

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1058-2019

---

## 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

**Determination of ozone-depleting substances including CFC-12, HCFC-22,  
CFC-11 and HCFC-141b in rigid polyurethane foam and pre-blended  
polyether polyols—Portable headspace/gas chromatography-mass  
spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-31 发布

2019-10-31 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 术语和定义.....	1
4 试剂和材料.....	2
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果表示.....	4
9 质量保证和质量控制.....	5
10 废物处理.....	5
11 注意事项.....	5
附录 A（资料性附录） 目标化合物的目标离子、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

## 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方法，制定本标准。

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

本标准的附录A和附录B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、山东省生态环境监测中心、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2019年10月31日批准。

本标准自2019年10月31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测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法

警告：本方法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

本标准规定了测定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，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，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

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，产生一定的蒸汽压并达到气液（固）两相动态平衡。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。

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**硬质聚氨酯泡沫** rigid polyurethane foam

简称聚氨酯硬泡，是以异氰酸酯和聚醚为主要原料，在发泡剂、催化剂、阻燃剂等多种助剂的作用下，通过专用设备混合，经高压喷涂现场发泡而成的高分子聚合物。

### 3.2

**组合聚醚** pre-blended polyether polyols

混合物，由单体聚醚、发泡剂、交联剂、催化剂、匀泡剂等多种组分混合而成。生产硬质聚氨酯泡沫的双组分原料之一，俗称白料。

### 3.3

#### 消耗臭氧层物质 ozone-depleting substances

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。

## 4 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。

- 4.1 二氟二氯甲烷（CFC-12）标准溶液：市售有证标准溶液，溶剂为甲醇。
- 4.2 二氟一氯甲烷（HCFC-22）标准溶液：市售有证标准溶液，溶剂为甲醇。
- 4.3 一氟三氯甲烷（CFC-11）标准溶液：市售有证标准溶液，溶剂为甲醇。
- 4.4 一氟二氯乙烷（HCFC-141b）标准溶液：市售有证标准溶液，溶剂为甲醇。
- 4.5 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

## 5 仪器和设备

- 5.1 便携式气相色谱-质谱仪：具定量环进样功能。色谱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，配 NIST 质谱图库，具有全扫描（SCAN）、手动/自动调谐、数据采集及谱库检索等功能。
- 5.2 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。
- 5.3 毛细管色谱柱：30 m $\times$ 0.32 mm，1.0  $\mu$ m 膜厚（100%聚乙二醇），或 10 m $\times$ 0.1 mm，0.2  $\mu$ m 膜厚（100%聚乙二醇），也可使用其他等效毛细管色谱柱。
- 5.4 移液枪：20  $\mu$ l、5 ml 或 10 ml。
- 5.5 美工刀：金属材质。
- 5.6 药匙：金属材质。
- 5.7 样品瓶：40 ml 棕色螺口玻璃瓶，具聚四氟乙烯内衬的硅橡胶垫，或与顶空进样器（5.2）配套的玻璃瓶。
- 5.8 采样勺：长手柄，金属材质。
- 5.9 一般实验室常用仪器和设备。

## 6 样品

### 6.1 样品采集和保存

硬质聚氨酯泡沫：每一批号的泡沫产品，随机抽取 3 个包装单位进行样品采集；当包装单位少于 10 个时，可酌情抽取 1~2 个包装单位进行样品采集。每个包装单位采集 2 份样品，1 份用于分析，1 份用于留样保存。采集样品时，用美工刀（5.5）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，则应在常温避光密封条件下运输和保存，10 d 内检测完毕。

注：若现场采集不到长、宽、高均不小于 10 cm 的硬质聚氨酯泡沫，可根据实际情况调整样品量，样品体积至少满足 6.2 试样制备的要求。

组合聚醚：每一批号的组合聚醚，随机抽取 3 个包装单位进行样品采集；当包装单位少于 10 个时，可酌情抽取 1~2 个包装单位进行样品采集。每个包装单位采集 2 份样品，1 份用于分析，1 份用于留样保存。采集样品时，用采样勺（5.8）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（5.7）中，直至充满不留空间。取样时应尽量避免或减少样品在空气中暴露。样品采集后应尽快分析，若不能在现场完成样品的检测，则应在常温避光密封条件下运输和保存，10 d 内检测完毕。

## 6.2 试样的制备

硬质聚氨酯泡沫试样：使用美工刀（5.5）截取体积约为  $1\text{ cm}^3$ （长、宽、高均为 1 cm 左右）的立方体并尽快放入样品瓶（5.7）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。

组合聚醚试样：向样品瓶（5.7）内加入 10 ml 实验用水，再用药匙（5.6）盛取约 10mg 左右（约绿豆大小）组合聚醚样品于样品瓶（5.7）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。

