofluoromethane	75-69-4	目标化合物	101	103, 105, 66
4	一氟二氯乙烷 (HCFC 141b)	1,1-Dichloro-1-fluoroethane	1717-00-6	目标化合物	81	83, 61, 101

附录 B
(资料性附录)
目标化合物的总离子流色谱图



1-二氯二氟甲烷 (CFC-12); 2-二氟一氯甲烷 (HCFC-22); 3-三氯氟甲烷 CFC-11;
4-一氟二氯乙烷 (HCFC-141b)

图 B. 1 50 μ g 目标化合物的总离子流色谱图

附录 C
(资料性附录)
采样勺示意图

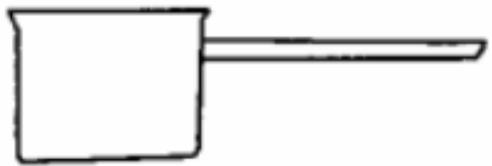


图 C.1 采样勺示意图