

顶空 -GCMS 法测定消费品中 13 种可挥发性有机物含量

GCMS-406

摘要：本文建立了顶空 - 气相色谱质谱联用仪测定消费品中 13 种可挥发性有机物含量的分析方法。结果表明，在 0.1-2.5 μg 标准曲线浓度范围内，13 种可挥发性有机物的线性相关系数均在 0.9993 以上，线性关系良好。配制 6 瓶浓度为 0.1 μg 的标准品连续进样，峰面积的相对标准偏差（RSD）均在 5% 以下，精密度良好。本方法操作简单、灵敏度高，可为消费品中 13 种可挥发性有机物的含量测定提供参考。

关键词：顶空 - 气相色谱质谱法 消费品 挥发性有机物

随着社会的发展和水平的提高，人们对于消费品的品质要求也越来越高，消费品中有毒有害物质也引起人们的高度关注。挥发性有机物，常用 VOCs 表示，一般是指在常温下，沸点 50°C 至 260°C 的各种有机化合物，是消费品中常见的一类有毒有害物质，包括苯系物、有机氯化物、氟里昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸和石油烃化合物等。大多数 VOCs 具有令人不适的特殊气味，具有刺激性，会伤害呼吸道系统，也可造成人中枢神经系统受损，记忆力下降。部分 VOCs 具有致癌、致畸、致突变作用，可诱发白血病、肺癌等重大疾病。

顶空进样法采用气体进样，特别适用于沸点低于 250°C 的 VOCs 分析，不需要使用有机溶剂进行提取，具有操作简单，自动化程度高，分析速度快等特点。

《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》于 2020 年 10 月 21 日发布并实施，该标准规定了消费品材料如木材、发泡材料、涂料、胶黏剂、油墨等样品中 13 种挥发性有机物的检测方法。本文参考该标准，利用岛津顶空进样器 HS-20 结合 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了消费品中 13 种可挥发性有机物含量的测定，方法操作简单、灵敏度高，能够有效地检测消费品中可挥发性有机物的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪
HS-20 顶空进样器

1.2 分析条件

HS-20 条件：

平衡温度：150°C

传输线温度：170°C

平衡时间：45 min

GCMS 条件：

色谱柱：SH-Rtx-624, 60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm

柱温程序：40°C (2 min) $_5^\circ\text{C}/\text{min}$ $_230^\circ\text{C}$ (1 min)

载气控制方式：恒线速度 (36.1 cm/sec)

