**《消费品中可挥发性有机物含量的测定》**

**（征求意见稿）**

**编制说明**

**山东省产品质量检验研究院**

**二〇一九年一月**

# 一、工作简况

## 1 任务来源

本标准制订工作是按照2017年国家标准计划项目《消费品中可挥发性有机物的测定》（计划编号：20183050-T-469）执行的。本标准主要由山东省产品质量检验研究院负责起草和完成。

本标准在编制过程中按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》的要求以及GB/T 20001.4-2001《标准编制规则 第四部分：化学分析方法》中的各项规定而编写，力求符合规范化与标准化的要求。

本标准为首次制定。

## 2主要工作过程

本标准起草单位在充分收集、认真研究相关标准及资料的基础上，结合实验室的条件和本方法的技术特点，对塑料、木材、织物、液体、涂层等材质消费品进行了试验，对静态顶空进样、气相色谱质谱联用法及气相色谱法测定条件进行优化，论证了方法的灵敏度、线性范围、回收率、精密度等，建立了《消费品中可挥发性有机物含量的测定》（静态顶空进样-气相色谱质谱联用法及静态顶空进样-气相色谱法）测定方法，最后进行方法验证试验。

# 二、标准编制原则和主要内容论据

## 1 编制原则

本标准编制遵循“统一性、规范性、适用性、协调性、一致性”的原则，尽可能与现行国内外同行标准接轨，注重标准的适用性和可操作性，标准方法是根据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T 20001.4-2001《标准编制规则 第四部分：化学分析方法》的要求进行编写。

## 2 标准研究背景

挥发性有机化合物（VOCs）是一种常见的有机污染物，主要成分有：苯系物、有机氯化物、有机酮、烃类等，不同法规之间VOCs定义混乱不清，世界卫生组织 (WHO)基于人类健康曾建议将VOCs定义为：沸点在50~100℃至240~260℃之间的有机化合物。

挥发性有机物近年来已引起国家高度重视，它既是室外环境PM2.5污染的重要前体物，也是室内环境异味的主要根源。挥发性有机物的健康危害很明显，当居室中浓度超过一定浓度时，在短时间内人们感到头痛、恶心、呕吐、四肢乏力，严重时会抽搐、昏迷、记忆力减退。该类物质会伤害人的肝脏、肾脏、大脑和神经系统。正因如此，类似涂料、胶黏剂、家具等常规产品或行业已制定出挥发性有机物的检测、限量标准。但对于玩具、文具等日常消费品，一方面产品传统的安全指标没有考虑挥发性有机物，另一方面部分产品行业较小或为新兴领域，产品标准相对匮乏或滞后，出现了尽管消费者经常在质量诉求中表示产品味道刺鼻，但在产品监管过程中却没有检测标准可用的尴尬境况。针对玩具挥发性有机物检测，欧盟采用《EN71-11玩具安全－第 11 部分：有机化合物测试方法》进行试验，目前，材料中挥发性物质的检测主要采用气相色谱（GC），气相色谱-质谱联用法（GC-MS）等，而他们大多局限于单个或单类产品，而针对各种产品分别制定核心内容基本类似的挥发性有机物检测标准既需要重复占用资源，也无法穷近不断出现的新产品。因此，在当前标准整合的大背景下，制定适用范围相对广泛的挥发性有机物通用检测方法变得具有现实意义。

顶空进样方式操作简单、自动化程度高、重复性好，特别适用于沸点低于250 °C的挥发物（VOCs）检测，同时顶空进样对样品前处理简单、快捷、实用对象广泛。根据塑料、木材、织物、液体、涂层等不同材质消费品特点，本方法选取苯、甲苯、乙苯、邻、间、对二甲苯、1,3,5-三甲基苯、三氯乙烯、二氯甲烷、正己烷、硝基苯、环己酮、异佛尔酮等13种常见挥发性有机物，采用静态顶空进样-气相色谱质谱联用法及静态顶空进样-气相色谱法检测日常消费品13种常见的挥发性有机物，制定适用对象范围相对广泛的消费品中挥发性有机物含量检测方法，为政府监管部门产品质量监管以及质量安全风险监测以及消费者合法权益提供技术保证，促进消费品产业健康发展。

