

附件 5

《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

《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》编制组

二〇一九年八月

项目名称：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

项目统一编号：

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：谭丽 陈焯 刘方 袁懋 刘进斌 金小伟 李明珠 曹
方方

标准所技术管理负责人：雷晶

生态环境监测司项目负责人：陆泗进

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 被测对象的环境危害.....	2
2.2 我国 ODS 的淘汰和消费情况.....	3
2.3 聚氨酯泡沫塑料.....	4
2.4 相关环保标准和环保工作的需要.....	5
3 国内外相关分析方法研究.....	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	5
3.2 国内相关分析方法研究.....	6
3.3 与本标准的关系.....	7
3.4 国内外便携式气相色谱-质谱仪情况.....	7
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	7
4.1 标准制订的基本原则.....	7
4.2 标准制订的技术路线.....	8
5 方法研究报告.....	9
5.1 方法研究目标.....	9
5.2 方法原理.....	9
5.3 试剂和材料.....	9
5.4 仪器和设备.....	10
5.5 样品.....	10
5.6 分析步骤.....	12
5.7 方法适用性研究.....	17
5.8 定性检出限的测定.....	18
5.9 结果表示.....	20
5.10 质量保证和质量控制.....	20
6 方法验证.....	20
6.1 验证方案.....	20
6.2 验证过程.....	22
7 标准实施建议.....	22
8 参考文献.....	23
附一：方法验证报告.....	25

《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 便携式顶空/气相色谱-质谱法》 (征求意见稿) 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

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），下达了由中国环境监测总站（以下简称“总站”）牵头制定工业产品中消耗臭氧层物质（ODS）快速监测方法的标准项目计划。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组，查询资料，制定技术路线

总站接到制定工业产品中 ODS 快速监测方法的标准制修订工作任务后，立即成立了标准编制组，由具有丰富现场监测经验和便携式气相色谱质谱分析经验，多年从事环境监测分析工作的同志组成。

2019 年 3 月，总站组织召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料，结合资料调研情况、工业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，确定采用便携式顶空/气相色谱-质谱法测定硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中消耗臭氧层物质的相关技术指标及路线。

1.2.2 研究建立标准方法，进行标准方法论证及验证工作

2019 年 3 月至 6 月，标准编制组按照技术路线和标准制定要求，开展研究并完善方法相关内容，初步完成了标准方法文本，并准备开展方法验证工作。2019 年 5 月至 6 月，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168）的要求，组织有资质的 6 家实验室进行实验方法的验证，随后进行各类试验数据的汇总和整理分析等工作，并完成《污染源 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 便携式顶空/气相色谱-质谱法》方法验证报告的编写。

1.2.3 编制标准征求意见稿和编制说明

2019 年 6 月至 7 月，汇总统计验证数据，编写《污染源 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 便携式顶空/气相色谱-质谱法》的征求意见稿及编制说明。

2019 年 7 月 8 日，生态环境部生态环境监测司组织在北京召开了征求意见稿技术审查会，审查会专家组通过质询、讨论，认为本标准主编单位提供的材料齐全、内容翔实完整、格式规范；制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 的定性检测需求，可公开征求意见。同时提出修改意见和建议，主要有：①标准名称变更为《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》；②增加样品采集和保存的方法；③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，编制组根据与会专家的修改意见对本标准进行了修改和完善，待公开征求意见。

2 标准制订的必要性

2.1 被测对象的环境危害

2.1.1 目标物的基本性质

20 世纪 30 年代后，人工合成出多种卤代烷。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、灭火器材、泡沫塑料等行业，卤代烷被大量使用。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）。

《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》（以下简称“蒙特利尔议定书”）规定的 ODS 一共分为六大类，即全氯氟烃（CFCs），哈龙（Halon），四氯化碳（CTC），甲基溴（MBr），甲基氯仿（TCA）和含氢氯氟烃（HCFCs）。《基加利修正案》规定氢氟烃（HFCs）也纳入《蒙特利尔议定书》管控。

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氯氟烷的总称，又称氯氟化碳。其性质稳定、寿命长、不可燃、无毒性、极易挥发性^[1,2]，主要用于制冷剂、气雾剂、发泡剂和清洗剂。

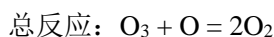
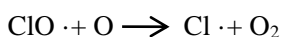
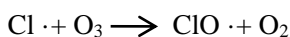
HCFCs 同为氯、氟取代烷，但分子里仍含氢原子，因此又被称作含氢氯氟烃。由于 HCFCs 含氢原子，对臭氧层的破坏能力低于 CFCs，是 CFCs 的一种过渡性替代品，但长期和大量使用仍对臭氧层危害很大。

2.1.2 ODS物质的来源

ODS 物质用途广泛，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的，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物质的环境危害

在对流层的氟利昂分子很稳定，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% 以上消耗臭氧层物质（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。

2.2 我国 ODS 的淘汰和消费情况

《蒙特利尔议定书》中规定的需淘汰的 ODS 物质中，在我国生产和消费的 ODS 包括六类 96 种^[4]，这六类物质是 CFCs、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、1,1,1-三氯乙烷（TCA）、HCFCs 和甲基溴（MBr）。生产和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（CTC）、1,1,1-三氯乙烷（TCA）和甲基溴（MBr）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。

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	2015	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^[5]。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）和一氟二氯乙烷（HCFC-142b）为主，这三种物质占全国消费量的 99.9%（ODP 吨）。就工业产品而言，聚氨酯泡沫塑料（PUF）制造仍是当前氢氯氟烃消耗量最多的行业。因此，本标准主要针对聚氨酯泡沫生产中可能涉及的禁用或受控的氯氟烃、氢氯氟烃类 ODS 物质的测定开展研究。

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。

2.3 聚氨酯泡沫塑料

2.3.1 简单介绍

聚氨酯是聚氨基甲酸酯的简称,是由多元醇和多异氰酸酯反应制得的一类主链上带有重复—NHCOO—基团的聚合物的总称。聚氨酯制品种类主要包括:泡沫塑料(软泡、硬泡、半硬泡)、弹性体(CPU、TPU、防水铺装材料)、纤维(氨纶)、革鞋树脂(合成革浆料、鞋底原液)、涂料、密封剂和胶粘剂等,其中泡沫塑料占比最大。软泡中以家具、床垫、汽车、地毯为主,硬泡以建筑保温和工业绝热市场为主^[6]。

聚氨酯制品中最重要的是聚氨酯泡沫,它具有优良的物理力学性能、声学性能、电学性能和耐化学性能,可直接从单体原料一次加工成聚合物制品,而且可通过改变原料化学结构、规格、品种等调节配方组合,制出各种性能和用途的终端制品,因此应用十分广泛^[6]。

在亚太、中美和南美,聚氨酯硬泡用作保温材料正越来越多地被接受,2014 年全球聚氨酯泡沫塑料产销量约 1150 万 t,其中软泡 580 万 t,硬泡 570 万 t,消费主要集中在西欧、美国和中国,占总消费量的 63%,其中西欧占 18%,美国占 15%,中国占 30%^[6]。本标准以硬质聚氨酯泡沫行业为主要研究对象,针对该行业生产中可能涉及的 ODS 管控物质的测定开展方法研究。

2.3.2 硬质聚氨酯泡沫

2.3.2.1 生产原料

聚氨酯发泡体系的主要成分为异氰酸酯、多元醇和各种助剂,包括表面活性剂、催化剂、阻燃剂等助剂。

我国异氰酸酯主要成分为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)为主,不涉及 ODS 物质。

多元醇主要有聚醚多元醇和聚酯多元醇,其中前者产量较大,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。

2.3.2.2 组合聚醚

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,与 ODS 相关的是组合聚醚中的发泡剂成分。

根据发泡原理的不同,发泡剂可分为化学发泡剂和物理发泡剂两大类。

(1) 化学发泡剂

化学发泡剂的发泡原理是异氰酸根与发泡剂分子上的羟基、氨基等基团发生反应,产生的小分子气体被封存于固化后的体系中,形成泡孔。化学发泡剂中最普通的是水,因其污染小、成本低、工艺简便、发泡效果好而得到了广泛应用。但全水发泡体系具有组合聚醚黏度较大、泡沫尺寸稳定性较低、导热系数偏高等缺点,限制了它的推广。

(2) 物理发泡剂

物理发泡剂主要是一些低沸点的小分子液体,发泡原理是依靠主链增长反应时放出的热量使发泡剂升温至沸点以上,形成气体,产生泡孔。其中氟利昂发泡剂(如 CFC-11)是硬质聚氨酯泡沫塑料理想的发泡剂,但由于其对大气臭氧层有严重的破坏作用,我国已于 2010

年起禁止生产和使用。经过多年努力，目前 CFC 的替代品发泡技术已用于硬质聚氨酯泡沫塑料的生产中^[7]。

第一类替代品是 HCFCs^[8]，主要有 HCFC-141b、HCFC-22 等。由于其分子中氯含量减少，从而降低了对大气的污染。但其臭氧消耗系数（ODP）值较大，只是一种过渡性发泡剂。第二类是无氯氟利昂（HFCs）^[8]，分子中不含氯原子，ODP 值为零，主要有 HFC-245fa、HFC-365mfc。第三类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，其最大优势是价廉，但主要缺点是易燃。第四类是 CO₂，除利用水生成 CO₂ 外还有直接使用液态 CO₂ 作发泡剂。

2.4 相关环保标准和环保工作的需要

2.4.1 环保工作的需要

1987 年 9 月，由联合国环境规划署（UNEP）组织在加拿大蒙特利尔市签订了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》^[9]（以下简称《蒙特利尔议定书》）。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。我国受控 ODS 物质一共分为八大类，即全氯氟烃（CFCs）、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、甲基溴（MBr）、甲基氯仿（TCA）、含氢氯氟烃（HCFCs）、含氢溴氟烃和溴氯甲烷^[10]。

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产品中破坏臭氧层物质（ODS）的禁用和消减，有必要建立和完善重点工业产品的快速现场检测能力，服务履约执法工作。

2.4.2 环保标准的需要

就工业产品而言，聚氨酯泡沫塑料（PUF）制造是当前氢氯氟烃消耗量最多的行业（表 2）。氯氟烃、氢氯氟烃类物质属于当前 ODS 管控物质，曾经或正在用作生产硬质聚氨酯泡沫的发泡剂。目前，有关硬质聚氨酯泡沫中氯氟烃、氢氯氟烃类物质测定的现行国家标准方法仅有《硬质聚氨酯泡沫塑料中残留发泡剂的测定》（QB/T 5114-2017）^[11]，尚无现场快速检测标准方法。