进样方式：分流进样

分流比：5:1

定量环温度：160°C

进样时间：1 min

进样量：1 mL

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：230°C

采集模式：SIM，各化合物信息见表 1。

检测器电压：调谐电压

■ 样品前处理

固体样品：将样品冷冻粉碎或剪碎至小于 2 mm，准确称取 0.02 g，置于顶空瓶中，加入 10 μ L 甲苯 -d8 标准工作溶液，迅速密封顶空瓶，待测。

液体样品：准确称取 0.02 g，置于顶空瓶中，加入 10 μ L 甲苯 -d8 标准工作溶液，迅速密封顶空瓶，待测。

■ 结果与讨论

3.1 标准品图谱

13 种挥发性有机物和甲苯 -d8 标准品色谱图如图 1 所示，各化合物信息见表 1。

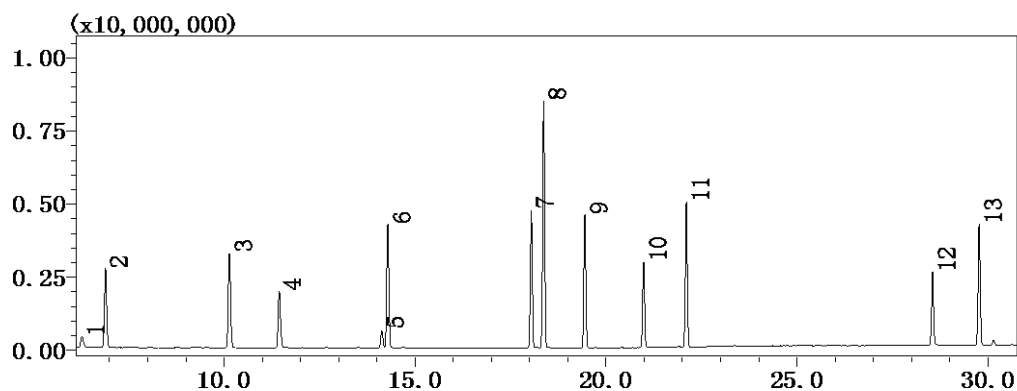
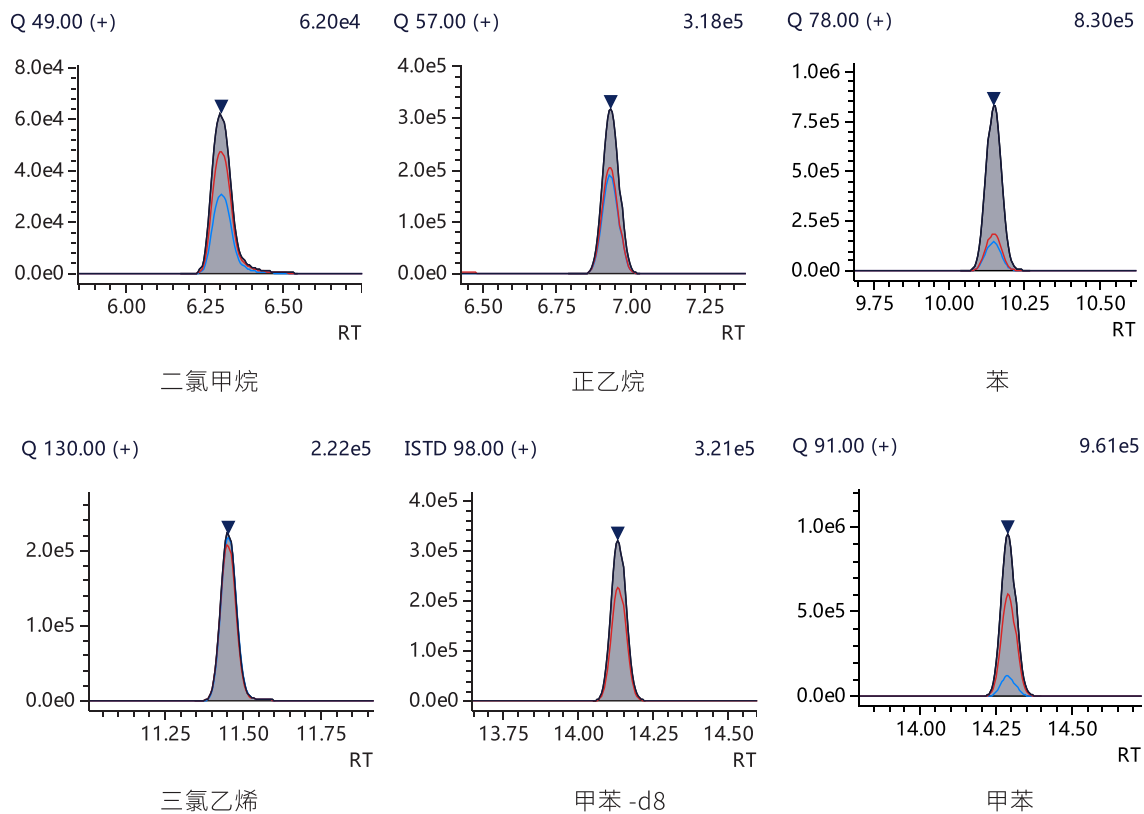


图 1 13 种挥发性有机物和甲苯 -d8 (内标) 标准品色谱图 (绝对量 2.5 μ g)