## 3解决的主要问题

根据国内塑料、木材、织物、液体、涂层等不同材质消费品的现状，发挥顶空进样优势，采用静态顶空进样-气相色谱质谱联用法及静态顶空进样-气相色谱法检测日常消费品13种常见的挥发性有机物，制定适用对象相对广泛的消费品挥发性有机物含量检测方法，为政府监管部门产品质量监管以及质量安全风险监测以及消费者合法权益提供技术保证，促进消费品产业健康发展。

## 4 参考的相关资料

标准起草工作组查阅大量的国内外文献资料，文献主要偏重于挥发性有机物检测现状，不同产品挥发性有机物检测静态顶空进样-气相色谱质谱联用法及静态顶空进样-气相色谱法检测条件等，工作组以下列文献作为参考依据。

胡中源,顾煜澄,孙利萍,韩俊,王恩生.国内标准中挥发性有机化合物的定义解析[J].电镀与涂饰. 2018(14).

World Health Organizition EΜRO Reports and Stμdies 111-Indoor air qμality organic pollμtants [R] Copenhagen: WHO Regional Offic for Eμrope, 1989.

日常消费品产生空气污染堪比汽车尾气 发明与创新(大科技) 2018年03期

郑秀亮. VOC不可忽视的环境污染因子[J].环境 2012年05期

张小苑.VOC的危害及回收与处理技术[J].绿色环保建材,2017(09):247-248.

王学川,路维娜,袁绪政,任龙芳.室内环境VOC的释放行为研究进展和展望[J].皮革科学与工程,2017,27(06):19-23.

丁文清,王泽清,马彦燕.室内挥发性有机化合物污染与儿童哮喘关系的研究[J].环境与健康杂志,2012,29(07):632-634.

徐春凤,郑富强.浅谈国内外消费品中VOCs的控制[J].中华卫生杀虫药械,2008(04):299-301.

张青梅,刘湛,罗华飞,罗达通.国内外印刷业挥发性有机物排放标准比较研究[J].环境保护科学,2018,44(05):47-67.

EN71-11:2005《玩具安全－第 11 部分：有机化合物测试方法》[S].

刘昌宁,刘凤琴,许铮,李万勇.挥发性有机化合物分析方法的研究进展[J].电镀与涂饰,2018,37(18):856-863.

胡剑灿,肖敏,罗峻.顶空进样-气相质谱法检测芳香纺织品中挥发性成分[J].纺织科技进展,2018(01):35-38.

袁京群,吴筱丹,李士敏,葛志伟,朱亚尔.顶空-毛细管气相色谱法测定印刷品中15种痕量挥发性有机物[J].分析试验室,2017,36(06):700-704.

孙春燕. 食品接触塑料制品中挥发性有机物高通量检测及迁移研究[D].浙江工业大学,2017.

钟国鸣,张戈,徐璐.顶空-气相色谱质谱法用于固化涂料中挥发性有机物检测中的运用[J].化工管理,2016(13):213-214.

张智力,王君,韩智峰,于洋,高翠玲,吴艳凤,王微山.自动顶空-气相色谱法测定手机壳中12种挥发性有机物[J].分析试验室,2015,34(05):579-582.

魏宇锋,陈俊水,李晨,费旭东,张继东.顶空进样-GC/MS法测定食品级润滑油中6种苯系物[J].食品工业,2015,36(11):276-279.

珀金埃尔默TurboMatrix40顶空进样系统[J].理化检验(化学分册),2016,52(11):1349.

# 三、标准技术路线及条件优化

## 1 方法概述

本标准涉及以塑料、木材、织物、液体、涂层等不同材质消费品中13种挥发性有机物含量测定，试样用顶空进样器进样，利用气相色谱质谱联用仪及气相色谱仪进行测定，甲苯-d8作为内标，内标法定量。

本标准根据国内外研究现状，因地制宜、结合自身实验室实际情况对样品顶空进样、气相色谱质谱联用仪及气相色谱仪测定条件进行研究试验，还进行了定量限试验、回收率试验以及精密度试验，最终进行了实际样品测试。各项结果表明，本标准方法的性能指标能够符合分析要求，可以满足13种挥发性有机物含量测定要求。