因此，应针对硬质聚氨酯和生产原料——组合聚醚中可能存在的氯氟烃、氢氯氟烃等受控 ODS 建立便携式顶空/GC-MS 的快速定性检测方法，为开展 ODS 检测、履约执法工作提供技术支撑。

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

国外颁布工业产品中 ODS 相关组分测定的标准方法较少，编制组仅查阅到美国材料与试验协会（ASTM）颁布的《测定挤制聚苯乙烯泡沫材料中留存发泡剂的标准试验方法》（D 7132-14）^[12]。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。经检索，编制组未查询到国外工业产品中 ODS 的便携检测方法。

3.2 国内相关分析方法研究

我国 ODS 物质的生产和消费行业对生产过程中 ODS 的使用和产品中 ODS 的检测做了相关规定，并配套了一系列技术规范和测定方法，详见表 3。

表3 国内相关标准方法

类别	标准名称	相关组分	分析方法
工业用原料	《工业用一氟三氯甲烷》 (GB/T 7371-1987)	一氟三氯甲烷 (CFC-11)	气相色谱仪 (FID)
	《工业用二氟二氯甲烷》 (GB/T 7372-1987)	二氟二氯甲烷 (CFC-12)	气相色谱仪 (FID)
	《工业用 1,1-二氟-1-氯乙烷》 (HG/T 4795-2014)	1,1-二氟-1-氯乙烷 (HCFC-142b)	气相色谱仪 (FID)
	聚氨酯硬质泡沫及组合聚醚中发泡剂的定性鉴定 ^[23]	一氟三氯甲烷 (CFC-11)、一氟二氯乙烷 (HCFC-141b)、五氟丙烷 (HFC-245fa)、五氟丁烷 (HFC-365mfc)、七氟丙烷 (HFC-227ea)	气相色谱仪 (PID)
灭火器类	《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 (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 (1301)	气相色谱仪 (TCD)
	《七氟丙烷灭火剂》(GB 18614-2012)	七氟丙烷 (HFC227ea)	气相色谱仪 (FID)
	《六氟丙烷灭火剂》(GB 25971-2010)	六氟丙烷 (HFC235fa)	气相色谱仪 (FID)
泡沫塑料	《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)、一氟二氯乙烷 (HCFC-141b)、二氟一氯甲烷 (HCFC-22)、五氟丙烷 (HFC-245fa)、五氟丁烷 (HFC-365mfc)、七氟丙烷 (HFC-227ea) 和四氟乙烷 (HFC-134a)	气相色谱仪 (ECD)
	《硬质聚氨酯泡沫中残留发泡剂的测定》(DB32/T 1718-2011)	一氟三氯甲烷 (CFC-11)、一氟二氯乙烷 (HCFC-141b)、五氟丙烷 (HFC-245fa)、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》(DB32/T 1719-2011)	二氟一氯甲烷 (HCFC-22)、一氟二氯乙烷 (HCFC-141b)、二氟乙烷 (HFC-152a)	气相色谱仪 (FID)
	聚氨酯硬质泡沫及组合聚醚中发泡剂的定性鉴定 ^[23]	一氟三氯甲烷 (CFC-11)、一氟二氯乙烷 (HCFC-141b)、五氟丙烷 (HFC-245fa)、五氟丁烷 (HFC-365mfc)、七氟丙烷 (HFC-227ea)	气相色谱仪 (PID)

对工业用原料的检测：《工业用一氟三氯甲烷》（GB/T 7371-1987）、《工业用二氟二氯甲烷》（GB/T 7372-1987）及《工业用 1,1-二氟-1-氯乙烷》（HG/T 4795-2014）^[13-15]对工业中氢氯氟烃和氢氟烃的使用作出了严格规定和要求。

对灭火剂中相关组分的检测：《氢氟烃类灭火剂》（GB 35373-2017）、《二氟一氯一溴甲烷灭火剂》（GB 4065-1983）、《三氟一溴甲烷灭火剂》（GB 6051-1985）、《七氟丙烷灭火剂》（GB 18614-2012）、《六氟丙烷灭火剂》（GB 25971-2010）^[16-20]对灭火剂中氢氯氟烃、氢氟烃的使用和检测方法做了规定。

对聚氨酯泡沫中相关组分的检测：《硬质聚氨酯泡沫塑料中残留发泡剂的测定》（QB/T 5114-2017）、《硬质聚氨酯泡沫中残留发泡剂的测定》（DB32/T 1718-2011）和《聚苯乙烯泡沫中残留发泡剂的测定》（DB32/T 1719-2011）^[11, 21-22]。上述方法规定了硬质聚氨酯和聚苯乙烯泡沫中氟氯烃、氢氟氯烃和氢氟烃类残留发泡剂的测定方法。

上述方法均为实验室测定的方法，现场测试工业产品中 ODS 的方法较少，文献搜索仅查询到使用便携式气相色谱仪（PID 检测器）定性检测聚氨酯硬质泡沫及组合聚醚中发泡剂^[23]，但 PID 检测器易发生假阳性的情况。

3.3 与本标准的关系

关于硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 ODS 的现场检测，国内外均没有标准分析方法，文献^[23]、2018 年度生态环境部组织的执法检测中，采用的都是便携式气相色谱仪（PID）检测器测试硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 ODS，该方法由于存在假阳性的可能，测出目标组分后需送到实验室确认。

本标准方法采用定性更为准确的质谱检测器，利用目标组分易挥发的特性，采用便携式顶空/气相色谱-质谱仪定性检测硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b，研究并建立相应的标准检测方法。

3.4 国内外便携式气相色谱-质谱仪情况

气相色谱-质谱联用技术（GC-MS）具有检测范围广、灵敏度高、定性准确和分析速度快等优点，成为突发性环境污染和公共安全事故中首选的检测工具。目前，国内外市面上共有四款便携式气相色谱-质谱仪（GC-MS），分别为美国的 HAPSITE、我国的谱育、美国的 Tridion-9 和美国 FLIR 的 G510，使用比较普遍的是美国的 HAPSITE 和我国的谱育公司生产的便携式气相色谱-质谱仪，HAPSITE 共有两款型号，分别是 SMART 和 ER，谱育公司共有两款型号，分别是 EXPEC 3500 和 Mars-400 Plus。

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

（1）本标准的编制原则是既参考国外最新的标准、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》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）的要求，QB/T 5114-2017 硬质聚氨酯泡沫中发泡剂的测定为基础而编制，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性，满足环境应

急监测工作的实际需要。

(2) 方法准确可靠，满足环境应急等现场监测的要求。

(3) 方法具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

以我国相关行业的氢氯氟烃消费量为依据，选择当前氢氯氟烃消耗量最多的聚氨酯泡沫行业为目标行业。考虑到硬质聚氨酯泡沫的消费量大，且其生产过程中可能涉及禁用或受控 ODS 物质，因此本标准以硬质聚氨酯泡沫产品及生产原料——组合聚醚为主要研究对象。

结合我国 2010 年发布的《中国受控消耗臭氧层物质清单》^[10]，以及用作硬质聚氨酯泡沫生产的主要发泡剂种类，将氯氟烃发泡剂 CFC-11、含氢氯氟烃发泡剂 HCFC-141b 和曾经作为发泡剂使用的 HCFC-22 以及 CFC-11 的副产品 CFC-12，作为本标准方法的目标组分。