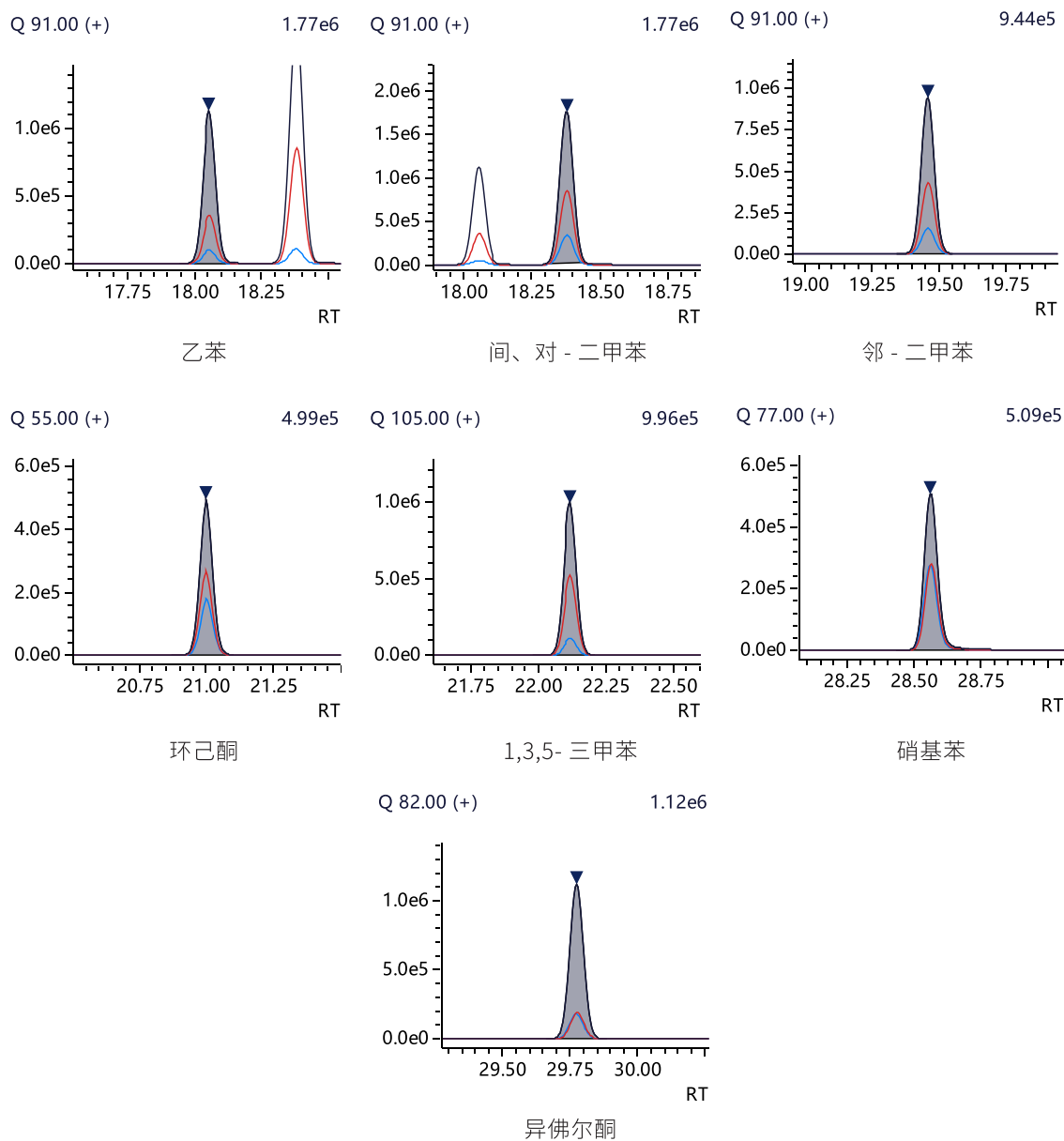


图 2 13 种氯代烃和甲苯 -d8 (内标) 标准品质量色谱图 (绝对量 1.0 μg)

表 1 相关化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	6.301	49	84, 86
2	正己烷	Hexane	110-54-3	6.934	57	41, 43
3	苯	Benzene	71-43-2	10.147	78	77, 52
4	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6	11.452	130	95, 132
5	甲苯 -d8 (内标)	Toluene-d8	2037-26-5	14.135	98	100
6	甲苯	Toluene	108-88-3	14.290	91	92, 65
7	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	18.055	91	106, 65