## 2 顶空进样条件选择

### 2.1样品的处理

顶空进样需要对样品进行简单处理，不同材质处理方式不同，主要分为固体和液体两大类。样品的保存需要密闭、避光保存。固体样品经剪碎或者粉碎适当大小，要避免对进样针的堵塞，快速准确称量，迅速放入顶空瓶封闭。液体可称取适当，迅速放入顶空瓶封闭。选择具有代表性样品剪成碎片或者称取适当样品，称取10±5mg至顶空瓶中，精确至0.1mg，并迅速加入内标溶液。如果需要测定样品中浓度较低，样品质量可适当增加至300mg，样品大小及质量应确保不能堵塞顶空器进样针。如果实验样品由几个不同材质物质组成，需要分别测试，检测样品的总质量应严格分成不同材质相应质量，以便正确计算整个样品的含量。

### 2.2 顶空进样条件的优化及确定

顶空进样条件的优化：

1. 顶空进样器平衡温度的选择：通过查阅标准及查阅文献，根据自身条件，分别采用70℃、80℃、90℃、100℃、105℃5个加热温度，发现随着温度的升高，样品峰面积逐渐变大温度超过90度后峰面积变化就不很明显。根据Raoult定律，这是由于样品中所含可挥发性物质饱和蒸汽压随加热温度升高而增加，由于顶空瓶体积恒定、耐受力一定，所以再升高温度没有实际意义，顶空的耐受温度是有限的，特别是对于瓶密封隔垫和传输管线，加热温度过高可能会造成顶空进样瓶的气密性降低，因此选取90℃为顶空瓶加热温度。

②顶空进样器样品平衡的选择：分别设置为30min、45min及60min，用相同浓度的标准液进行分析，保温45min相对30min样品信号峰面积有所提高，保温60min样品信号峰面积相比保温45min样品峰面积变化不大，考虑到保温温度过长可能会造成顶空进样瓶的气密性降低，因此选用保温45min。

③ 顶空进样器进样时间的选择：顶空进样器进样时间分别设置为0.2min、0.3min、0.5min以及1min，硝基苯、环己酮、异佛尔酮三种相对沸点较高的化合物，发现随着进样时间的提高，硝基苯、环己酮、异佛尔酮三种化合物响应值有所提高，但是随着进样时间的延长，二氯甲烷、正己烷化合物信号峰出现拖尾及平头峰现象，考虑到使13种化合物均有较好的效果，顶空进样进样时间选择进样0.3min。

自动顶空进样器进样条件最终定为：进样量1ml，进样时间：0.30min，炉温：90℃；加热时间：45min；加压时间：1.0min；拔针时间：0.2min；取样针温度：100℃；传输线温度：110℃；载气：氦气（纯度≥99.999%），压力30.5psi，操作模式：恒定，进样模式：体积。

## 3 检测仪器的选择

本课题组查阅了大量文献，挥发性有机物的检测，目前主要采用的是气相色谱质谱联用法及气相色谱法检测，检测器分别为MSD检测器和FID检测器。气相色谱质谱联用法，根据信号峰给出的分子量信息及数据库匹配，定性分析结果可靠，通过选择离子检测（SIM）方式，定量给出目标物含量。因不同实验室实验条件不同，基于制定范围相对广泛的消费品挥发性有机物通用检测方法，本标准选用气相色谱质谱联用法及气相色谱法2种方法检测，检测器分别为MSD检测器和FID检测器，不同实验室根据自己实验条件选择。

## 4 内标添加量的选择及溶剂量的影响

做绘制定量标准曲线实验时，顶空瓶不可避免地会加入含有溶剂的标准溶液，通常溶剂在一个密闭的瓶内是不可能达到绝对完全挥发的，即使是环境温度高于其沸点。本实验采用甲醇作为溶剂，绘制校准曲线时发现，顶空瓶加入标准溶液的体积超过40μl时，对目标化合的影响很大，尤其是环己酮、硝基苯、异佛尔酮等，他们与内标的响应比与加入标准溶液体积较少的水平下降很多，并且随着标准溶液的增加，目标化合物的与内标的相应比变化很少，不再随着浓度的增加而显著增加，线性很差。