在文献调研和前期试验的基础上，确定样品前处理方法及仪器分析条件，考察测定干扰因素，确定方法性能指标参数及质量保证和质量控制要求等。具体的技术路线见图 1。

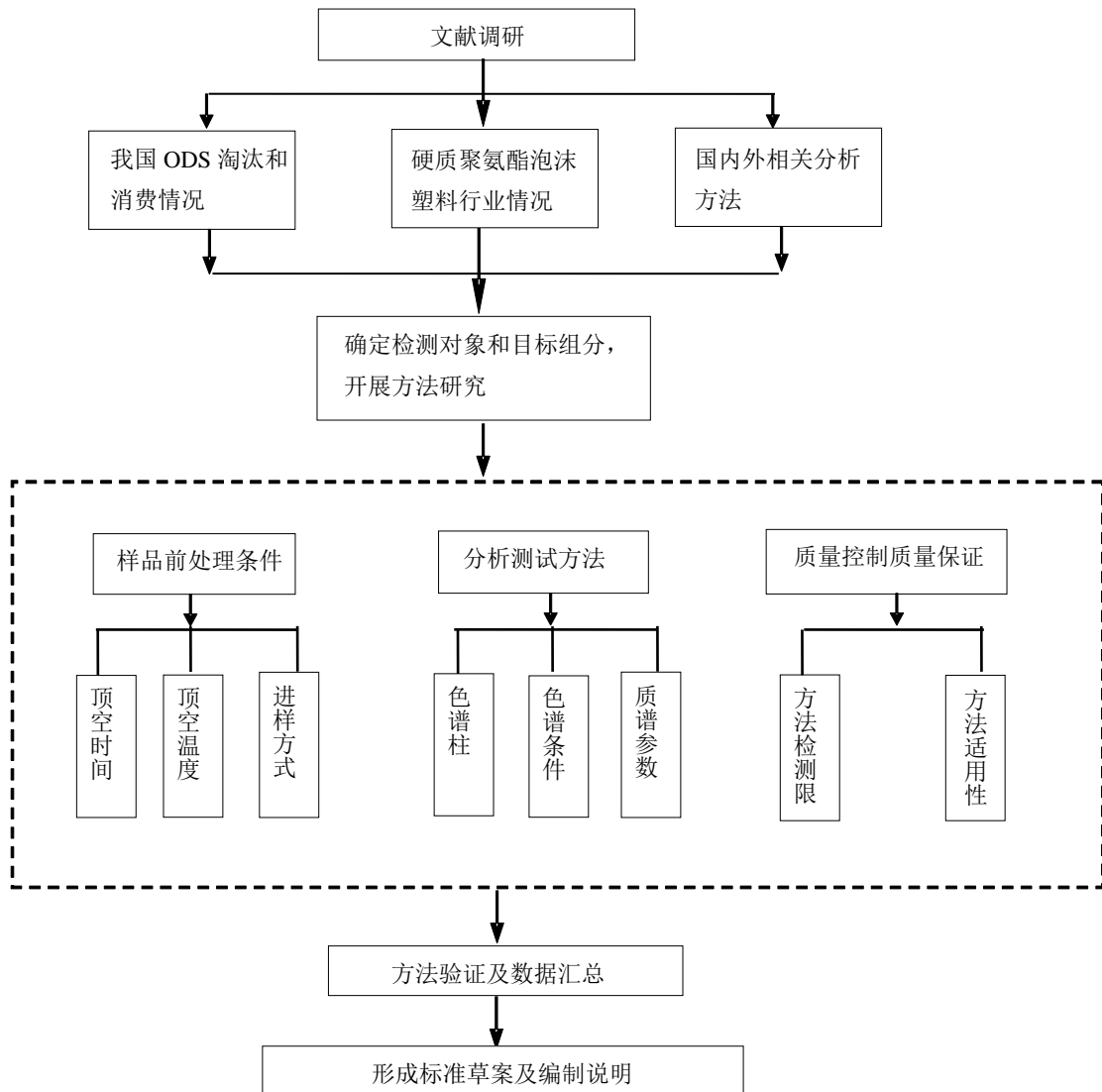


图1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本标准制修订的目标是适用于聚氨酯泡沫和组合聚醚中部分 ODS 组分的现场快速定性分析。泡沫塑料行业是我国 ODS 物质的生产和消费主要行业之一，ODS 是发泡剂的主要成分。按照《蒙特利尔议定书》对 ODS 的淘汰时间表，2010 年前，我国使用最为普遍的发泡剂是一氟三氯甲烷（CFC-11），禁用后，一氟二氯乙烷（HCFC-141b）替代 CFC-11 作为发泡剂，有文献报道指出，二氟一氯甲烷（HCFC-22）曾作为发泡剂使用，且二氟二氯甲烷（CFC-12）是生产 CFC-11 的副产物，因此，本方法确定目标化合物为 CFC-11、HCFC-141b、HCFC-22 和 CFC-12。

本方法适用于现场测试聚氨酯泡沫和组合聚醚中 4 种氟氯烃组分，并对其进行定性检测，检测组分如表 4 所示：

表4 4 种氟氯烃组分列表

序号	英文名称	中文名称	CAS 号
1	Dichlorodifluoromethane	二氯二氟甲烷（CFC-12）	75-71-8
2	Difluorochloromethane	二氟一氯甲烷（HCFC 22）	75-45-6
3	Trichloromonofluoromethane	三氯氟甲烷 CFC-11	75-69-4
4	1,1-Dichloro-1-fluoroethane	一氟二氯乙烷（HCFC 141b）	1717-00-6

5.2 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组分向液（固）上空间挥发，产生蒸汽压，在气液两相达到热力学动态平衡，气相中的目标组分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组分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。

5.3 试剂和材料

5.3.1 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。

5.3.2 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。

5.3.3 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。

5.3.4 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 ρ （CHClF₂）=200 mg/L。

5.3.5 一氟三氯甲烷（CFC-11）标准溶液： ρ （CCl₃F）=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 （CCl₃F）=200 mg/L。

5.3.6 一氟二氯乙烷（HCFC-141b）标准溶液： ρ （CH₃CCl₂F）=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 $\rho(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F})=200\text{ mg/L}$ 。

5.3.7 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 仪器和设备

5.4.1 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、手动/自动调谐、数据采集、谱库检索及定量分析等功能。

目前市面上使用较多的设备是美国INFICON的便携式气相色谱-质谱仪（四极杆）和杭州谱育的便携式气相色谱-质谱仪（离子阱），本标准采用两种不同原理的设备进行研究，均能满足样品定性检测的要求。

5.4.2 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。

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

5.4.4 移液枪：20 μl 、5 ml或10 ml。

5.4.5 美工刀。

5.4.6 药匙，金属材质。

5.4.7 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。

5.4.8 采样勺：容积 $>50\text{ ml}$ ，长手柄，金属材质。

5.4.9 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集和保存

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 $^{\circ}\text{C}$ 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）采集储罐（桶）液面以下样品，然后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 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏保存，10 d内检测完毕。

本方法研究发现，放置10 d后的样品，其中的目标组分仍然能够定性检出，且目标组分响应较高，因此，样品至少可以保存10 d。

5.5.2 试样制备

硬质聚氨酯泡沫样品：由于40ml样品瓶高度为8.5 cm，顶空进样针长度为6.5 cm，为保证固体样品不会堵塞进样针，因此，聚氨酯泡沫样品的高度不能高于2.0 cm；此外，顶空瓶瓶口直径为2.0 cm，为使样品能放进顶空瓶，因此，聚氨酯泡沫样品的长和宽均不能超过1.4 cm。实验选取4种不同发泡剂生产的聚氨酯泡沫样品，使用美工刀（5.4.5）截取体积约为1 cm^3 （长、宽、高均为1 cm）的立方体并尽快放入样品瓶（5.4.7）中，用便携式气相色

谱-质谱仪检测，结果见表 5，由表 5 可知，该体积大小的泡沫样品均能定性检出泡沫样品中的发泡剂组分，且目标组分响应较高。

表5 硬质聚氨酯泡沫检测结果列表

样品编号	目标物相应（峰面积）	
	CFC-11	HCFC-141b
1	7805981	13309416
2	14647352	未检出
3	18272903	未检出
4	15678439	未检出

因此聚氨酯泡沫样品的制样方式为：使用美工刀（5.4.5）裁取体积约为 1cm³ 的立方体并尽快放入样品瓶（5.4.7）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。新生产的硬质聚氨酯泡沫中目标组分浓度略高，因此，当经质谱检测目标组分出现平头峰时，采用下述方式制备样品：用美工刀裁取约 0.1cm³ 的样品（长、宽、高均为 0.5cm 左右），尽快检测。



图2 样品瓶示意图

组合聚醚样品：组合聚醚样品的主要成分是多元醇，样品微溶于水。经调研，组合聚醚中发泡剂的质量浓度为 30%~40%，由于目标组分极易挥发，因此，随着组合聚醚存放时间的不同，样品中目标组分的浓度也不同，实验对 12 个不同的组合聚醚样品进行了定性检测，检测方式如下：

向样品瓶内加入 10 ml 空白试剂水，再用药匙盛取约 10 mg（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。结果表明：9 个组合聚醚样品均能实现定性检测目标，其中有 3 个组合聚醚中 HCFC-141b 浓度较高，质谱检测出现平头峰，该情况下，先用甲醇稀释组合聚醚稀释（50 mg 样品加入 10 ml 甲醇中，稀释 200 倍），再取 5 μl 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，经质谱检测，可达到定性检测的目的，且不会出现平头峰现象，检测结果见表 6。

表6 组合聚醚样品检测结果列表

样品编号	HCFC-141b 峰面积	
	稀释前 (平头峰, 峰面积积分不准确)	稀释后
1	337859472	47327611
2	246567902	36854903
3	182435791	26339271

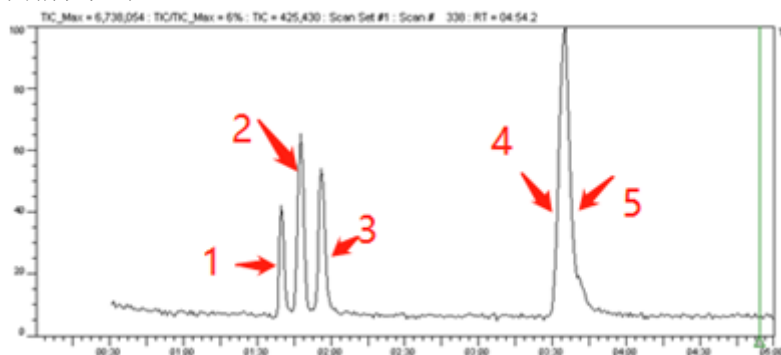
5.6 分析步骤

5.6.1 GC-MS仪器参考条件

5.6.1.1 色谱柱的选择

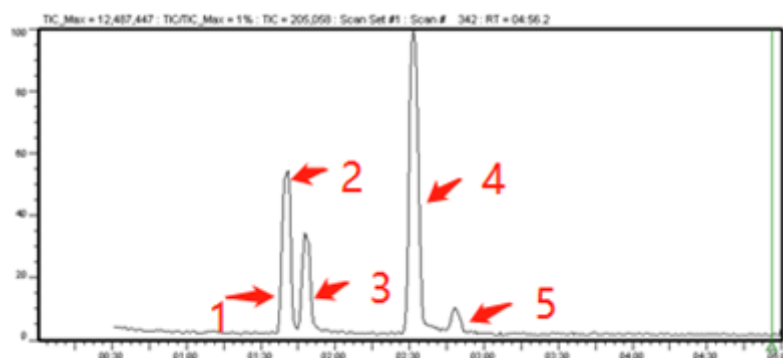
为了确认最佳的色谱柱,本方法选择了不同极性的色谱柱进行测试,色谱柱型号分别为 DB-1 30m×0.25mm×4.0μm (弱极性); RTX-624 30m×0.25mm×4μm (中等极性); DB-WAX 30m×0.32mm×1.0μm (强极性)。

配制浓度均为 1000ppmv 的 CFC-12、HCFC-22、CFC-11、HCFC-141b 的 4 种混合气体标准物质,经具定量环的便携式气相色谱-质谱仪分析,考察各目标组分的分离效果,不同极性色谱柱分离情况如下:



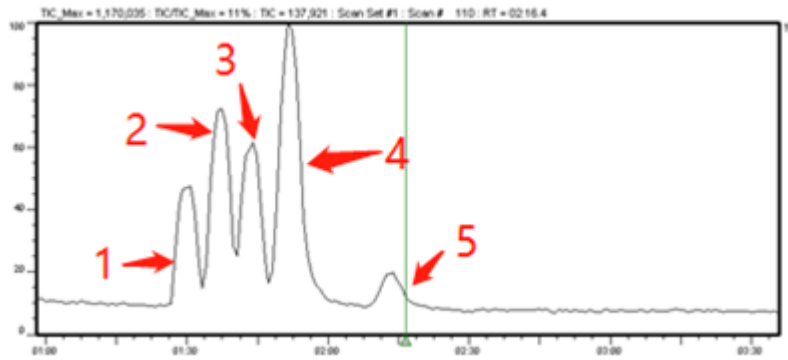
1-HCFC-22, 2-CFC-12, 4-CFC-11, 5-HCFC-141b

