

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T □□□□—200□

代替 HJBZ 20—1997

环境标志产品技术要求 家用杀虫气雾剂

Technical Requirement for Environmental Labeling Products

—Household Insecticide Aerosol

(征求意见稿)

200□-□□-□□ 发布

200□-□□-□□ 实施

国家环境保护总局 发布

目 次

前 言.....	III
1. 适用范围.....	1
2. 规范性引用文件.....	1
3. 术语和定义.....	1
4. 基本要求.....	1
5. 技术内容.....	2
6. 检验方法.....	2
附录 A (规范性附录).....	3
附录 B (规范性附录).....	6
附录 C (规范性附录).....	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保证家用杀虫气雾剂在使用过程中的杀虫功效以及维护人体健康，改善室内空气质量，制定本标准。

本标准对家用杀虫气雾剂中的产品毒性、苯系物含量、不同类型产品中挥发性有机化合物，提出了限量要求。

本标准对《环境标志产品认证技术要求 卫生杀虫气雾剂》（HJBZ 20—1997）的技术内容进行了部分改动。

本标准与 HJBZ 20—1997 相比主要变化如下：

- 产品名称由“卫生杀虫气雾剂”改为“家用杀虫气雾剂”；
- 基本要求中对产品须取得国家级农药登记证和省级卫生许可证，改为产品应取得农药登记证或农药临时登记证和产品应取得农药生产批准证书；
- 基本要求中对气雾罐的质量要求由 GB13042-1991 改为应符合 GB13042 标准要求；
- 增加了对产品中 VOC 的定义、技术要求及检验方法；
- 增加了对产品中苯系物的定义、技术要求及检验方法；
- 对产品的毒性和药效指标进行相应调整。

本部分的附录 A、附录 B、附录 C 为规范性附录。

本标准为指导性标准，用于中国环境标志产品认证。

本标准由国家环保总局科技标准司提出。

本标准主要起草单位：国家环境保护总局环境发展中心、江苏同大股份有限公司、上海庄臣有限公司、河北康达有限公司、中山市榄菊日用制品有限公司、福建省金鹿日化股份有限公司、广东莱雅化工有限公司、北京微量化学研究所。

本标准国家环境保护总局 年 月 日批准。

本标准自 年 月 日起实施，自实施之日起代替 HJBZ 20—1997。

本标准由国家环境保护总局解释。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

HJBZ 20—1997

环境标志产品技术要求 家用杀虫气雾剂

1. 适用范围

本标准规定了家用杀虫气雾剂环境标志产品的术语和定义、基本要求、技术内容和检验方法。

本标准适用于申请中国环境标志产品认证的家用杀虫气雾剂。

2. 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 606 水分测定通用方法 卡尔·费休法测定

GB 13042 包装容器 气雾罐

GB 18419 家用卫生杀虫用品 杀虫气雾剂

3. 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 家用杀虫气雾剂

将药液密封盛装在有阀门的容器内，在抛射剂作用下一次或多次喷出微小液珠或雾滴，可直接使用的灌装制剂。

3.2 挥发性有机化合物 volatile organic compound (VOC)

挥发性有机化合物 (VOC) 是指在常压 (101.3 kPa) 下，除 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) 和 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) 外，沸点低于 216℃ 的有机化合物。

3.3 苯系物

本标准中的苯系物仅指苯、甲苯、二甲苯、乙苯。

4. 基本要求

4.1 产品应取得农药登记证或农药临时登记证。

4.2 产品应取得农药生产批准证书。

4.3 产品质量应符合相应的执行标准要求。

4.4 气雾罐应符合 GB13042《包装容器 气雾罐》标准的要求。

4.5 企业污染物排放必须符合国家或地方规定的污染物排放标准。

5. 技术内容

- 5.1 产品中不得使用氟氯化碳（CFCs）。
- 5.2 产品毒性需达到农业部认定的微毒级要求。
- 5.3 苯系物含量（以苯计）应不大于 50mg/L。
- 5.4 不同类型产品中挥发性有机化合物的控制要求见表 1。