内标法定量，内标的添加量对方法定量以及校准曲线方程的线性有很多的影响，内标添加量过多及过少均有不利的影响，根据方法校准曲线的线性量程，选用内标添加量分别为0.2μg、0.3μg、0.5μg、1.0μg及2.0μg，内标添加量为0.5μg时，目标化合物与内标的相应比能达到很好的效果，同时结合顶空瓶对标准溶液添加体积的限制、校准曲线的量程考虑，本方法选用内标添加量为0.5μg，校准曲线目标化合物的的工作液浓度为100mg/L，内标物浓度为50mg/L。

## 5 分流比的选择

对于顶空进样，通常要设置分流比来得到较好的色谱峰型，其对检测结果产生的影响少见报道。设置分流比综合考虑目标化合物和内标的响应值以及峰型，分别在1:1至20:1之间设置多个不同梯度的分流比进行测定，静态顶空进样-气相色谱质谱联用法在分流比为1:1，静态顶空进样-气相色谱质谱联用法在分流比为10:1情况下，目标化合物可得到较好的灵敏度，同时各物质具有较好的色谱峰型。

## 6 测定条件的选择

### 6.1 第一法 静态顶空进样-气相色谱质谱联用法

### 6.1.1 原理

样品用顶空进样法进样，运用静态顶空进样-气相色谱质谱联用法对日常消费品13种可挥发性有机物含量进行定性与定量分析，内标法定量，甲苯-d8内标物。

### 6.1.2 测试条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的普通参数。根据本实验室现实条件，采用以下操作条件已经被证明对测试是合适的。

顶空进样器条件：

1. 平衡温度：90℃。
2. 平衡时间：45min。
3. 传输线温度：110℃。
4. 加压时间：1.0min。
5. 拔针时间：0.2min。
6. 进样时间：0.3min。
7. 进样量：1ml。

气相色谱质谱条件：

a) 色谱柱：DB-624ΜI色谱柱（60m×0.25mm×1.4µm），或相当者。

b) 程序温度：初始温度40℃，保持2min，然后由5℃/min的速度升至120℃，保持3min，以10℃/min的速度升至160℃，保持1min，再以5℃/min的速度升至210℃，保持0min，最后以15℃/min的速度升至230℃，保持1min。

c) 载气：高纯氦，流速为1ml/min。

d) 进样口温度：250℃。

e) 接口温度：280℃。

f) 进样模式：分流进样，分流比1:1。

g) 检测器：MSD，质量选择检测器。

h) 质量扫描范围：35-300amu。

i) 电离方式：EI

j) 电离能量：70eV。

k) 离子源温度：230℃。

l) 四级杆温度：150℃。

m) 溶剂延迟：8min。

n) 扫描方式：SIM，见表1。

**表1选择离子（带下划线的为定量离子）**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 物质名称 | 选择离子 |
| 1 | 二氯甲烷 | 49、84、86 |
| 2 | 正己烷 | 57、43、85 |
| 3 | 苯 | 78、77、51 |
| 4 | 三氯乙烯 | 130、95、132 |
| 5 | 甲苯 | 91、92、89 |
| 6 | 乙苯 | 91、106、51 |
| 7 | 间、对-二甲苯 | 91、106、105 |
| 8 | 邻-二甲苯 | 91、106、105 |
| 9 | 环己酮 | 55、98、42 |
| 10 | 1,3,5-三甲基苯 | 105、119、120 |
| 11 | 硝基苯 | 77、123、51 |
| 12 | 异佛尔酮 | 82、138、39 |
| 13 | 甲苯-d8 | 98、100 |

本文涉及的13种挥发性有机物，根据查阅文献及实验室自身条件、经验，选用DB-624ΜI色谱柱所有物质的峰形尖锐对称，大多能够基线分离，具有较好的定性和定量效果。本文选用DB-624UI色谱柱进行后续研究，13种物质在经顶空进样及GC-MS检测后的总离子流图见图1。