图3 DB-1 30 m × 0.32 mm, 4.0 μm 测试色谱 TIC 图



1-CFC-12, 2-HCFC-22, 4-CFC-11, 5-HCFC-141b

图4 RTX-624 30m×0.25mm, 4.0μm 测试色谱 TIC 图

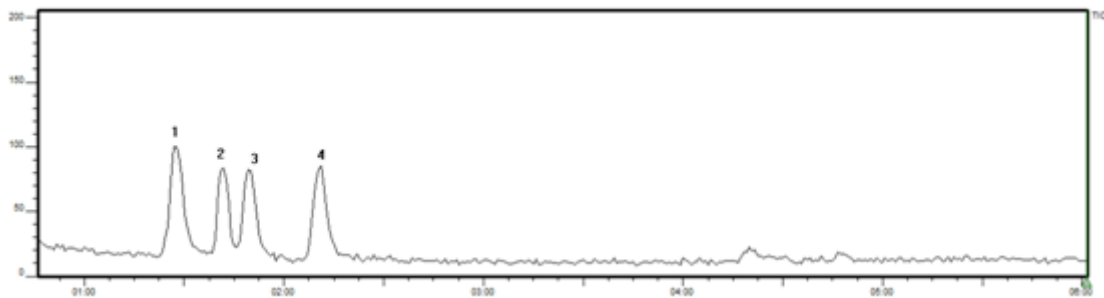


1-CFC-12, 3-HCFC-22, 4-CFC-11, 5-HCFC-141b
 图5 DB-WAX 30m×0.32mm, 1.0µm 测试色谱 TIC 图

由图 3~图 5 可知：从不同极性的色谱柱的分离效果来看，DB-1 30m×0.25mm×4.0µm 的色谱柱无法实现三氯氟甲烷（CFC-11）和一氟二氯乙烷（HCFC-141b）的色谱峰分离，而 RTX-624 30m×0.25mm×4µm 型号的色谱柱无法完成二氯二氟甲烷（CFC-12）和二氟一氯甲烷（HCFC-22）的色谱峰分离，DB-WAX 30m×0.32mm×1.0µm 可以实现全部目标组分的全部分离，有效地分离 4 种 ODS 物质：CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b，最终确认选择的色谱柱型号为 DB-WAX，涂层为聚乙二醇。

5.6.1.2 升温程序的确定

考虑便携式设备在户外检测，初始温度不能设置太低，且现场检测尽量快速，研究采用以下升温程序检测 4 种目标物：50℃，保持 3min，以 25℃/min 升温到 180℃，保持 3min。该条件下，4 种目标物分离效果较好，因此选择此条件下的升温程序，目标化合物总离子流图见图 6。



1-CFC-12, 2-HCFC-22, 3-CFC-11, 4-HCFC-141b
 图6 4 种目标化合物 TIC 图

5.6.2 顶空条件的选择

5.6.2.1 顶空体系的选取

硬质聚氨酯样品无须溶剂，直接加热样品即可满足定性检测的目的，结果见表 3；本研究还考察了检测组合聚醚样品时用到的溶剂，由于便携式气相色谱-质谱仪对溶剂的量有要求，当溶剂超过 50 µl 时，质谱的真空会降低，因此实验考察了不用溶剂和选取水作为溶剂

两种条件下，对组合聚醚样品定性检测的影响。

无溶剂条件：

实验选取 5 个组合聚醚样品，取样量大约为 10 mg，直接放入顶空瓶内加热分析，研究结果见表 7。

表7 组合聚醚样品检测结果

样品编号	目标物 141b (81) 碎片离子	<i>N,N</i> -二甲基卞胺 (58 碎片离子)
1#	8098	429175
2#	23624868	15030
3#	76340	266489
4#	6544	1722099
5#	3727161	未检出

由表 7 可知，4#样品中 *N,N*-二甲基卞胺干扰峰很大，见图 7。如图 7 所示，*N,N*-二甲基卞胺的溶剂峰出峰很慢，一方面会增加方法的分析时间，另一方面，高浓度的 *N,N*-二甲基卞胺容易残留到系统内，同时 *N,N*-二甲基卞胺作为一种溶剂，会对质谱的真空度带来一定的影响，因此需要通过方法优化去除此溶剂，或减少其挥发。

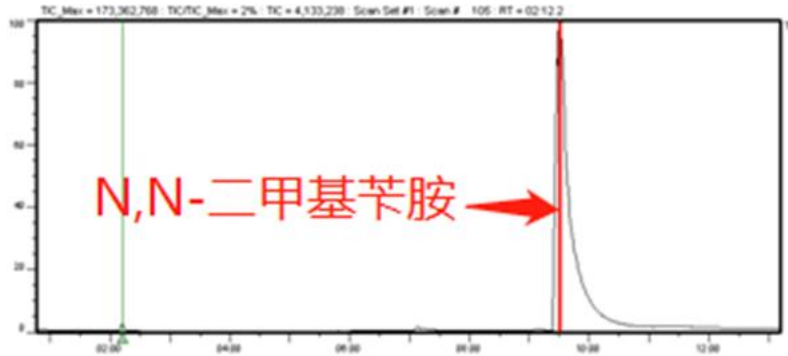


图7 *N,N*-二甲基卞胺出峰对样品检测干扰示意图

水作为溶剂：

溶剂峰 *N,N*-二甲基卞胺常温下微溶于水，能溶于热水，可溶于醇和醚，由于醇和醚本身即为溶剂，挥发性较强，对质谱的真空度产生影响，因此考虑选择用水作为溶剂稀释样品，同时对液体样品进行顶空加热，高温下 *N,N*-二甲基卞胺溶于水，减少其挥发量，由于氟氯烃等组分的水溶解性很差，水作为溶剂不影响氟氯昂组分的挥发。

经研究，水作为溶剂条件下，组合聚醚中的 4 种目标组分的响应能满足检测要求，同时溶剂 *N,N*-二甲基卞胺的干扰有了很大程度的降低，具体实验数据和结果见表 8。

表8 加水和不加水样品测试结果

样品编号	141b 特征离子峰面积		<i>N,N</i> -二甲基卞胺特征离子峰面积	
	无溶剂	水作为溶剂	无溶剂	水作为溶剂
1#	8098	32601	429175	未检出
2#	23624868	23383798	15030	未检出
3#	76340	37634	266489	未检出
4#	6544	13052	1722099	53647
5#	3727161	6276949	未检出	未检出

查询文献^[28]可知，水可能导致目标物 CFC-11 的分解，因此，实验研究了水作为溶剂条件下，目标化合物 CFC-11 的分解情况。

选取样品中检测出有 CFC-11 的 1#白料样品，准确称量样品的质量，通过加 10ml 水作溶剂和直接检测两种方式测试样品中的 CFC-11，进而确定水对 CFC-11 的影响。

实验研究发现：含有 CFC-11 的样品在加入 10 ml 水后影响很小，不仅水分的存在没有导致 CFC-11 水解，而且会使得被测组分在水中分布的更均匀，有助于被测组分的检出，以此判断水的存在不会对 CFC-11 产生影响。

具体实验数据和结果见表 9。

表9 1#白料是否用水作为溶剂检测结果

目标组分	CFC 11 (特征离子 101 峰面积)
1#白料 17.16 mg (加水)	3899862
1#白料 14.99 mg (加水)	3581857
1#白料 6.20 mg (不加水)	800748
1#白料 10.88 mg (不加水)	1461407

结论：硬质聚氨酯泡沫样品直接放入顶空瓶，顶空加热检测；组合聚醚样品需溶解在水中，顶空加热检测。

5.6.2.2 顶空温度的选择

(1) 硬质聚氨酯泡沫样品

实验选取含有 HCFC-141b 的硬质聚氨酯泡沫样品，按照 5.5.2 的方式截取长、宽、高均为 1 cm 左右的大小，放入顶空瓶中，并向泡沫中添加质量均为 200 μg 的 CFC-12、HCFC-22 和 CFC-11，考察不同顶空温度下，各目标组分的响应，实验结果见图 8。

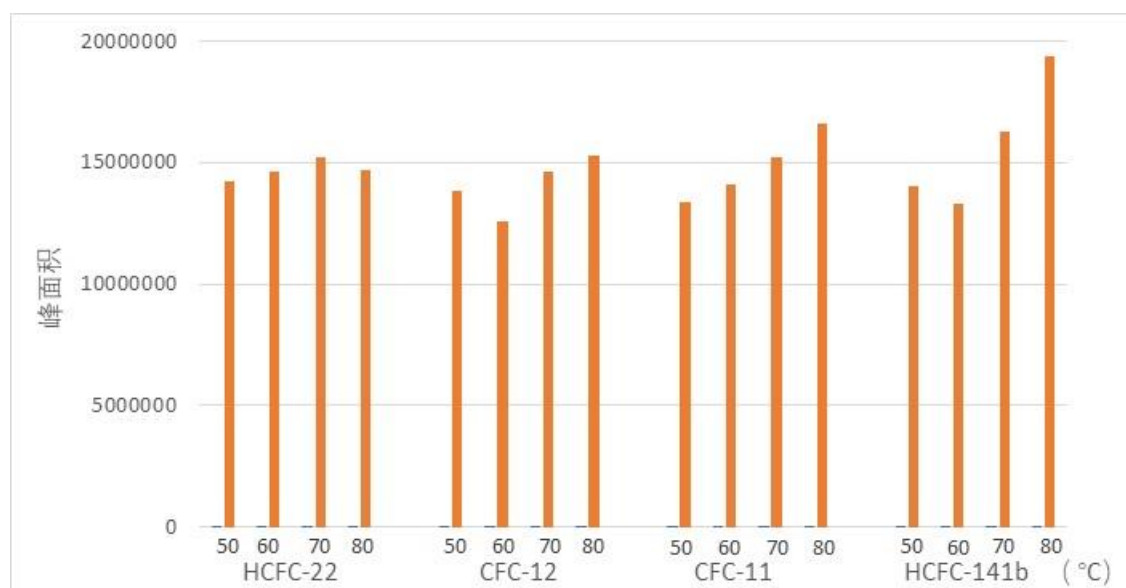


图8 温度对聚氨酯泡沫样品检测的影响

由图 8 可知，不同的温度对 HCFC-22 和 CFC-12 的影响较小，对于 CFC-11 和 HCFC-141b 而言，温度越高，挥发出来的目标组分就越多，但聚氨酯泡沫样品中目标化合物浓度较高，

