

中华人民共和国国家标准

GB/T 39107—2020

消费品中可挥发性有机物含量的测定 静态顶空进样法

Determination of volatile organic compounds content for consumer products—
Static headspace sampling method

2020-10-21 发布

2020-10-21 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
1 范围	1
2 试剂和材料	1
3 仪器与设备	1
4 气相色谱/质谱联用法	2
5 气相色谱法	4
附录 A (资料性附录) 13 种可挥发性有机物信息	6
附录 B (资料性附录) 标准物质选择离子监测色谱图	7
附录 C (资料性附录) 标准物质气相色谱图	8



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国消费品安全标准化技术委员会(SAC/TC 508)提出并归口。

本标准起草单位:山东省产品质量检验研究院、山东衣拉拉服饰有限公司、安徽松泰包装材料有限公司、青岛众瑞智能仪器有限公司、优标(厦门)技术服务有限公司、山东农业工程学院、九牧厨卫股份有限公司、蒙娜丽莎集团股份有限公司、山东建筑大学、中国标准化研究院、中国检验检疫科学研究院。

本标准主要起草人:周加彦、高翠玲、贾彦来、贺祥珂、黄秋琼、韩智峰、陈良权、于洋、刘霞、于永梅、柳永杰、齐继业、甄秀春、张桂芹、陈倩雯、李海玉、王志娟、林晓伟、张旗康、萧礼标、闻万梁、李晓彤、乔枫。



消费品中可挥发性有机物含量的测定

静态顶空进样法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。实验中使用的化学试剂为易挥发有毒物质,应在通风柜内进行,操作时应按要求佩戴防护器具,避免接触皮肤和衣物。

1 范围

本标准规定了消费品材料中二氯甲烷、正己烷、苯、三氯乙烯、甲苯、乙苯、间-二甲苯、对-二甲苯、邻-二甲苯、环己酮、1,3,5-三甲苯、硝基苯、异佛尔酮 13 种可挥发性有机物(以下简称 13 种可挥发性有机物)含量的静态顶空进样测定方法,包括气相色谱/质谱联用法和气相色谱法。

本标准适用于含有 13 种可挥发性有机物的各类消费品材料,如木材、发泡材料、涂料、胶黏剂、油墨类等。

2 试剂和材料

2.1 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

2.2 苯(C_6H_6)、甲苯(C_7H_8)、乙苯(C_8H_{10})、间-二甲苯(C_8H_{10})、对-二甲苯(C_8H_{10})、邻-二甲苯(C_8H_{10})苯系物标准溶液:2 000 mg/L,市售标准品,甲醇溶剂。

2.3 1,3,5-三甲苯(C_9H_{12})标准溶液:2 000 mg/L,市售标准品,甲醇溶剂。

2.4 正己烷(C_6H_{14})标准溶液:2 000 mg/L,市售标准品,甲醇溶剂。

2.5 环己酮($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$):市售标准品,99.9%(质量分数)。

2.6 硝基苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)标准溶液:5 000 mg/L,市售标准品,甲醇溶剂。

2.7 二氯甲烷(CH_2Cl_2)标准溶液:2 000 mg/L,市售标准品,甲醇溶剂。

2.8 异佛尔酮($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$):市售标准品,99.93%(质量分数)。

2.9 三氯乙烯(C_2HCl_3)标准溶液:5 000 mg/L,市售标准品,甲醇溶剂。

2.10 甲苯- d_8 (C_7D_8)标准溶液:2 500 mg/L,市售标准品,甲醇溶剂。

2.11 13 种可挥发性有机物标准储备液:准确移取适量标准品(2.2~2.9)于 10 mL 容量瓶中,用甲醇(2.1)定容,配制混合标准储备液,浓度 200 mg/L。

2.12 内标标准储备液:准确移取适量甲苯- d_8 标准品溶液(2.10)于 10 mL 容量瓶中,用甲醇(2.1)定容,配制内标标准储备液,浓度 250 mg/L。

2.13 13 种可挥发性有机物标准工作溶液:分别准确移取一定体积的标准储备液(2.11)于 5 mL 容量瓶中,用甲醇(2.1)定容,配制浓度为 4 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L 的各级标准工作溶液,现配现用。