说明：1--二氯甲烷（8.94min）
2—正己烷（10.00min）
3—苯（13.35min）
4—三氯乙烯（14.72min）
5—甲苯-d8（17.50min 内标）
6—甲苯（17.67min）
7—乙苯（21.95min）
8—间、对-二甲苯（22.30min）
9—邻-二甲苯（23.46min）
10—环己酮（24.73min）
11—均三甲苯（26.03mim）
12—硝基苯（31.97min）
13—异佛尔酮（33.18min）

**图1 挥发性有机物标准总离子流图**

### 6.1.3 方法的线性关系和检测低限

逐个配制含量为0.05μg、0.1μg、0.5μg、1.0μg、1.5μg、2.0μg、2.5μg系列工作液，再逐个分别加入0.5μg内标工作液，逐个立即密封顶空瓶，由低到高进样测定，以各目标化合物与内标的浓度比为横坐标，响应比为纵坐标绘制标准曲线，按3倍信噪比计算检出限，以10倍信噪比计算得到各物质的定量限，具体详见表2。结果表明，各目标化合物在其线性范围0.05～2.5μg内有良好的线性关系，相关系数均大于0.996。

**表2 目标化合物线性方程、线性范围、相关系数、检出限及定量限**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 名称 | 保留时间/min | 标准曲线 | 相关系数 | 检出限a（μg） | 定量下限a（μg） | 检出限b（mg/kg） | 定量下限b（mg/kg） |
| 1 | 二氯甲烷 | 8.94 | y = 0.3795x+0.00823 | 0.9978 | 0.02 | 0.06 | 0.06 | 0.20 |
| 2 | 正己烷 | 10.00 | y = 0.4893x – 0.03574 | 0.9977 | 0.01 | 0.06 | 0.03 | 0.20 |
| 3 | 苯 | 13.35 | y = 1.205x + 0.05328 | 0.9966 | 0.02 | 0.06 | 0.06 | 0.20 |
| 4 | 三氯乙烯 | 14.72 | y = 0.2979x + 0.01633 | 0.9992 | 0.02 | 0.06 | 0.06 | 0.20 |
| 5 | 甲苯 | 17.67 | y = 1.016x +0.03612 | 0.9999 | 0.02 | 0.06 | 0.06 | 0.20 |
| 6 | 乙苯 | 21.95 | y = 1.045x – 0.01789 | 0.9968 | 0.02 | 0.06 | 0.06 | 0.20 |
| 7 | 间、对-二甲苯 | 22.30 | y = 1.415x – 0.00011 | 0.9983 | 0.01 | 0.06 | 0.03 | 0.20 |
| 8 | 邻-二甲苯 | 23.46 | y = 0.8131x – 0.02017 | 0.9989 | 0.02 | 0.06 | 0.06 | 0.20 |
| 9 | 环己酮 | 24.73 | y =0.8401x – 0.05431 | 0.9981 | 0.03 | 0.09 | 0.10 | 0.30 |
| 10 | 1,3,5-三甲基苯 | 26.03 | y = 0.7057x – 0.02713 | 0.9961 | 0.02 | 0.06 | 0.06 | 0.20 |
| 11 | 硝基苯 | 31.97 | y = 0.2718x – 0.04617 | 0.9961 | 0.03 | 0.09 | 0.10 | 0.30 |
| 12 | 异佛尔酮 | 33.18 | y = 1.809x – 0.07068 | 0.9970 | 0.02 | 0.06 | 0.06 | 0.20 |

注1：a 本方法目标化合物质量检测限。

注2：b 因不同样品挥发性有机物含量不同，本方法在样品质量为0.3g时，给出本方法质量浓度检出限及定量下限。

注3：当使用本方法中规定的毛细管柱时，间二甲苯和对二甲苯两峰分不开，它们的含量为两者之和。

### 6.1.4方法的回收率和精密度

选用实际样品中未检出样品作为空白样品，在空白样品中对目标化合物设定3个不同添加水平，对每个添加浓度重复进行6次试验。由表3结果可知，方法对于不同物质的回收率在70.2％～132.4％，RSD（n = 6）在2.8～15.9％之间，这表明该方法准确且重复性较好。