检出限并不是影响目标物检测的重要因素，因此，为加快分析速度，选择 50℃作为顶空温度。

(2) 组合聚醚样品

实验选取含有 CFC-11 和 HCFC-141b 的组合聚醚样品，按照 5.5.2 的方式量取约 10 mg 于装有 10 ml 水的顶空瓶中，向顶空瓶中添加质量均为 200 μg 的 CFC-12 和 HCFC-22，考察不同顶空温度下，各目标组分的响应，实验结果见图 9。

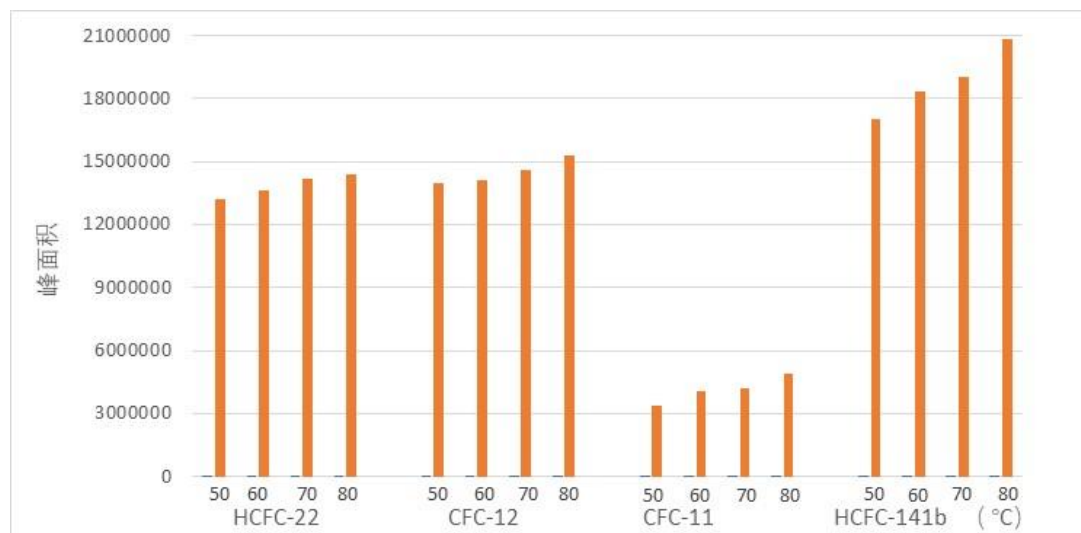


图9 温度对组合聚醚样品检测的影响

由图 9 可知，组合聚醚样品受顶空温度的影响与硬质聚氨酯泡沫样品相似，不同的温度对 HCFC-22 和 CFC-12 的影响较小，对于 CFC-11 和 HCFC-141b 而言，温度越高，挥发出来的目标组分就越多，为了方便现场人员操作，因此，同样选择 50℃作为顶空温度。

此外，为防止顶空气体在传输管线上吸附和冷凝，传输管线使用温度比顶空温度高 10℃，故设置为 60℃。

5.6.2.3 顶空时间的选择

(1) 硬质聚氨酯泡沫样品

实验选取含有 HCFC-141b 的硬质聚氨酯泡沫样品，按照 5.5.2 的方式裁取长、宽、高均为 1 cm 左右的大小，放入顶空瓶中，并向泡沫中添加质量均为 200 μg 的 CFC-12、HCFC-22 和 CFC-11，考察相同顶空温度、不同顶空时间条件下，各目标组分的响应，实验结果见图 10。

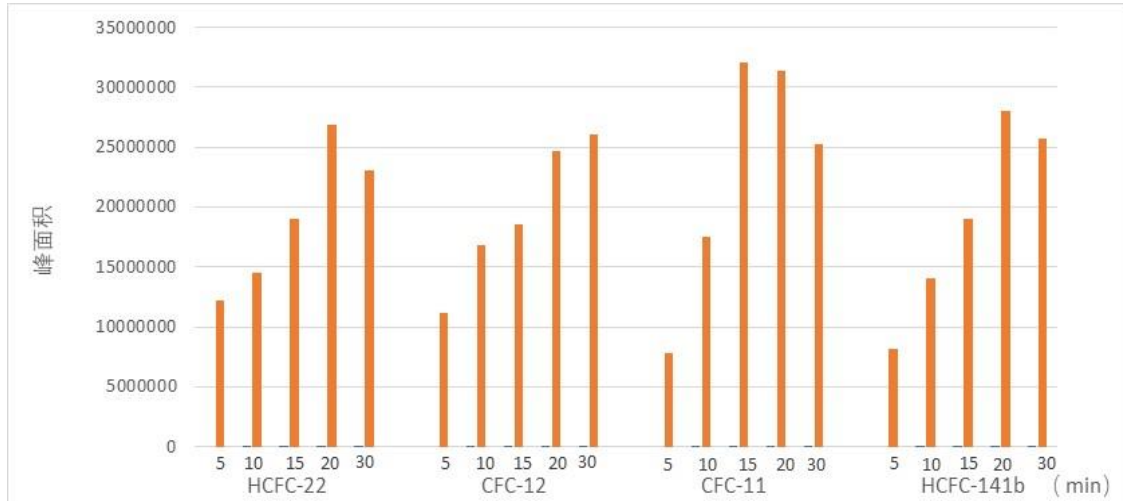


图10 顶空时间对硬质聚氨酯泡沫样品检测的影响

由图 10 可知，顶空时间是影响目标物响应的主要因素，顶空时间越长，挥发出来的目标组分就越多，但聚氨酯泡沫样品中目标化合物浓度较高，检出限并不是影响目标物检测的重要因素，因此，为加快分析速度，选择 10 min 作为顶空时间。

(2) 组合聚醚样品

实验选取含有 CFC-11 和 HCFC-141b 的组合聚醚样品，按照 5.5.2 的方式量取约 10 mg 于装有 10 ml 水的顶空瓶中，向顶空瓶中添加质量均为 200 μg 的 CFC-12 和 HCFC-22，考察相同顶空温度，不同顶空时间条件下，各目标组分的响应，实验结果见图 11。

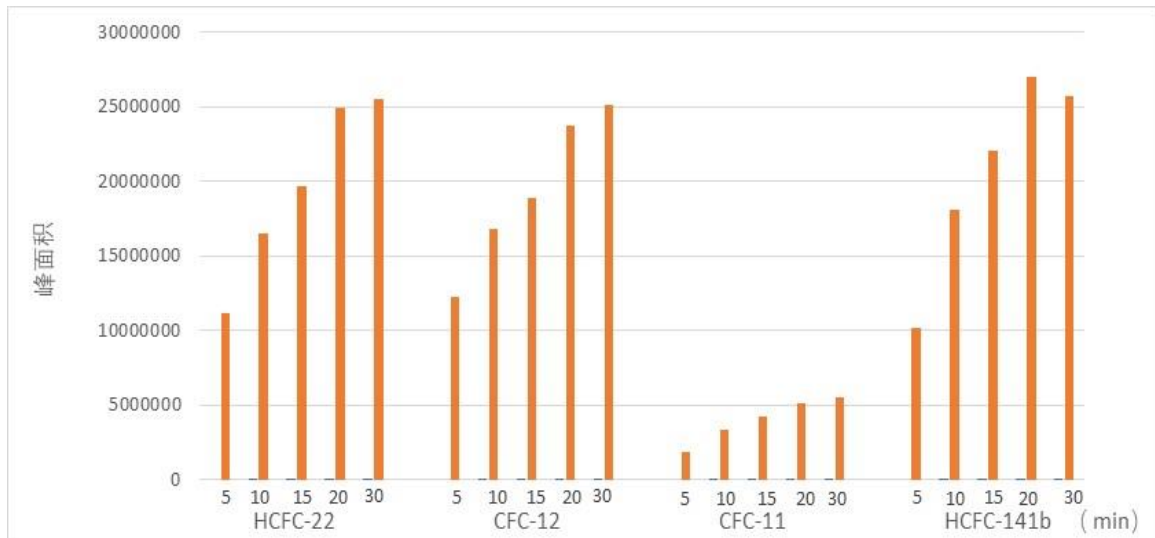


图11 顶空时间对组合聚醚样品检测的影响

由图 11 可知，组合聚醚样品受顶空时间的影响与硬质聚氨酯泡沫样品相似，顶空时间越长，挥发出来的目标组分就越多，为了方便现场人员操作，同时保证样品符合检测要求，因此，同样选择 10 min 作为顶空时间。

结论：样品的顶空温度为 50 ℃，传输管线温度为 60 ℃，顶空时间为 10 min。

5.7 方法适用性研究

5.7.1 硬质聚氨酯样品

选取 11 种不同发泡剂合成的硬质聚氨酯泡沫样品，按照 5.5.2 的试样制备方式、按照 5.6.1 和 5.6.2 的检测方法，定性检测样品中的目标组分，结果见表 10。

表10 不同厂家硬质聚氨酯泡沫样品测试结果（峰面积）

厂家	HCFC22	CFC12	CFC 11	HCFC 141b
1 [#]	未检出	未检出	982478	未检出
2 [#]	未检出	未检出	1122516	未检出
3 [#]	未检出	未检出	1659343	未检出
4 [#]	未检出	未检出	未检出	430927465
5 [#]	未检出	未检出	未检出	45140936
6 [#]	未检出	未检出	未检出	897210
7 [#]	未检出	未检出	12901	723186
8 [#]	未检出	未检出	未检出	98546128
9 [#]	未检出	未检出	未检出	未检出
10 [#]	未检出	未检出	未检出	未检出

5.7.2 组合聚醚样品

选取 10 种不同发泡剂的组合聚醚样品，按照 5.5.2 的试样制备方式、按照 5.6.1 和 5.6.2 的检测方法，定性检测样品中的目标组分，结果见表 11。