2.14 内标标准工作溶液:准确移取一定体积的内标标准储备液(2.12)于 5 mL 容量瓶中,用甲醇(2.1)定容,配制内标标准工作溶液,浓度为 50 mg/L,现配现用。

3 仪器与设备

3.1 气相色谱仪:配火焰离子化检测器(FID)。

- 3.2 气相色谱/质谱联用仪:配电子轰击(EI)电离源。
- 3.3 静态顶空进样器:进样体积 1 mL。
- 3.4 电子天平:感量 0.1 mg。
- 3.5 微量注射器:10 μ L、50 μ L。
- 3.6 顶空进样瓶压盖器。
- 3.7 顶空瓶:体积 20 mL。
- 3.8 棕色玻璃容量瓶:5mL,10 mL。

4 气相色谱/质谱联用法

4.1 原理

试样置于密闭的顶空瓶中,在特定温度下平衡一定时间,使试样中的目标化合物挥发出来并在顶空瓶内达到动态平衡,通过气相色谱-质谱联用仪进行分离检测,内标法定量。

4.2 分析步骤

4.2.1 样品处理

木材、发泡材料等固体样品:将样品冷冻粉碎或剪碎至粒径小于 2 mm,准确称取 0.02 g,置于顶空瓶中,加入 10 μ L 内标标准工作溶液(2.14),迅速密封顶空瓶,待测。

涂料、胶黏剂、油墨类样品:准确称取 0.02 g 样品,置于顶空瓶中,加入 10 μ L 内标标准工作溶液(2.14),迅速密封顶空瓶,待测。

如样品中待测物含量过高,宜酌情调整称样量。

4.2.2 测定条件

4.2.2.1 顶空进样器条件

顶空进样器条件包括:

- a) 平衡温度:150 $^{\circ}$ C;
- b) 平衡时间:45 min;
- c) 传输线温度:170 $^{\circ}$ C;
- d) 加压时间:1.0 min;
- e) 拔针时间:0.2 min;
- f) 进样量:1 mL;
- g) 进样针温度:160 $^{\circ}$ C。

4.2.2.2 气相色谱质谱条件

由于使用的仪器不同,最佳分析条件也可能不同,因此不可能给出仪器分析的通用参数。设定的参数宜保证被测组分得到有效的分离和测定。下列给出的参数已被证明是可行的:

- a) 色谱柱:DB-624 UI 色谱柱(60 m \times 0.25 mm \times 1.4 μ m),或相当者;
- b) 程序温度:40 $^{\circ}$ C 保持 2 min,然后由 5 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 120 $^{\circ}$ C,保持 3 min,以 10 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 160 $^{\circ}$ C,保持 1 min,再以 5 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 210 $^{\circ}$ C,保持 0 min,最后以 15 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 230 $^{\circ}$ C,保持 1 min;
- c) 载气:高纯氮,流速为 1 mL/min;
- d) 进样口温度:250 $^{\circ}$ C ;

- e) 进样模式:分流进样,分流比 1:1;
- f) 接口温度:280 ℃;
- g) 检测器:四级杆质量分析器;
- h) 电离方式:EI;
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 离子源温度:230 ℃;
- k) 四级杆温度:150 ℃;
- l) 溶剂延迟:8 min;
- m) 扫描方式:选择离子监测(SIM)模式,目标物定性和定量离子参见附录 A。

4.2.3 标准工作曲线的绘制

分别准确移取各级标准工作液 25 μL(2.13)和 10 μL 内标标准工作溶液(2.14)于顶空瓶中,立即密封顶空瓶,配制目标化合物含量分别为 0.1 μg、0.5 μg、1.0 μg、1.5 μg、2.0 μg、2.5 μg 和内标化合物含量为 0.5 μg 的标准样品系列。在测定条件 4.2.2 下,按照含量由低到高的顺序依次测定,以目标化合物与内标化合物浓度比-响应比分别作为横坐标-纵坐标,绘制标准工作曲线。

4.2.4 定性、定量测定

将待测样品同样条件进行测定。如果样品检出色谱峰的保留时间与标准品一致,并且在扣除背景后的质谱图中,所有定性离子均出现,其丰度比与标准品的丰度比相对丰度偏差不得超过表 1 的规定,则可判定样品中含有目标化合物。定性测定时相对离子丰度最大允许偏差见表 1。