表 1 产品中挥发性有机化合物的控制指标

产品类别	VOC 质量百分含量控制指标
杀爬虫杀虫气雾剂	≤45%
全害虫型杀虫气雾剂	≤50%
杀飞虫杀虫气雾剂	≤50%
全释放型杀虫气雾剂	≤55%

6. 检验方法

- 6.1 技术内容中 5.1 要求通过文件审核结合现场检查的方式进行验证。
- 6.2 技术内容中 5.2 要求通过文件审核的方式进行验证。
- 6.3 技术内容中 5.3 要求按照附录 A 规定的方法检验。
- 6.4 技术内容中 5.4 要求按照附录 B、附录 C 规定的方法检验。

附录 A

(规范性附录)

家用杀虫气雾剂中苯、甲苯、二甲苯、乙苯的测定 气相色谱分析法

A.1 适用范围

本方法适用于家用杀虫气雾剂罐内液体中苯、甲苯、二甲苯、乙苯的测定。

检出限量：苯 1 mg/kg、甲苯 1 mg/kg、二甲苯 1 mg/kg、乙苯 1 mg/kg。

A.2 方法原理

将试样直接注入气相色谱仪中，经毛细管柱使被测组份分离，用氢火焰离子化检测器检测，以外标法定量。

A.3 仪器设备

A.3.1 气相色谱仪

仪器设备应根据制造商的相关说明进行安装和使用。所有与测试试样接触的仪器部件都应该由耐试样的材料（如玻璃）制成，并且本身不会产生化学变化。

A.3.2 配备分流进样的进样系统

气相色谱仪应有一个配备分流装置的进样口。分流比应可以调整且能够受到监控。进样口衬管内应有硅烷化玻璃棉以留住非挥发性成分，如需要，应清洁衬管并添充新的玻璃棉或更换衬管以排除由于粘性物（如被吸附的化合物）造成的误差。色谱峰拖尾显示可能存在吸附，尤其是低挥发性的成分。

A.3.3 柱温箱

柱温箱的温度应能够在 40℃ 至 320℃ 进行等温和程序升温控制操作。柱温箱温度波动不应超过 1℃。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。

A.3.4 火焰离子化检测器（FID）

FID 应能够在高达 320℃ 的温度条件下操作。为了防止冷凝，检测器的温度应至少高于柱温箱最高使用温度 10℃。检测器的气体供给、样品注射量、分流比和增益设置应进行最优化处理，使用于计算的信号（峰面积）与物质数量成比例。

A.3.5 毛细管柱

毛细管柱应由玻璃或石英玻璃制成。色谱柱的长度应能足够分离挥发性有机化合物组分，其最大内径可以是 0.32 mm，并涂以适当膜厚度的二甲基聚硅氧烷涂层，以提供良好的峰的分离。可以选择固定相和柱长度以符合特殊分离的要求。

A.3.6 注射器

注射器的容量至少应为进样量的两倍。

A.3.7 样品瓶

使用由化学惰性材料（如玻璃）制成的样品瓶，其可用合适的瓶盖（如以聚四氟乙烯涂层的橡胶膜）密封。

A.3.8 气体过滤器

过滤器应安装在气相色谱仪的连接管中以吸收气体中残留的杂质。

A.3.9 气体

A.3.9.1 载气：干燥、无氧氮气、氮气或氢气，纯度至少为体积分数 99.995%。

A.3.9.2 检测器内气体（燃气和助燃气）：纯度至少为体积分数 99.995% 的氢气以及空气（制备），不含有机化合物。

A.3.9.3 辅助气体（隔垫吹扫和尾吹气）：与载气具有相同性质的氮或氦。

A.4 试剂

A.4.1 校准化合物

A.4.1.1 苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

A.4.1.2 甲苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

A.4.1.3 乙苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

A.4.1.4 二甲苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

A.4.2 稀释溶剂

使用适于稀释试样的有机溶剂，其纯度至少为质量分数 99%，但不能含有任何干扰苯系物测定的物质，如造成色谱图上与苯系物峰重叠的物质。应进行单独注射溶剂的操作以便观察污染物以及可能存在的干扰峰。例如甲醇。