表11 不同厂家组合聚醚样品测试结果（峰面积）

厂家	HCFC22	CFC12	CFC 11	HCFC 141b
1 [#]	未检出	未检出	未检出	未检出
2 [#]	未检出	未检出	1122516	饱和
3 [#]	未检出	未检出	未检出	1008571
4 [#]	未检出	未检出	未检出	187495232
5 [#]	未检出	未检出	未检出	48282152
6 [#]	未检出	未检出	10873	226761
7 [#]	未检出	未检出	8141	238117
8 [#]	未检出	未检出	未检出	38141960
9 [#]	未检出	未检出	未检出	111898
10 [#]	未检出	未检出	未检出	60893

结论：该方法适合硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 HCFC-22、CFC-12、CFC-11 和 HCFC-141b 的定性检测。

5.8 定性检出限的测定

5.8.1 聚氨酯泡沫样品

由于缺乏泡沫基质的低浓度标准样品，因此泡沫样品的检出限采取向不含目标化合物的泡沫样品中添加目标组分的方式进行。

标样添加的浓度如表 12 所示。

表12 四组分加标量

目标组分	标液浓度	加标体积	添加质量
CFC-12	2000 µg/ml	1 µl	2.0 µg
HCFC-22	200 µg/ml	10 µl	2.0 µg
CFC-11	2000 µg/ml	1 µl	2.0 µg
HCFC-141b	200 µg/ml	5 µl	1.0 µg

按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限 2~5 倍的样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行 7 次平行测定。样品溶液中待检物质的方法检出限 MDL 计算公式如下：

$$MDL = t \times S$$

其中：“t”表示研究值的 99% 可信度和采用 n-1 自由度的估计的标准偏差，7 次重复测量的 t=3.143；“S”表示重复测定 7 次的标准偏差。结果详见表 13。

表13 聚氨酯泡沫样品检出限测试结果

目标组分	测定结果(µg)							平均值(µg)	标准偏差(µg)	理论加标量(µg)	方法检出限(µg)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
HCFC-22	1.96	1.87	1.73	1.54	1.62	1.96	1.64	1.76	0.170978	2.00	0.6
CFC-12	1.93	1.52	1.99	1.54	1.87	1.52	1.97	1.76	0.224181	2.00	0.7
CFC-11	2.13	2.32	1.99	2.64	2.03	2.14	2.07	2.19	0.225642	2.00	0.8
HCFC-141b	0.88	1.02	1.2	1.12	1.32	1.16	1.59	1.19	0.247743	1.00	0.8

注：t 值为 3.143。

5.8.2 组合聚醚样品

组合聚醚样品的检出限采取向不含目标组分的基质（全水发泡剂组合聚醚）中添加目标组分的方式进行。即配制 HCFC-22、CFC-12、CFC-11 和 HCFC-141b 浓度分别为 200µg/g、200µg/g、200µg/g 和 100µg/g 的组合聚醚样品，在 7 个盛有 10 ml 空白试剂水的顶空瓶里，每瓶添加 10 mg 上述样品，按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）规定的方法进行检出限测定，测定结果见表 14。

表14 不同浓度的标准混合液体检出限测试结果

目标组分	测定结果(µg/g)							平均值(µg)	标准偏差(µg)	理论加标量(µg)	方法检出限(µg)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
HCFC-22	1.86	1.67	1.63	1.44	1.92	1.76	1.74	1.72	0.16	2.00	0.5
CFC-12	1.83	1.62	1.79	1.54	1.97	1.62	2.01	1.77	0.18	2.00	0.6
CFC-11	2.06	2.21	1.97	2.34	2.09	2.45	2.42	2.22	0.19	2.00	0.6
HCFC-141b	0.87	0.99	1.21	1.32	1.26	1.2	1.43	1.18	0.19	1.00	0.6

注：t 值为 3.143。

结论: 该方法检出限低, 实际样品中目标组分均为百分含量水平, 方法检出限能够满足定性检测要求。

5.9 结果表示

按照质谱定性的方式: 根据样品中目标组分与标准溶液中目标组分的保留时间和质谱图相比较, 对目标化合物进行定性。结果以“检出”或“未检出”表示。

5.10 质量保证和质量控制

样品测定前, 须分析一个空白样品, 空白样品中不得检出目标组分。否则应对仪器管线进行烘烤, 直至空白样品中检不出目标组分为止。

每 10 个样品或每批次 (少于 10 个样品/批) 应分析一个平行样, 定性检测结果应一致。

6 方法验证

6.1 验证方案

6.1.1 验证单位及人员情况

验证实验室和验证人员的基本情况见表 15。

表15 参加验证实验室和人员的基本情况表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
杨文龙	男	33	工程师	分析化学	9	国家环境分析测试中心
刘金林	女	38	副研究员	分析化学	9	国家环境分析测试中心
杜祯宇	男	33	副研究员	环境科学	5	国家环境分析测试中心
孙晓慧	男	39	高工	环境科学	13	浙江省环境监测中心
刘劲松	男	49	教授级高工	环境科学	21	浙江省环境监测中心
周菁清	女	29	工程师	环境科学	4	浙江省环境监测中心
曹方方	女	31	工程师	分析化学	6	山东省环境监测中心
李红莉	女	49	研究员	环境工程	24	山东省环境监测中心
解光武	男	45	高级工程师	分析化学	21	广东省环境监测中心
张肇元	男	30	工程师	化学工程与工艺	8	天津市生态环境监测中心
王效国	男	29	工程师	环境工程	4	天津市生态环境监测中心
吴宇峰	女	45	高级工程师	化学	22	天津市生态环境监测中心

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
李斗果	男	42	高级工程师	环境保护	17	重庆市生态环境监测中心
皮宁宁	女	34	高级工程师	生物遗传学	10	重庆市生态环境监测中心
陈飞	男	39	工程师	化学	10	重庆市生态环境监测中心
谭铃	女	27	/	化学工程	2	重庆市生态环境监测中心

6.1.2 方法验证方案

(1) 检出限的验证

组合聚醚：编制单位统一提供目标物 HCFC-22、CFC-12、CFC-11 和 HCFC-141b 含量分别为 400 μg/g、400 μg/g、400 μg/g 和 200 μg/g 的组合聚醚样品 1，统一提供目标物 HCFC-22、CFC-12、CFC-11 和 HCFC-141b 含量分别为 400 μg/g、400 μg/g、400 μg/g 和 200 μg/g 的组合聚醚样品 2，各实验室按照样品分析的全部步骤，分别测定上述 2 个样品，测定 7 次计算标准偏差 S 。

硬质聚氨酯泡沫：编制单位统一提供不含目标组分的硬质聚氨酯泡沫样品，各实验室采用加标的方式进行检出限测定，加标量 HCFC-22、CFC-12、CFC-11 和 HCFC-141b 分别为 4μg、4μg、4μg 和 2μg；或者加标量 HCFC-22、CFC-12、CFC-11 和 HCFC-141b 分别为 2μg、2μg、2μg 和 1μg；各实验室按照样品分析的全部步骤，测定 7 次计算标准偏差 S 。

检出限根据《环境监测分析方法标准值修订技术导则》(HJ168-2010) 的规定，按式 (1) 计算。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%，当 n 为 7 时， $t(n-1,0.99) = 3.143$ 。

试样浓度按照表 1 进行。

(2) 实际样品测试

6 家验证实验室分别测试标准编制单位统一提供的 6 个硬质聚氨酯泡沫和 6 个组合聚醚样品，给出定性检测结果。

聚氨酯泡沫测试方法：用裁样刀裁取泡沫中间一块样品，长、宽、高均为 1cm 左右，用镊子夹住放入 40ml 样品瓶中，按照样品分析的全部步骤进行测定。

组合聚醚：用不锈钢药匙取约 10 mg 样品（约绿豆大小）于装有 10ml 实验用水的 40ml

样品瓶中，拧紧瓶盖，振荡混匀，放入顶空装置中，按照样品分析的全部步骤进行测定。

6.2 验证过程

6.2.1 主要工作过程

优选 5 家工业产品 ODS 检测实验室作为验证单位，并增加天津市生态环境监测中心作为验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

6.2.2 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：将 6 家验证实验室和本实验室结果的最大值，确定为本方法的检出限。
- (2) 本课题组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

6.2.3 方法验证结论

(1) 检出限：通过对 6 家实验室对《污染源 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 便携式气相色谱-质谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，组合聚醚样品中 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 ；硬质聚氨酯样品中 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 ；方法检出限满足检测要求，详见表 16 和表 17。

表16 组合聚醚样品方法检出限汇总表 单位： μg

目标化合物	实验室编号						本方法 检出限
	1 分测	2 浙江	3 山东	4 广东	5 天津	6 重庆	
CFC12	3	1	2	2	0.5	0.4	3
HCFC-22	2	0.5	2	2	0.4	0.4	2
CFC-11	2	0.7	2	2	0.4	0.5	2
HCFC-141b	0.6	0.5	0.5	0.9	0.2	0.5	0.9

表17 聚氨酯泡沫样品方法检出限汇总表 单位： μg

目标化合物	实验室编号						本方法 检出限
	1 分测	2 浙江	3 山东	4 广东	5 天津	6 重庆	
CFC12	2	0.6	2	2	0.5	0.7	2
HCFC-22	2	0.5	2	2	0.5	0.8	2
CFC-11	2	0.5	2	1	0.5	0.7	2
HCFC-141b	0.6	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.6

- (2) 实际样品定性检测：通过 6 家实验室对《污染源 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 便携式气相色谱-质谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，均得到了一致的定性结论。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

7 标准实施建议

本标准规定的便携式顶空/气相色谱-质谱法，适用于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）快速定性检测，具有较高的灵敏度，定性准确，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，监测技术和条件必将有所改善和提高。《蒙特利尔公约》在未来将有新的要求。因此，建议标准发布实施后，用于规范聚氨酯泡沫生产行业受控物质 HCFC-22、CFC-11、CFC-12 和 HCFC-141b 的监测工作；同时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] 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.
- [2] Francis A. Carey. Encyclopaedia Britannica[DB/OL]. <https://www.britannica.com/science/chlorofluorocarbon>.
- [3] Ozone-depleting Substances Regulations, 1998 (SOR/99-7), Current Regulation. Environment Canada of Government Canada [DB/OL]. 2015. <http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/eng/regulations/detailreg.cfm?intReg=15.html>.
- [4] 国家消耗臭氧层物质进出口管理办公室 [DB/OL]. <http://www.enviroie.org.cn/index?action=queryIndex>.
- [5] 联合国环境规划署. UNEP/OzL.Pro/ExCom/80/37.
- [6] 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.
- [7] 李同续. 硬质聚氨酯泡沫CFC-11替代技术[J]. 聚氨酯工业, 2005, 20(5): 5-8.
- [8] 曹力, 刘军. 低成本HCFC-141b型聚氨酯硬泡组合料的研制[C]//中国聚氨酯工业协会第十三次年会论文集, 2006: 211-214.
- [9] 关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书.
- [10] http://www.gov.cn/gzdt/2010-10/19/content_1725435.htm.
- [11] QB/T 5114-2017. 硬质聚氨酯泡沫塑料中残留发泡剂的测定[S].
- [12] ASTM D7132-2014. Standard test method for determination of retained blowing agent in extruded polystyrene foam[S].
- [13] GB/T 7371-1987. 工业用一氟三氯甲烷[S].
- [14] GB/T 7372-1987. 工业用二氟二氯甲烷[S].
- [15] GB/T 7375-2006. 工业用氟代甲烷类纯度的测定气相色谱法.
- [16] GB 35373-2017. 氢氟烃类灭火剂[S].