采用内标法定量,各标准物的选择离子监测色谱图参见附录 B。

表 1 定性测定时相对离子丰度最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

4.2.5 空白试验

除不称取样品外,其他均按上述条件和步骤进行。

4.3 结果计算

结果按式(1)计算:

$$w_i = \frac{C_i}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

w_i ——样品中目标化合物 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

C_i ——从标准工作曲线计算得到的目标化合物 i 含量,单位为微克(μg);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留 2 位有效数字。

若间-二甲苯与对-二甲苯的色谱峰无法分开,它们的含量为两者之和。

4.4 精密度和回收率

在样品中定量加入已知浓度的标准溶液,按上述检测步骤 4.2~4.3 进行回收率分析,回收率在

80.4%~118.4%，相对偏差(RSD, $n=6$)在 2.8%~15.9%。

同一操作者两次测试结果的相对偏差宜小于 20%。

4.5 检出限和定量限

本方法对各目标化合物的检出限和定量限见表 2。

表 2 检出限和定量限

序号	化合物名称	检出限 mg/kg	定量下限 mg/kg	序号	化合物名称	检出限 mg/kg	定量下限 mg/kg
1	二氯甲烷	1.0	2.0	7	间、对-二甲苯	1.5	3.0
2	正己烷	1.0	2.0	8	邻-二甲苯	1.0	2.5
3	苯	1.0	2.5	9	环己酮	1.5	3.0
4	三氯乙烯	1.0	2.0	10	1,3,5-三甲苯	1.0	3.0
5	甲苯	1.0	2.5	11	硝基苯	2.0	4.0
6	乙苯	1.0	2.5	12	异佛尔酮	1.5	3.0

5 气相色谱法

5.1 原理

试样置于密闭的顶空瓶中,在特定温度下平衡一定时间,使试样中的目标化合物挥发出来并在顶空瓶内达到动态平衡,通过气相色谱仪进行分离检测,内标法定量。

5.2 分析步骤

5.2.1 样品处理

同 4.2.1。

5.2.2 测定条件

5.2.2.1 顶空进样器条件

同 4.2.2.1。

5.2.2.2 气相色谱条件

由于使用的仪器不同,最佳分析条件也可能不同,因此不可能给出仪器分析的通用参数。设定的参数宜保证被测组分得到有效的分离和测定。下列给出的参数已被证明是可行的:

- a) 色谱柱:同 4.2.2.2;
- b) 程序温度:同 4.2.2.2;
- c) 进样口温度:250 °C;
- d) 载气:氮气,流速为 1 mL/min;
- e) 检测器:氢火焰离子化检测器(FID),300 °C;
- f) 进样模式:分流进样,分流比 10:1。

5.2.3 校准曲线的绘制

分别准确移取各级标准工作液 25 μL (2.13)和 10 μL 内标标准工作溶液(2.14)于顶空瓶中,立即密封顶空瓶,配制目标化合物含量分别为 0.1 μg 、0.5 μg 、1.0 μg 、1.5 μg 、2.0 μg 、2.5 μg 和内标化合物含量为 0.5 μg 的标准样品系列。在测定条件 5.2.2 下,按照含量由低到高的顺序依次测定,以目标化合物与内标化合物浓度比-响应比分别作为横坐标-纵坐标,绘制标准工作曲线。

5.2.4 定性、定量测定

将待测样品同样条件进行测定。如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致,则可判断样品中存在相应的目标化合物。

采用内标法定量测定,各标准物质的气相色谱图参见附录 C。

5.2.5 空白试验

除不称取样品外,其他均按上述条件和步骤进行。

5.3 结果计算

结果按式(2)计算:

$$w_i = \frac{C_i}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_i ——样品中目标化合物 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

C_i ——从标准工作曲线计算得到的目标化合物 i 含量,单位为微克(μg);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留 2 位有效数字。

若间-二甲苯与对-二甲苯的色谱峰无法分开,它们的含量为两者之和。

5.4 精密度和回收率

在样品中定量加入已知浓度的标准溶液,按上述检测步骤 5.2~5.3 进行回收率分析,回收率在 81.1%~116.8%,相对偏差(RSD, $n=6$) 在 2.5%~16.8%。