A.5 测试步骤

A.5.1 气相色谱分析条件

A.5.1.1 色谱操作条件（推荐使用）

涂有二甲基聚硅氧烷涂层的毛细管柱：30m*0.30mm*1.0μm

进样方式：分流进样，分流比可调；

载气流速：1.0mL/min；

氢气流速：30mL/min；

空气流速：380mL/min；

柱温：程序升温，40℃保持 4min，然后以 10℃/min 升至 300℃保持 5min；

进样口温度：300℃；

检测器温度：310℃；

尾吹：30mL/min。

A.5.1.2 进样量和分流比应匹配，以便不超过色谱柱的容量，并在检测器的线性范围内。不对称峰可能会给出气相色谱系统过载的提示。

A.5.2 产品的定性分析

A.5.2.1 按 A.5.1 所示使仪器参数最优化。

A.5.2.2 被测物保留时间的测定：注入 1 μL 含 A.4.1 所示被测物的标准的溶液。记录各被测物标准组份的保留时间，各被测物标准组份的出峰顺序见图 A.1。

A.5.2.3 定性检验样品中的组份：取 1 μL 家用杀虫气雾剂罐体内液体（见附录 B.7.1）注入色谱仪中，并从图 A.1 中确定是否存在被测物。

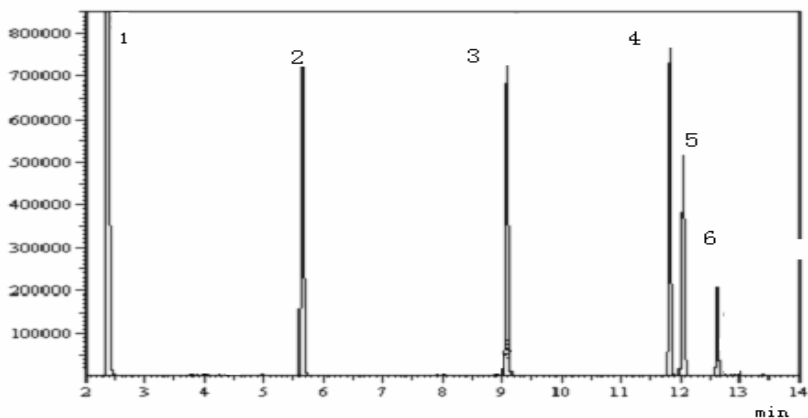


图 A.1 被测物在二甲基聚硅氧烷毛细管柱上的出峰顺序

注：峰 1—溶剂甲醇，峰 2—苯，峰 3—甲苯，峰 4—乙苯，峰 5—二甲苯(间、对)，峰 6—二甲苯(邻)。

A.5.3 混合标准溶液的配制及绘制标准曲线：按 A.5.2 检测出的被测物分别称取 A.4.1 中的化合物，以甲醇为溶剂配置不同浓度的混合标准溶液。其校准物最高浓度应在检测器的线性范围内，且在色谱仪上的信号要大于试样中被测物在色谱仪上产生的信号，按 A.5.1 所示条件测定，以被测物标准液浓度为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标计算其线性回归方程或绘制标准曲线。

A.5.4 样品测定：

待仪器稳定后，取杀虫气雾剂罐体内液体（见附录 B.7.1）1μL 进样测试，记录测试结果。

A.6 结果计算

以测定试样的峰高或峰面积在标准曲线上查出相应的浓度，或按 A.5.3 得出的线性回归方程计算出试样的浓度 μg/mL,按式 A.1 计算苯系物（以苯计）含量。

$$C_{\text{苯系物}} = C_{\text{苯}} + 0.848 \times C_{\text{甲苯}} + 0.736 \times (C_{\text{二甲苯}} + C_{\text{乙苯}}) \tag{A.1}$$

式中：

$C_{\text{苯}}$ — 杀虫气雾剂罐体内液体苯含量，mg/mL；

$C_{\text{甲苯}}$ — 杀虫气雾剂罐体内液体甲苯含量，mg/mL；

$C_{\text{二甲苯}}$ —杀虫气雾剂罐体内液体二甲苯含量，mg/mL；

$C_{\text{乙甲苯}}$ — 杀虫气雾剂罐体内液体乙苯含量，mg/mL；

0.848 — 苯摩尔质量与甲苯摩尔质量的比值；

0.736 —苯摩尔质量与二甲苯摩尔质量的比值。

计算结果应取二次测定结果的平均值，二次测定的相对偏差应小于 10%。

附录 B
(规范性附录)

家用杀虫气雾剂中挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 气相色谱法

B.1 范围

本方法规定了家用杀虫气雾剂中挥发性有机化合物(VOC)含量的测定方法。适用于以丙丁烷、液化气体或压缩气体等为抛射剂的家用杀虫气雾剂 VOC 含量的测试。

B.2 定义**B.2.1 挥发性有机化合物(VOC)**

挥发性有机化合物(VOC)是指在常压(101.3kPa)下除 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)和 1,1-二氟乙烷(HFC-152a)外,沸点低于 216℃的有机化合物。