- [17] GB 4065-1983. 二氟一氯一溴甲烷灭火剂[S].
- [18] GB 6051-1985. 三氟一溴甲烷灭火剂[S].
- [19] GB 18614-2012. 七氟丙烷灭火剂[S].
- [20] GB 25971-2010. 六氟丙烷灭火剂[S].
- [21] DB32/T1718-2011. 硬质聚氨酯泡沫中残留发泡剂的测定[S].
- [22] DB32/T1719-2011. 聚苯乙烯泡沫中残留发泡剂的测定[S].
- [23]王燕,郭静卓,余辉等.聚氨酯硬质泡沫及组合聚醚中发泡剂的定性鉴定[J].聚氨酯工业,2014,29(06):41-44.
- [24]王燕,朱宇宏,曹丽芬等.顶空-气相色谱法测定硬质聚氨酯泡沫中氢氟氯烃类发泡剂的残留量[J].理化检验(化学分册),2017,53(1):89-92.
- [25]氟氯烃发泡剂的发展和生产状况[J].有机硅氟资讯,2009(1):22-23.
- [26]曹丽芬,王燕,余辉等.气相色谱法测定硬质聚氨酯泡沫中残留发泡剂含量[J].分析仪器,2016(3):38-41.
- [27]胡鹏飞,赵明桥,刘付建等.热脱附-气相色谱-质谱法测定聚氨酯发泡床垫中 12 种挥发性有机化合物[J].理化检验(化学分册),2018,54(11):1308-1312.
- [28]陈凤福.组合聚醚的稳定性研究[J].辽宁化工,1992(2):8-12.

附一：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：污染源 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
便携式气相色谱-质谱法

项目主编单位：中国环境监测总站

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、重庆市生态环境监测中心

项目负责人及职称：谭丽 高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：010-84943112

报告编写人及职称：谭丽 高级工程师

报告日期：2019 年 6 月 19 日

1 原始测试数据

本标准按照 HJ/T 168-2010 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的 6 家实验室分别为：1-国家环境分析测试中心、2-浙江省环境监测中心、3-山东省环境监测中心、4-广东省环境监测中心、5-天津市生态环境监测中心、6-重庆市生态环境监测中心。对《污染源 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 便携式气相色谱-质谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果见表 1-1~表 1-3。

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
杨文龙	男	33	工程师	分析化学	9	国家环境分析测试中心
刘金林	女	38	副研	分析化学	9	国家环境分析测试中心
杜禛宇	男	33	副研	环境科学	5	国家环境分析测试中心
孙晓慧	男	39	高工	环境科学	13	浙江省环境监测中心
刘劲松	男	49	教授级高工	环境科学	21	浙江省环境监测中心
周菁清	女	29	工程师	环境科学	4	浙江省环境监测中心
曹方方	女	31	工程师	分析化学	6	山东省环境监测中心
李红莉	女	49	研究员	环境工程	24	山东省环境监测中心
解光武	男	45	高级工程师	分析化学	21	广东省环境监测中心
张肇元	男	30	工程师	化学工程与工艺	8	天津市生态环境监测中心
王效国	男	29	工程师	环境工程	4	天津市生态环境监测中心
吴宇峰	女	45	高级工程师	化学	22	天津市生态环境监测中心
李斗果	男	42	高级工程师	环境保护	17	重庆市生态环境监测中心
皮宁宁	女	34	高级工程师	生物遗传学	10	重庆市生态环境监测中心
陈飞	男	39	工程师	化学	10	重庆市生态环境监测中心
谭铃	女	27	/	化学工程	2	重庆市生态环境监测中心

表 1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
便携式气相色谱-质谱仪	Mars-400 Plus	D2191460004	正常	国家环境分析测试中心
便携式气相色谱-质谱仪	HAPSITE smart	3913A-WLNGI	正常	浙江省环境监测中心
便携式气相色谱-质谱仪	Mars-400 Plus	D21915A0013	正常	山东省环境监测中心
便携式气相色谱-质谱仪	EXPEC 3500B	D21618B0004	良好	广东省环境监测中心
便携式气相色谱-质谱仪	HAPSITE ER	70080489	正常	天津市生态环境监测中心
便携式气相色谱-质谱仪	HAPSITE smart	70011310	正常	重庆市生态环境监测中心

表 1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯度、浓度、溶剂等	备注	验证单位
甲醇	默克	农残级	-	国家环境分析测试中心
一氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	国家环境分析测试中心
二氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	国家环境分析测试中心
三氯一氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	国家环境分析测试中心
一氟二氯乙烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	国家环境分析测试中心
甲醇	默克	农残级	-	浙江省环境监测中心
一氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	浙江省环境监测中心
二氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	浙江省环境监测中心
三氯一氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	浙江省环境监测中心
一氟二氯乙烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	浙江省环境监测中心
甲醇	默克	农残级	-	山东省环境监测中心
一氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	山东省环境监测中心

名称	生产厂家、规格	纯度、浓度、溶剂等	备注	验证单位
二氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	山东省环境监测中心
三氯一氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	山东省环境监测中心
一氟二氯乙烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	山东省环境监测中心
甲醇	默克	色谱纯	-	广东省环境监测中心
一氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	广东省环境监测中心
二氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	广东省环境监测中心
三氯一氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	广东省环境监测中心
一氟二氯乙烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	广东省环境监测中心
甲醇	默克	农残级	-	天津市生态环境监测中心
一氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	天津市生态环境监测中心
二氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	天津市生态环境监测中心
三氯一氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	天津市生态环境监测中心
一氟二氯乙烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	天津市生态环境监测中心
甲醇	默克	农残级	-	重庆市生态环境监测中心
一氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	重庆市生态环境监测中心
二氯二氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	重庆市生态环境监测中心
三氯一氟甲烷	美国 AccuStandard 公司	2 mg/ml, 甲醇	-	重庆市生态环境监测中心
一氟二氯乙烷	美国 AccuStandard 公司	0.2 mg/ml, 甲醇	-	重庆市生态环境监测中心

1.2 目标化合物的检出限原始数据

6 家实验室对《污染源 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 便携式气相色谱-质谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总, 其结果见表 1-4~表 1-15。

表 1-4 组合聚醚方法检出限测试数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019 年 6 月 19 日

目标组分	测定结果(μg)							平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	理论加标 量(μg)	方法检出 限(μg)
	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次				
CFC-12	3.99	4.20	4.37	2.82	3.34	2.57	3.82	3.59	0.6911	4.00	3
HCFC-22	5.01	3.61	3.94	4.16	3.87	3.48	3.37	3.92	0.5533	4.00	2
CFC-11	4.41	3.51	3.47	3.45	3.62	3.68	3.40	3.65	0.3504	4.00	2
HCFC-141b	2.17	2.16	2.61	2.26	2.02	2.16	2.12	2.14	0.1877	2.00	0.6

注：t 值为 3.143。

表 1-5 组合聚醚方法检出限测试数据表

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2019 年 6 月 20 日

目标组分	测定结果(μg)							平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	理论加标 量(μg)	方法检出 限(μg)
	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次				
CFC-12	1.97	2.37	2.24	2.00	1.66	2.07	1.47	1.97	0.3136	2.00	1
HCFC-22	2.30	2.28	2.10	2.16	2.41	2.00	2.06	2.19	0.1475	2.00	0.5
CFC-11	2.49	2.08	2.00	2.14	2.18	2.27	1.74	2.13	0.2321	2.00	0.7
HCFC-141b	1.24	0.92	1.09	1.05	0.98	0.83	0.97	1.01	0.1316	1.00	0.5

注：t 值为 3.143。

表 1-6 组合聚醚方法检出限测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心

测试日期：2019 年 6 月 20 日

目标组分	测定结果(μg)							平均值 (μg)	标准偏差	理论加标 量(μg)	方法检出 限(μg)
	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次	7 次				
CFC-12	3.88	3.70	4.49	4.56	3.80	3.93	4.12	4.07	0.3375	4.00	2
HCFC-22	4.29	4.00	3.70	4.54	4.69	3.87	3.92	4.15	0.3702	4.00	2
CFC-11	4.05	3.83	3.56	4.71	3.68	4.01	3.82	3.95	0.3765	4.00	2
HCFC-141b	1.92	2.07	1.94	2.02	1.71	1.84	1.73	1.89	0.1389	2.00	0.5

注：t 值为 3.143。

表 1-7 组合聚醚方法检出限测试数据表

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2019年6月18日

目标组分	测定结果(μg)							平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	理论加标 量(μg)	方法检出 限(μg)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
CFC-12	4.32	3.74	4.10	3.00	4.07	4.34	4.25	3.97	0.4758	4.00	2
HCFC-22	4.42	3.96	2.80	3.96	4.16	4.07	4.00	3.91	0.5153	4.00	2
CFC-11	3.73	3.37	4.06	3.68	2.94	3.12	3.99	3.56	0.4266	4.00	2
HCFC-141b	2.12	2.07	2.27	2.10	1.83	1.41	1.83	1.95	0.2853	2.00	0.9