**表3.空白样品中目标化合物的回收率和精密度**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 化合物 | 回收率/% (RSD/%, n=6 ) | 序号 | 化合物 | 回收率/% (RSD/%, n=6 ) |
| 1 mg/kg | 3 mg/kg | 5 mg/kg | 1 mg/kg | 3 mg/kg | 5 mg/kg |
| 1 | 二氯甲烷 | 108.4 (8.7) | 101.4 (4.8) | 103.7 (7.8) | 7 | 间、对-二甲苯 | 87.1 (9.7) | 101.1 (3.5) | 102.2(6.1) |
| 2 | 正己烷 | 132.4 (8.3) | 122.4(10.6) | 110.6 (10.0) | 8 | 邻-二甲苯 | 93.9 (13.3) | 97.7 (6.2) | 101.5 (10.9) |
| 3 | 苯 | 105.1(12.8) | 94.4 (4.2) | 107.7 (6.1) | 9 | 环己酮 | 94.3 (12.0) | 101.6 (9.1) | 95.6 (15.9) |
| 4 | 三氯乙烯 | 96.4 (9.5) | 91.6 (10.3) | 86.7 (9.0) | 10 | 1,3,5-三甲基苯 | 89.9 (12.1) | 97.5 (4.6) | 106.3 (5.7) |
| 5 | 甲苯 | 84.1 (8.1) | 98.8 (2.8) | 101.3 (8.6) | 11 | 硝基苯 | 82.4 (7.2) | 80.4 (14.9) | 70.2 (7.9) |
| 6 | 乙苯 | 80.0(8.1) | 96.2 (4.2) | 91.3 (8.1) | 12 | 异佛尔酮 | 80.6 (6.5) | 87.9 (7.3) | 88.8 (11.3) |

### 6.1.5实际样品测定

将方法用于检测26个常见消费品样品。这些样品，涉及塑料、木材、织物、液体、涂层等材质日常消费品，具体监测结果见表4。

**表4 实际样品挥发性有机物检测结果一览表 (S1: Sample 1)，单位mg/kg**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 项目 | 木材 | 织物 | 塑料 | 液体 |
| 创花板（S1） | 密度板（S2） | 婴儿裤纯棉（S3） | 衣服涤纶（S4） | 文具笔袋（S5） | 沙发坐垫（S6） | 沙发皮革包装（S7） | 床垫（S8） | 气球玩具（S9） | 玩具西瓜皮球（S10） | 玩具沾偶球（S11） | 文具钢笔墨囊（S12） | 可洗白胶（S13） |
| 1 | 二氯甲烷 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 2 | 正己烷 | 0.334 | ND | ND | ND | 0.421 | ND | 0.218 | 0.262 | 0.326 | ND | 1.105 | ND | ND |
| 3 | 苯 | ND | ND | ND | ND | ND | 0.064 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.399 |
| 4 | 三氯乙烯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 5 | 甲苯 | 0.160 | 1.739 | ND | 0.089 | ND | 0.088 | 0.514 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 6 | 乙苯 | ND | 0.067 | ND | ND | ND | 0.073 | 0.116 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 7 | 间、对-二甲苯 | ND | 0.033 | ND | ND | ND | ND | 0.065 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 8 | 邻-二甲苯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 9 | 环己酮 | ND | 0.734 | ND | ND | 0.161 | ND | ND | ND | ND | 0.459 | 0.837 | ND | 3.461 |
| 10 | 均三甲苯 | ND | 0.244 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 11 | 硝基苯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.141 | 0.155 | 0.158 | 1.54 | ND |
| 12 | 异佛尔酮 | ND | ND | ND | ND | 0.416 | ND | ND | ND | ND | 0.159 | 0.169 | ND | ND |