B.3 原理

试样经称量家用杀虫气雾剂中抛射剂质量及液体质量,再通过气相色谱分析技术取家用杀虫气雾剂中的液体直接进样,以正十二烷为标记物区分测定挥发性有机化合物(VOC)含量。

B.4 仪器设备**B.4.1 气相色谱仪**

仪器设备应根据制造商的相关说明进行安装和使用。所有与测试试样接触的仪器部件都应该由耐试样的材料(如玻璃)制成,并且本身不会产生化学变化。

B.4.2 配备分流进样的进样系统

气相色谱仪应有一个配备分流装置的进样口。分流比应可以调整且能够受到监控。进样口衬管内应有硅烷化玻璃棉以留住非挥发性成分,如需要,应清洁衬管并添充新的玻璃棉或更换衬管以排除由于粘性物(如被吸附的化合物)造成的误差。色谱峰拖尾显示可能存在吸附,尤其是低挥发性的成分。

B.4.3 柱温箱

柱温箱的温度应能够在 40℃至 320℃进行等温和程序升温控制操作。柱温箱温度波动不应超过 1℃。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。

B.4.4 火焰离子化检测器(FID)

FID 应能够在高达 320℃的温度条件下操作。为了防止冷凝,检测器的温度应至少高于柱温箱最高使用温度 10℃。检测器的气体供给、样品注射量、分流比和增益设置应进行最优化处理,使用于计算的信号(峰面积)与物质数量成比例。

B.4.5 毛细管柱

毛细管柱应由玻璃或石英玻璃制成。柱的长度应能足够分离挥发性有机化合物组分,其最大内径可以是 0.50 毫米,并涂以适当膜厚度的固定相二甲基聚硅氧烷,以提供良好的峰的分离,所选择的毛细管柱其分离度 R 不小于 B.4.5.1 的计算结果。

B.4.5.1 色谱柱柱效的确认试验:

取适量的正十二烷、正十四烷于甲醇中,以 B.7.3 色谱条件进样 0.5μL,测试结果见图 1,按式 1 计算此色谱柱的分离度。

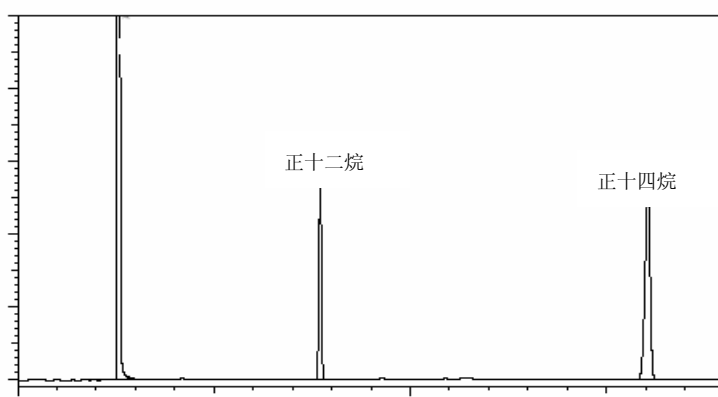


图 1 色谱柱柱效的测试结果

分离度 R 的计算:

$$R = \frac{2 \times (t_2 - t_1)}{W_1 + W_2} = \frac{2 \times (7.362 - 5.171)}{0.697 + 0.521} = 3.6 \quad \text{B.1}$$

其中:

t_2 —正十四烷保留时间, min;

t_1 —正十二烷保留时间, min;

W_1 —正十二烷峰宽, min;