8	间 - 二甲苯 + 对 - 二甲苯	m-Xylene/ p-Xylene	108-38-3 106-42-3	18.378	91	106, 65
9	邻 - 二甲苯	o-Xylene	95-47-6	19.459	91	106, 65
10	环己酮	Cyclohexanone	108-94-1	20.999	55	42, 98
11	1,3,5- 三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	22.119	105	120, 119
12	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	28.563	77	123, 51
13	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	29.775	82	138, 54

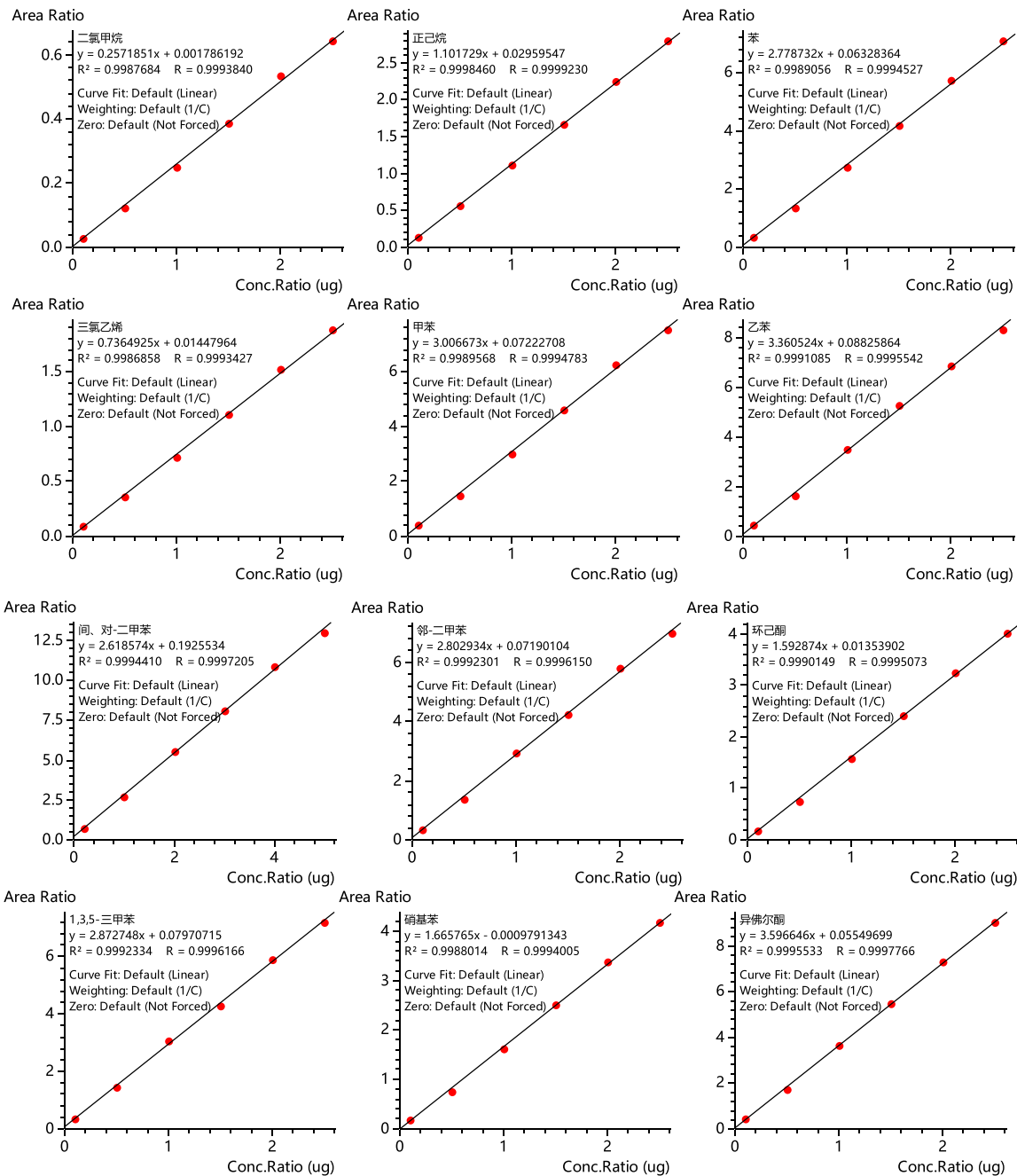


图 3 13 种挥发性有机物标准曲线

表 2 13 种挥发性有机物标准曲线信息及检出限

No.	化合物名称	标准曲线	相关系数	检出限 (µg/g)
1	二氯甲烷	$Y = 0.2572X + 1.7862$	0.9994	0.021
2	正己烷	$Y = 1.1017X + 2.9595$	0.9999	0.008
3	苯	$Y = 2.7787X + 6.3284$	0.9994	0.003
4	三氯乙烯	$Y = 0.7365X + 1.5580$	0.9993	0.006
5	甲苯	$Y = 3.0067X + 7.2227$	0.9995	0.001
6	乙苯	$Y = 3.3605X + 8.8259$	0.9996	0.003
7	对 / 间 - 二甲苯	$Y = 2.6186X + 0.1926$	0.9997	0.005
8	邻 - 二甲苯	$Y = 2.8029X + 7.1901$	0.9996	0.002
9	环己酮	$Y = 1.5929X + 1.3539$	0.9995	0.003
10	1,3,5- 三甲苯	$Y = 2.8727X + 7.9707$	0.9996	0.005
11	硝基苯	$Y = 1.6658X + 9.7913$	0.9994	0.002
12	异佛尔酮	$Y = 3.5966X + 5.5497$	0.9998	0.012

3.3 重复性测试

配制 6 瓶各目标组分绝对量 0.1 µg 的标准品连续进样，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD(%)
		1	2	3	4	5	6	