注：试样经质谱检测，若目标化合物出现平头峰，影响相邻目标化合物的定性判断时，需减少样品量或对样品稀释后重新测定。

## 6.3 空白试样

检测硬质聚氨酯泡沫试样时：用环境空气代替样品，作为空白试样。

检测组合聚醚试样时：用实验用水代替样品，作为空白试样。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器参考条件

#### 7.1.1 顶空进样参考条件

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

#### 7.1.2 气相色谱参考条件

程序升温：50℃保持 3 min，以 25℃/min 的速率升至 180℃，保持 3 min；其余参数按照仪器使用说明书进行设定。

### 7.1.3 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。

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。

## 7.2 校准

### 7.2.1 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。

### 7.2.2 目标化合物定性条件的建立

将标准溶液（4.1~4.4）用实验用水稀释，配制成目标化合物质量浓度均为 200 µg/L 的标准溶液。按照仪器参考条件（7.1）进行分析，得出每个目标化合物的保留时间和标准质谱图。

## 7.3 试样测定

将制备后的试样（6.2）按照仪器条件（7.1）进行测定。

注：当分析一个高含量试样后，应分析一个或多个空白试样检查交叉污染。如发生交叉污染，须采取烘烤仪器管线等相应措施，确认不存在污染后再继续进行测试。

## 7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的仪器条件进行空白试样（6.3）的测定。

## 8 结果表示

### 8.1 定性分析

以样品中目标化合物的保留时间（RT）、辅助离子和目标离子丰度比与标准样品比较来定性。目标化合物的目标离子和辅助离子详见附录 A。

应现场分析校准溶液得到目标化合物的保留时间，样品中目标化合物的保留时间与校准溶液的保留时间偏差不应大于 10 s。

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。如果实际样品存在明显背景干扰，比较时应扣除背景影响。

### 8.2 结果表示

结果以“检出”或“未检出”表示。

## 9 质量保证和质量控制

- 9.1 每个样品测定前，须分析一个空白试样（6.3），空白试样中不得检出目标化合物。
- 9.2 每 10 个样品或每批次样品（≤10 个/批）应分析一个平行样，平行样定性检测结果应一致。

## 10 废物处理

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

## 11 注意事项

采样工具在使用前需充分洗净。在采集不同包装单位样品时，要注意清洗或更换采样工具。

附录 A

(资料性附录)

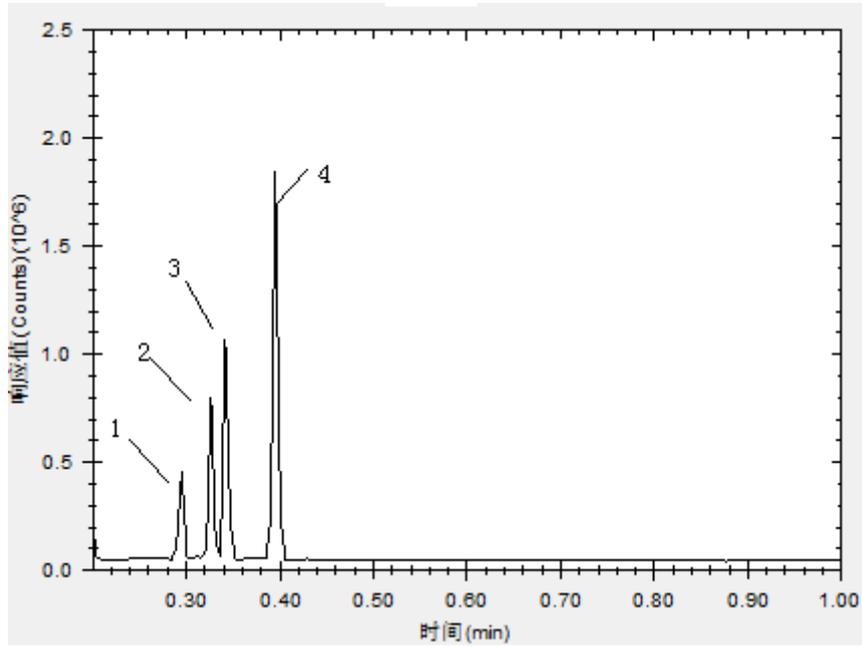
目标化合物的目标离子、辅助离子

表 A 按出峰顺序给出了目标化合物的中英文名称、目标离子和辅助离子。

表 A 目标化合物的目标离子、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	二氟二氯甲烷 (CFC-12)	Difluorodichloromethane	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



1-二氟二氯甲烷 (CFC-12); 2-二氟一氯甲烷 (HCFC-22); 3-一氟三氯甲烷 (CFC-11);  
4-一氟二氯乙烷 (HCFC-141b)

图 B 50 μg 目标化合物的总离子流色谱图