注：t 值为 3.143。

表 1-8 组合聚醚方法检出限测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2019年6月21日

目标组分	测定结果(μg)							平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	理论加标 量(μg)	方法检出 限(μg)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
CFC-12	2.24	2.01	1.84	2.09	1.91	1.80	2.01	1.99	0.1518	2.00	0.5
HCFC-22	2.02	2.24	2.05	2.10	1.99	1.94	2.13	2.07	0.0996	2.00	0.4
CFC-11	2.22	2.26	2.16	2.31	2.27	1.94	2.26	2.20	0.1250	2.00	0.4
HCFC-141b	1.01	1.10	0.93	1.00	0.95	0.94	0.99	0.99	0.0581	1.00	0.2

注：t 值为 3.143。

表 1-9 组合聚醚方法检出限测试数据表

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2019年6月19日

目标组分	测定结果(μg/g)							平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	理论加标 量(μg)	方法检出 限(μg)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
CFC-12	1.87	1.97	1.96	1.63	1.75	1.84	1.82	1.83	0.1184	2.00	0.4
HCFC-22	2.10	1.99	2.02	2.13	1.88	1.83	2.12	2.01	0.1176	2.00	0.4
CFC-11	2.12	2.38	1.91	2.33	2.12	2.11	2.25	2.17	0.1594	2.00	0.5
HCFC-141b	1.08	1.17	0.99	0.85	0.78	0.98	1.11	0.99	0.1416	1.00	0.5

注：t 值为 3.143。

表 1-10 硬质聚氨酯泡沫样品方法检出限测试数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019年6月19日

目标组分	测定结果(μg)							平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	理论加标 量(μg)	方法检出 限(μg)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
CFC-12	2.87	3.58	3.48	3.49	3.97	3.84	3.42	3.52	0.3531	4.00	2
HCFC-22	4.27	3.56	4.47	4.53	3.62	3.97	4.21	4.09	0.3888	4.00	2
CFC-11	3.95	3.20	3.78	3.71	3.25	4.00	4.20	4.00	0.3784	4.00	2
HCFC-141b	1.89	1.73	1.86	2.02	2.29	1.84	1.89	1.90	0.1811	2.00	0.6

注：t 值为 3.143。

表 1-11 硬质聚氨酯泡沫样品方法检出限测试数据表

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2019年6月20日

目标组分	测定结果(μg)							平均值 (μg)	标准偏差 (μg)	理论加标 量(μg)	方法检出 限(μg)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
CFC-12	1.84	1.94	2.00	2.21	2.36	2.17	2.10	2.09	0.1765	2.00	0.6
HCFC-22	1.80	1.87	1.85	1.94	2.05	1.97	2.20	1.95	0.1365	2.00	0.5
CFC-11	2.32	2.58	2.60	2.55	2.36	2.34	2.33	2.44	0.1292	2.00	0.5
HCFC-141b	1.07	1.01	0.89	1.04	1.07	0.97	0.89	0.99	0.0776	1.00	0.3

注：t 值为 3.143。

表 1-12 硬质聚氨酯泡沫样品方法检出限测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心

测试日期：2019年6月20日

目标组分	测定结果(μg)							平均值 (μg)	标准偏差	理论加标 量(μg)	方法检出 限(μg)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
CFC-12	3.94	4.62	3.91	3.38	4.07	3.80	4.40	4.02	0.4036	4.00	2
HCFC-22	3.47	3.88	3.24	4.03	3.07	3.64	3.58	3.56	0.3357	4.00	2
CFC-11	3.77	4.31	4.23	4.56	3.73	3.50	4.17	3.95	0.3768	4.00	2
HCFC-141b	1.68	1.60	1.78	1.58	1.80	1.65	1.42	1.64	0.1282	2.00	0.4

注：t 值为 3.143。

表 1-13 硬质聚氨酯泡沫样品方法检出限测试数据表

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2019年6月18日

目标组分	测定结果(µg)							平均值 (µg)	标准偏差 (µg)	理论加标 量(µg)	方法检出 限(µg)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
CFC-12	4.63	5.06	4.53	3.67	4.07	4.48	4.32	4.39	0.4397	4.00	2
HCFC-22	4.94	5.55	5.66	4.66	4.43	4.64	4.93	4.97	0.4675	4.00	2
CFC-11	4.14	4.10	4.09	3.25	4.06	3.81	3.98	3.92	0.3146	4.00	1
HCFC-141b	1.90	2.28	2.07	1.91	2.28	2.01	2.13	2.08	0.1574	2.00	0.5

注：t 值为 3.143。

表 1-14 硬质聚氨酯泡沫样品方法检出限测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2019年6月21日

目标组分	测定结果(µg)							平均值 (µg)	标准偏差 (µg)	理论加标 量(µg)	方法检出 限(µg)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
CFC-12	2.01	2.12	1.97	2.21	2.34	2.05	2.16	2.12	0.1275	2.00	0.5
HCFC-22	2.09	2.07	2.12	1.99	2.42	2.04	2.13	2.12	0.1395	2.00	0.5
CFC-11	1.95	1.77	2.10	1.93	2.09	1.80	1.86	1.93	0.1306	2.00	0.5
HCFC-141b	0.90	0.97	0.88	0.89	1.09	0.96	1.10	0.97	0.0920	1.00	0.3

注：t 值为 3.143。

表 1-15 硬质聚氨酯泡沫样品方法检出限测试数据表

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2019年6月19日

目标组分	测定结果(µg/g)							平均值 (µg)	标准偏差 (µg)	理论加标 量(µg)	方法检出 限(µg)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次				
CFC-12	1.88	2.10	1.91	2.26	1.62	1.92	1.82	1.93	0.2037	2.00	0.7
HCFC-22	1.87	1.67	1.96	2.15	1.85	1.38	1.70	1.80	0.2446	2.00	0.8
CFC-11	2.06	2.28	2.17	2.56	2.10	1.96	2.01	2.16	0.2036	2.00	0.7
HCFC-141b	1.02	1.19	1.08	1.14	0.93	0.94	0.92	1.03	0.1096	1.00	0.4

注：t 值为 3.143。

1.3 其他需要说明的问题

无。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果见表 2-1 和表 2-2 所示。

表 2-1 组合聚醚样品方法检出限汇总表 单位：μg

目标化合物	实验室编号						本方法 检出限
	1 分测	2 浙江	3 山东	4 广东	5 天津	6 重庆	
CFC12	3	1	2	2	0.5	0.4	3
HCFC-22	2	0.5	2	2	0.4	0.4	2
CFC-11	2	0.7	2	2	0.4	0.5	2
HCFC-141b	0.6	0.5	0.5	0.9	0.2	0.5	0.9

表 2-2 聚氨酯泡沫样品方法检出限汇总表 单位：μg

目标化合物	实验室编号						本方法 检出限
	1 分测	2 浙江	3 山东	4 广东	5 天津	6 重庆	
CFC12	2	0.6	2	2	0.5	0.7	2
HCFC-22	2	0.5	2	2	0.5	0.8	2
CFC-11	2	0.5	2	1	0.5	0.7	2
HCFC-141b	0.6	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.6

结论：通过对 6 家实验室对《污染源 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 便携式气相色谱-质谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，组合聚醚样品中 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；硬质聚氨酯样品中 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；方法检出限满足检测要求。

2.2 实际样品定性检测结果汇总

6 家实验室对编制单位提供的统一样品进行定性检测，检测结果统计见表 2-3 和表 2-4：

表 2-3 组合聚醚实际样品检测结果汇总表

目标物	实验室编号	组合聚醚 样品 1	组合聚醚 样品 2	组合聚醚 样品 3	组合聚醚 样品 4	组合聚醚 样品 5	组合聚醚 样品 6
CFC-12	1 分测	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2 浙江	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3 山东	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	4 广东	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	5 天津	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	6 重庆	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
HCFC-22	1 分测	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2 浙江	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3 山东	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	4 广东	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	5 天津	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	6 重庆	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
CFC-11	1 分测	检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2 浙江	检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3 山东	检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	4 广东	检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	5 天津	检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	6 重庆	检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
HCFC-141b	1 分测	检出	检出	未检出	未检出	检出	未检出
	2 浙江	检出	检出	未检出	未检出	检出	未检出
	3 山东	检出	检出	未检出	未检出	检出	未检出
	4 广东	检出	检出	未检出	未检出	检出	未检出
	5 天津	检出	检出	未检出	未检出	检出	未检出
	6 重庆	检出	检出	未检出	未检出	检出	未检出

表 2-4 硬质聚氨酯泡沫实际样品检测结果汇总表

目标物	实验室编号	硬质聚氨酯泡沫样品 1	硬质聚氨酯泡沫样品 2	硬质聚氨酯泡沫样品 3	硬质聚氨酯泡沫样品 4	硬质聚氨酯泡沫样品 5	硬质聚氨酯泡沫样品 6
CFC-12	1 分测	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2 浙江	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3 山东	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	4 广东	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	5 天津	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	6 重庆	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
HCFC-22	1 分测	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2 浙江	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3 山东	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	4 广东	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	5 天津	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	6 重庆	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
CFC-11	1 分测	检出	检出	检出	未检出	未检出	未检出
	2 浙江	检出	检出	检出	未检出	未检出	未检出
	3 山东	检出	检出	检出	未检出	未检出	未检出
	4 广东	检出	检出	检出	未检出	未检出	未检出
	5 天津	检出	检出	检出	未检出	未检出	未检出
	6 重庆	检出	检出	检出	未检出	未检出	未检出
HCFC-141b	1 分测	未检出	未检出	未检出	检出	未检出	检出
	2 浙江	未检出	未检出	未检出	检出	未检出	检出
	3 山东	未检出	未检出	未检出	检出	未检出	检出
	4 广东	未检出	未检出	未检出	检出	未检出	检出
	5 天津	未检出	未检出	未检出	检出	未检出	检出
	6 重庆	未检出	未检出	未检出	检出	未检出	检出

通过 6 家实验室对《污染源 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 便携式气相色谱-质谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，均得到了一致的定性结论。

3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

6 家实验室验证结果表明：

- (1) 检出限：通过对 6 家实验室对《污染源 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 便携式气相色谱-质谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，组合聚醚样品中 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 ；硬质聚氨酯样品中 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 ；方法检出限满足检测要求。

(2) 实际样品定性检测：通过 6 家实验室对《污染源 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 便携式气相色谱-质谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，均得到了一致的定性结论。

本方法各项特性指标均达到预期要求。