同一操作者两次测试结果的相对偏差宜小于 20%。

5.5 检出限和定量限

本方法对各目标化合物的检出限和定量限见表 3。

表 3 检出限和定量限

序号	化合物名称	检出限 mg/kg	定量下限 mg/kg	序号	化合物名称	检出限 mg/kg	定量下限 mg/kg
1	二氯甲烷	1.5	3.0	7	间、对-二甲苯	2.0	4.0
2	正己烷	1.5	3.0	8	邻-二甲苯	1.5	3.5
3	苯	1.5	3.5	9	环己酮	2.0	4.0
4	三氯乙烯	1.5	3.0	10	1,3,5-三甲苯	1.5	3.5
5	甲苯	1.5	3.0	11	硝基苯	2.5	4.5
6	乙苯	1.5	3.5	12	异佛尔酮	2.0	4.0

附 录 A

(资料性附录)

13 种可挥发性有机物信息

13 种可挥发性有机物信息见表 A.1。

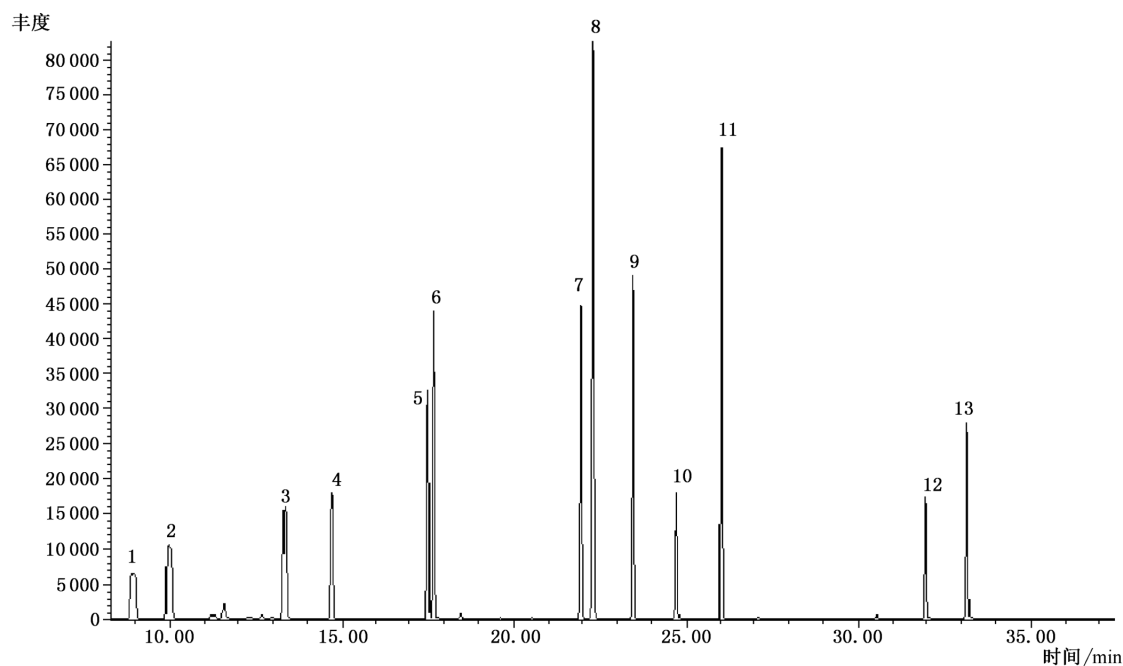
表 A.1 13 种可挥发性有机物信息

序号	物质名称	英文名称	化学文摘编号(CAS号)	监测离子 m/z
1	二氯甲烷	dichloromethane	75-09-2	<u>49</u> 、84、86
2	正己烷	n-hexane	110-54-3	<u>57</u> 、43、85
3	苯	benzene	71-43-2	<u>78</u> 、77、51
4	三氯乙烯	trichloroethylene	79-01-6	<u>130</u> 、95、132
5	甲苯-d ₈	toluene-d ₈	2037-26-5	<u>98</u> 、100
6	甲苯	toluene	108-88-3	<u>91</u> 、92、89
7	乙苯	ethylbenzene	100-41-4	<u>91</u> 、106、51
8	间、对-二甲苯	m-xylene/ p-xylene	108-38-3/106-42-3	<u>91</u> 、106、105
9	邻-二甲苯	o-xylene	95-47-6	<u>91</u> 、106、105
10	环己酮	cyclohexanone	108-94-1	<u>55</u> 、98、42