1	二氯甲烷	36312	36509	37138	39038	39516	36445	3.8
2	正己烷	141017	140387	143882	147724	137669	136479	2.9
3	苯	362941	370758	372618	382748	381710	363712	2.3
4	三氯乙烯	91069	92217	90182	95008	92451	88430	2.4
5	甲苯	376806	383370	374847	393298	390280	365403	2.7
6	乙苯	412101	419434	420890	434312	438821	403618	3.1
7	对 / 间 - 二甲苯	696154	709860	713521	735847	747926	685625	3.3
8	邻 - 二甲苯	348425	354209	357498	365583	373834	341830	3.2
9	环己酮	183687	187353	190116	189895	190501	172772	3.7
10	1,3,5- 三甲苯	371468	376779	384035	389623	409308	365512	4.1
11	硝基苯	177846	171304	175062	187724	175715	167702	3.9
12	异佛尔酮	418043	425993	439958	433216	420783	390719	4.1

3.4 样品加标回收率

平行取 0.02 g 玩具塑料皮球样品 2 份于顶空瓶，添加 13 种挥发性化合物，使各目标物绝对量为 0.1 µg，加入 10 µL 的甲苯 -d8 标准工作溶液，迅速密封顶空瓶，考察方法的回收率。样品加标回收结果见表 4。

表 4 样品加标回收结果

No.	化合物名称	样品测定值 (μg)	加标测定值 (μg)		平均回收率 (%)
			1	2	
1	二氯甲烷	N.D.	0.120	0.118	119.0
2	正己烷	N.D.	0.089	0.089	89.0
3	苯	N.D.	0.113	0.112	112.5
4	三氯乙烯	N.D.	0.101	0.104	102.5
5	甲苯	N.D.	0.112	0.114	113.0
6	乙苯	N.D.	0.098	0.100	99.0
7	对 / 间 - 二甲苯	N.D.	0.098	0.100	99.0
8	邻 - 二甲苯	N.D.	0.099	0.102	100.5
9	环己酮	N.D.	0.102	0.108	105.0
10	1,3,5- 三甲苯	N.D.	0.101	0.105	103.0
11	硝基苯	N.D.	0.090	0.095	92.5
12	异佛尔酮	N.D.	0.092	0.100	96.0