W_2 —正十四烷峰宽, min。

B.4.6 注射器

注射器至少应具有进样量两倍的容量。

B.4.7 电子天平

量程 $\geq 1000\text{g}$, 读数精度 $\leq 0.1\text{g}$ 。

B.4.8 样品瓶

使用由化学惰性材料(如玻璃)制成的样品瓶, 可以使用合适的隔膜(如以聚四氟乙烯涂层的橡胶膜)瓶盖对这些样品瓶进行密封。

B.4.9 气体过滤器

过滤器应安装在气相色谱仪的连接管中以吸收气体中残留的杂质(参见 B.4.10)。

B.4.10 气体

B.4.10.1 载气: 干燥无氧氮气、氮气或氢气, 纯度至少为 99.995% (体积百分数)。

B.4.10.2 检测器气体(燃气和助燃气): 纯度至少为 99.995% (体积百分数) 的氢气以及空气(制备), 无有机化合物。

B.4.10.3 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气): 与载气具有相同性质的氮或氦。

B.5 试剂

B.5.1 标记物

用于按 VOC 定义区分 VOC 组分与非 VOC 组分的化合物。用正十二烷(沸点: 216°C)作为标记

物以区分沸点低于或等于 216℃ 的有机化合物。

B.6 取样

取确有代表性的试样进行测试。

B.7 测试步骤

B.7.1 任取一罐家用杀虫气雾剂试样，称取质量 (W_s)，精确至 0.1 g，在 -15℃ 低温箱中垂直放置 4h，取出后使用金属针状物压刺家用杀虫气雾剂罐体的顶部（若家用杀虫气雾剂所使用的抛射剂为易燃性气体，则严禁在罐体上钻孔），使家用杀虫气雾剂罐体内的抛射剂由空隙排放出，如排放出雾状气体，则重复此过程。待抛射剂气体释放完后，在 46℃ 恒温水浴中垂直放置 1h，取出擦干，称取其质量 (W_1)，精确至 0.1 g。 $W_s - W_1$ 为抛射剂气体的质量 (W_p)。排空罐体内的液体，称空罐的质量 (W_2)，精确至 0.1 g。 $W_1 - W_2$ 为家用杀虫气雾剂罐体内液体的质量 (W_L)。保存好液体部分进行以下测试。

B.7.2 含水量

家用杀虫气雾剂液体^注含水量 (W_{H_2O}) 按 GB/T 606—2003 水分测定通用方法 卡尔·费休法测定。

注 — 醇基型或水基型家用杀虫气雾剂应进行此项测试。

B.7.3 气相色谱分析条件

B.7.3.1 气相色谱分析条件（推荐使用）

色谱柱：二甲基聚硅氧烷涂层毛细管柱，7 m x 0.32 mm 内径 x 1.0 μm 膜厚；
进样口温度：300℃；
检测器温度：320℃；
柱温：程序升温，初始温度 50℃，以 12℃/min 升至 310℃ 保持 2min；
载气：高纯氮；
载气流量：1.0 mL/min
分流比：分流进样，分流比可调
进样量：0.5 μL

B.7.3.2 注射量和分流比应相匹配，以便不超过色谱柱的容量，并在检测器的线性范围内。不对称峰提示气相色谱系统可能过载。

B.7.3.3 将标记物注入气相色谱仪中，测定其在聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的保留时间，以便按 B.2.1 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分点。

B.7.3.4 将 0.5 μL 的家用杀虫气雾剂液体注入气相色谱仪中，并记录色谱图。

B.8 计算

B.8.1 计算家用杀虫气雾剂液体的 VOC 含量(T_V)

$$T_V = (1 - W_{H_2O}) \times \frac{\sum_{i=1}^m A_i}{\sum_{j=1}^n A_j} \times 100 \quad B.2$$

式 B.2 中：

T_V — 家用杀虫气雾剂液体的 VOC 含量；

A_i — 峰面积；

W_{H_2O} ——杀虫气雾剂液体中水分的质量分数。

A_j ——峰面积；

m ——第 m 色谱峰（正十二烷峰）；

n ——所有色谱峰。

B.8.2 计算家用杀虫气雾剂的 VOC 含量

$$\text{VOC \%} = \frac{W_L \times T_V + W_p / (1 + \phi_{\text{HFC-134a / 丙丁烷}} + \phi_{\text{HFC-152a / 丙丁烷}})}{W_p + W_L} \times 100$$

B.3

式 B.3 中：

W_L ——杀虫气雾剂液体的质量，g；

T_V ——杀虫气雾剂液体的 VOC 质量分数；

W_p ——杀虫气雾剂抛射剂气体的质量，g；

$\Phi_{\text{HFC-134a / 丙丁烷}}$ ——HFC-134a 与丙丁烷的质量比；

$\Phi_{\text{HFC-152a / 丙丁烷}}$ ——HFC-152a 与丙丁烷的质量比；

如果两次测试结果（VOC 质量百分含量）的相对偏差大于 5%，则重复上述步骤。

附录 C
(规范性附录)