备注：ND表示未检出

**接表4 实际样品挥发性有机物检测结果一览表 (S1: Sample 1)，单位mg/kg**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 项目 | 液体 | 涂层 | 其他 |
| 办公修正液（S14） | 办公香型中性笔油墨（S15） | 办公普通中性笔油墨（S16） | 办公红色水彩笔油墨（S17） | 办公黑色水彩笔油墨（S18） | 文具绿色彩绘棒（S19） | 办公蓝色水彩棒（S20） | 办公秒干印油（S21） | 办公原子印油（S22） | 玩具绿色橡皮泥（S23） | 玩具水晶泥（S24） | 办公修正带（S25） | 玩具炫动青彩泥（S26） |
| 1 | 二氯甲烷 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 2 | 正己烷 | 15.779 | 5.615 | ND | 6.904 | 8.463 | 0.390 | 0.426 | 8.134 | 2.277 | 0.439 | 0.409 | 0.280 | 0.555 |
| 3 | 苯 | 10.255 | 0.330 | 0.565 | ND | ND | ND | ND | ND | 1.688 | ND | ND | ND | ND |
| 4 | 三氯乙烯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 5 | 甲苯 | 17.166 | 0.292 | 1.206 | ND | ND | ND | ND | ND | 3.417 | ND | ND | ND | ND |
| 6 | 乙苯 | 1.494 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.150 | ND | ND | ND | ND |
| 7 | 间、对-二甲苯 | 0.502 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 8 | 邻-二甲苯 | ND | ND | ND | ND | ND | 0.038 | 0.503 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 9 | 环己酮 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.481 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 10 | 均三甲苯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 11 | 硝基苯 | ND | 0.777 | ND | ND | ND | ND | 0.175 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 12 | 异佛尔酮 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.135 | ND |

备注：ND表示未检出

### 6.2 第二法 静态顶空进样-气相色谱法

### 6.2.1 原理

样品用顶空进样法进样，运用静态顶空进样-气相色谱法对日常消费品13种可挥发性有机物进行定性与定量分析，内标法定量，甲苯-d8 作为定量分析的内标物。

### 6.2.2 测试条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的普通参数。根据本实验室现实条件，采用以下操作条件已经被证明对测试是合适的。

顶空进样器条件：

同6.1.2顶空进样条件

气相色谱条件：

a) 色谱柱及程序升温：同6.1.2色谱柱及程序升温条件。

b) 载气：氮气，流速为1ml/min。

c) 进样口温度：250℃。

d) 进样模式：分流进样，分流比10:1。

e) 检测器：FID。

采用内标法定量测定，在仪器最佳条件下，测定标准工作液，以浓度比- 相应比分别作为横坐标-纵坐标，绘制标准工作曲线，在上述分析条件下各标准物的气相色谱图见图2。根据样品、内标的相应信号，用标准工作曲线对样品进行定量，样品中待测物的响应值均应在仪器测定的线性范围之内。



1. 1--二氯甲烷（10.30min）

2—正己烷（11.12min）

3—苯（14.09min）、
4—三氯乙烯（14.54min）
5—甲苯-d8（18.68min 内标）
6—甲苯（18.86min）、
7—乙苯（23.16min）、
8—间、对-二甲苯（23.47min）、
9—邻-二甲苯（24.54min）
10—环己酮（25.76min）、
11—均三甲苯（27.06mim）、
12—硝基苯（33.04min）、
13—异佛尔酮（34.21min）。

**图2挥发性有机物标准物质气相色谱图**

### 6.2.3 方法的线性关系和检测低限

逐个配制含量为0.1μg、0.5μg、1.0μg、1.5μg、2.0μg、2.5μg系列工作液，再逐个分别加入0.5μg内标工作液，逐个立即密封顶空瓶，由低到高进样测定，以各目标化合物与内标的浓度比为横坐标，响应比为纵坐标绘制标准曲线，按3倍信噪比计算检出限，以10倍信噪比计算得到各物质的定量限，具体详见表2。结果表明，各目标化合物在其线性范围0.1～2.5μg内有良好的线性关系，相关系数均大于0.996。