11	1,3,5-三甲苯	1,3,5-trimethylbenzene	108-67-8	<u>105</u> 、119、120
12	硝基苯	nitrobenzene	98-95-3	<u>77</u> 、123、51
13	异佛尔酮	isophorone	78-59-1	<u>82</u> 、138、39

注：下划线的数值为定量离子。

附 录 B
(资料性附录)
标准物质选择离子监测色谱图

13 种可挥发性有机物选择离子监测色谱图见图 B.1。



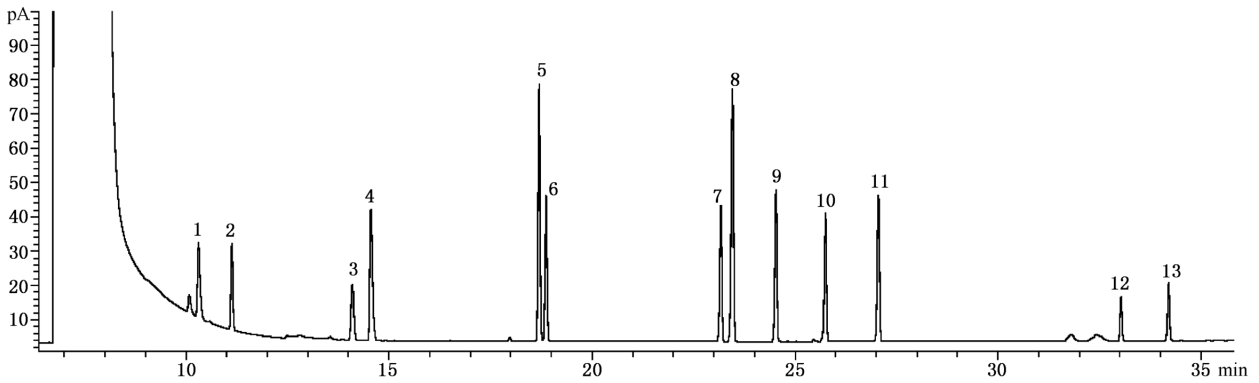
说明：

- 1 ——二氯甲烷:8.94 min;
- 2 ——正己烷:10.00 min;
- 3 ——苯:13.35 min;
- 4 ——三氯乙烯:14.72 min;
- 5 ——甲苯-d₈(内标物):17.50 min;
- 6 ——甲苯:17.67 min;
- 7 ——乙苯:21.95 min;
- 8 ——间、对-二甲苯:22.30 min;
- 9 ——邻-二甲苯:23.46 min;
- 10 ——环己酮:24.73 min;
- 11 ——1,3,5-三甲苯:26.03 min;
- 12 ——硝基苯:31.97 min;
- 13 ——异佛尔酮:33.18 min。

图 B.1 13 种可挥发性有机物选择离子监测色谱图

附录 C
(资料性附录)
标准物质气相色谱图

13 种可挥发性有机物标准物质气相色谱图见图 C.1。



说明：

- 1 ——二氯甲烷:10.30 min;
- 2 ——正己烷:11.12 min;
- 3 ——苯:14.09 min;
- 4 ——三氯乙烯:14.54 min;
- 5 ——甲苯-d₈(内标物):18.68 min;
- 6 ——甲苯:18.86 min;
- 7 ——乙苯:23.16 min;
- 8 ——间、对-二甲苯:23.47 min;
- 9 ——邻-二甲苯:24.54 min;
- 10 ——环己酮:25.76 min;
- 11 ——1,3,5-三甲苯:27.06 min;
- 12 ——硝基苯:33.04 min;
- 13 ——异佛尔酮:34.21 min。

图 C.1 13 种可挥发性有机物标准物质气相色谱图