家用杀虫气雾剂抛射剂中丙丁烷与四氟乙烷、丙丁烷与二氟乙烷质量比的测定 气相色谱法

C.1 范围

本方法适用与家用杀虫气雾剂抛射剂中丙丁烷与 1,1,1,2—四氟乙烷 (HFC-134a)、丙丁烷与 1,1—二氟乙烷 (HFC-152a) 质量比的测定。

C.2 原理

抽取家用杀虫气雾剂中抛射剂直接注入装有毛细管柱的气相色谱仪中，使其中的各组分分离，用火焰离子化检测器测定丙丁烷与 1,1,1,2—四氟乙烷 (HFC-134a)、丙丁烷与 1,1—二氟乙烷 (HFC-152a) 质量比。

C.3 校准用气体

高压瓶：瓶内装有所选择的纯的气体（甲烷^注、HFC-134a、HFC-152a）组分。

注 - 用甲烷代替丙丁烷。

C.4 校准用混合气体的制备

用注射器^{注1}取等体积的纯的（或是预先制备的已知浓度的）甲烷气体、纯的（或是预先制备的已知浓度的）1,1,1,2—四氟乙烷 (HFC-134a) 气体、纯的（或是预先制备的已知浓度的）1,1—二氟乙烷 (HFC-152a) 气体，注入气体混合器^{注2}中混匀，待测。

注 1 - 注射器应符合 GB/T 10248—2005 5.2 的要求。

注 2 - 气体混合器应符合 GB/T 10248—2005 6.2 的要求。

C.5 取样

取一截适当长度的内径略大于试样阀杆直径的塑料管将其与阀杆对接，摇动试样 6 次，倒置试样，适当用力按压阀杆，排空阀杆内的药液。将塑料管的另一端与玻璃注射器连接，适当用力按压阀杆收集试样排出的抛射剂，待测。

C.6 测试条件

见 GB/T19602-2004

C.7 测试步骤

C.7.1 将已制备的校准用混合气体注入气相色谱仪中，测定其保留时间、峰面积，并按下式计算其响应值的比值 f。

$$f_{HFC-134a / 甲烷} = \frac{16 \times A_{HFC-134a}}{102 \times A_{甲烷}} \tag{C.1}$$

$$f_{HFC-152a / 甲烷} = \frac{16 \times A_{HFC-152a}}{66 \times A_{甲烷}} \tag{C.2}$$

式 C.1、式 C.2 中：

$f_{\text{HFC-134a/甲烷}}$ — HFC-134a 质量响应值与甲烷质量响应值之比；

$f_{\text{HFC-134a/甲烷}}$ — HFC-152a 质量响应值与甲烷质量响应值之比；

$A_{\text{HFC-134a}}$ — HFC-134a 的峰面积；

$A_{\text{HFC-152a}}$ — HFC-152a 的峰面积；

$A_{\text{甲烷}}$ — 甲烷的峰面积；

16 — 甲烷摩尔质量；

66 — HFC-152a 摩尔质量；

102 — HFC-134a 摩尔质量。

C.7.2 将抽取的气样（C.5）1mL 注入气相色谱仪中，测定其保留时间并记录其峰面积，如果其色谱图显示有丙丁烷与 HFC-134a 或 HFC-152a，则按 C.7.3 计算丙丁烷与 HFC-134a 或 HFC-152a 的质量比值。

C.7.3 结果计算

$$\varphi_{\text{HFC-134a/丙丁烷}} = \frac{A_{\text{HFC-134a}}}{A_{\text{丙丁烷}} \times f_{\text{HFC-134a/甲烷}}} \quad \text{C.3}$$

$$\varphi_{\text{HFC-152a/丙丁烷}} = \frac{A_{\text{HFC-152a}}}{A_{\text{丙丁烷}} \times f_{\text{HFC-152a/甲烷}}} \quad \text{C.4}$$

式 C.3、式 C.4 中：

$\Phi_{\text{HFC-134a/丙丁烷}}$ — HFC-134a 与丙丁烷的质量比；

$\Phi_{\text{HFC-152a/丙丁烷}}$ — HFC-152a 与丙丁烷的质量比；

$A_{\text{丙丁烷}}$ — 丙丁烷的峰面积。