注：N.D. 表示未检出

3.5 样品测定

分别取 0.02 g 的木材和油墨样品，按照上述前处理步骤处理，并测定。测定结果如下所示。

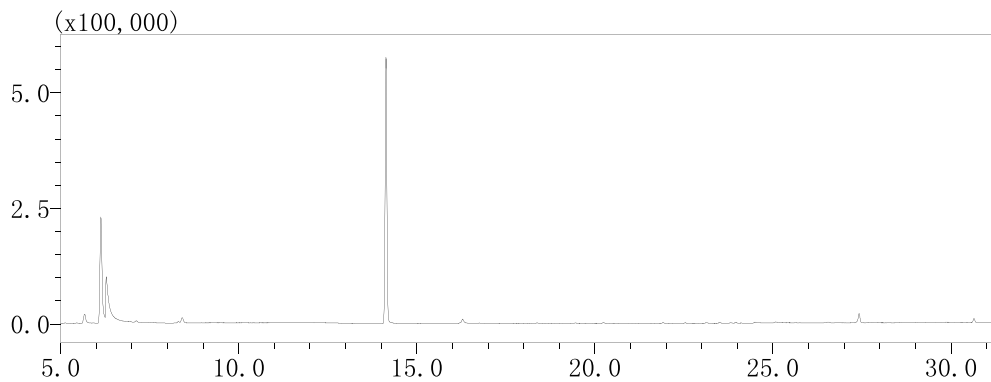


图 4 木材样品色谱图

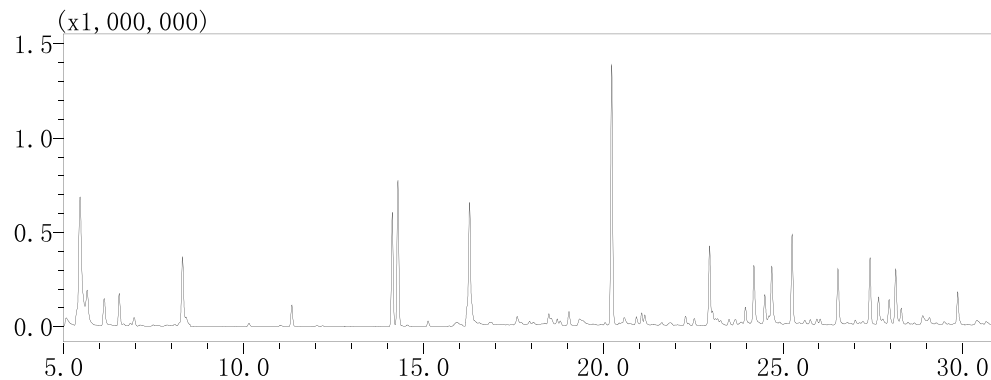


图 5 油墨样品色谱图

表 5 样品测定结果 (mg/g)

No.	化合物名称	木材样品	油墨样品
1	二氯甲烷	N.D.	N.D.
2	正己烷	N.D.	0.027
3	苯	N.D.	N.D.
4	三氯乙烯	N.D.	N.D.
5	甲苯	N.D.	0.386
6	乙苯	N.D.	N.D.
7	对 / 间 - 二甲苯	N.D.	N.D.
8	邻 - 二甲苯	N.D.	N.D.
9	环己酮	N.D.	N.D.
10	1,3,5- 三甲苯	N.D.	N.D.
11	硝基苯	N.D.	N.D.
12	异佛尔酮	N.D.	N.D.

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文利用岛津顶空进样器 HS-20 结合 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了消费品中 13 种可挥发性有机物含量的分析方法。在绝对量 0.1-2.5 μg 曲线范围内，各组分标准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.9993 以上。配制 6 瓶绝对量 0.1 μg 的标准品连续进样，峰面积 RSD 均小于 5%，精密度良好。在绝对量 0.1 μg 的加标水平下，回收率在 89~120% 之间。本方法简单方便，能够有效地检测消费品中 13 种可挥发性有机物的含量。

岛津应用云