**表5 目标化合物线性方程、线性范围、相关系数、检出限及定量限**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 名称 | 保留时间/min | 标准曲线 | 相关系数 | 检出限a（μg） | 定量下限a（μg） | 检出限b（mg/kg） | 定量下限b（mg/kg） |
| 1 | 二氯甲烷 | 10.30 | y=0.23508857x+0.0341568 | 0.9965 | 0.04 | 0.11 | 0.13 | 0.36 |
| 2 | 正己烷 | 11.12 | y=0.94211669x- 0.0259632 | 0.9991 | 0.04 | 0.11 | 0.13 | 0.36 |
| 3 | 苯 | 14.09 | y=0.73288383x+0.0341568 | 0.9965 | 0.04 | 0.11 | 0.13 | 0.36 |
| 4 | 三氯乙烯 | 14.54 | y=1.12860239x- 0.0103935 | 0.9996 | 0.03 | 0.11 | 0.10 | 0.36 |
| 5 | 甲苯 | 18.86 | y=0.98062238x+0.0107825 | 0.9999 | 0.03 | 0.11 | 0.10 | 0.36 |
| 6 | 乙苯 | 23.16 | y=0.91198213x+0.0031121 | 0.9999 | 0.03 | 0.11 | 0.10 | 0.36 |
| 7 |  间、对-二甲苯 | 23.47 | y=1.71625175x+0.0154099 | 0.9999 | 0.02 | 0.11 | 0.06 | 0.36 |
| 8 | 邻-二甲苯 | 24.54 | y=1.03572038x–0.0189399 | 0.9999 | 0.03 | 0.11 | 0.10 | 0.36 |
| 9 | 环己酮 | 25.76 | y=1.36747582x–0.1111848 | 0.9988 | 0.03 | 0.12 | 0.10 | 0.40 |
| 10 |  1,3,5-三甲基苯 | 27.06 | y=0.78960291x–0.0310712 | 0.9997 | 0.03 | 0.11 | 0.10 | 0.36 |
| 11 | 硝基苯 | 33.04 | y=0.48365063x–0.0685924 | 0.9970 | 0.06 | 0.15 | 0.20 | 0.50 |
| 12 | 异佛尔酮 | 34.21 | y=1.80244014x–0.2040335 | 0.9966 | 0.05 | 0.12 | 0.16 | 0.40 |

注1：a 本方法目标化合物质量检测限。

注2：b 因不同样品挥发性有机物含量不同，本方法在样品质量为0.3g时，给出本方法质量浓度检出限及定量下限。

注3：当使用本方法中规定的毛细管柱时，间二甲苯和对二甲苯两峰分不开，它们的含量为两者之和。

### 6.2.4方法的回收率和精密度

选用实际样品中未检出样品作为空白样品，在空白样品中对目标化合物设定3个不同添加水平，对每个添加浓度重复进行6次试验。由表3结果可知，方法对于不同物质的回收率在70.1％～136.9％，RSD（n = 6）在2.5～16.8％之间，这表明该方法准确且重复性较好。

**表6 空白样品中目标化合物的回收率和精密度**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 化合物 | 回收率/% (RSD/%, n=6 ) | 序号 | 化合物 | 回收率/% (RSD/%, n=6 ) |
| 1 mg/kg | 3 mg/kg | 5 mg/kg | 1 mg/kg | 3 mg/kg | 5 mg/kg |
| 1 | 二氯甲烷 | 102.9(8.4) | 96.5 (14.6) | 98.5(8.7) | 7 | 间、对-二甲苯 | 88.2 (6.4) | 97.5 (2.9) | 101.2 (3.9) |
| 2 | 正己烷 | 119.6 (12.9) | 136.9 (8.4) | 106.9 (7.2) | 8 | 邻-二甲苯 | 97.7 (4.6) | 96.9 (6.6) | 105.9 (4.6) |
| 3 | 苯 | 101.2(10.8) | 94.7 (4.0) | 104.9(5.5) | 9 | 环己酮 | 74.9 (7.2) | 90.3(7.0) | 80.3 (9.9) |
| 4 | 三氯乙烯 | 91.9 (6.0) | 91.8 (9.6) | 88.4(4.8) | 10 | 1,3,5-三甲基苯 | 91.0(6.0) | 97.3 (4.3) | 98.3(4.4) |
| 5 | 甲苯 | 87.4 (2.5) | 98.6 (3.1) | 99.1 (4.2) | 11 | 硝基苯 | 80.7 (11.3) | 70.1 (7.4) | 71.3 (13.5) |
| 6 | 乙苯 | 81.1(7.1) | 95.5 (4.8) | 98.9 (5.7) | 12 | 异佛尔酮 | 81.2 (12.1) | 83.0 (16.8) | 88.1 (7.1) |

### 6.2.5实际样品测定

将方法用于检测26个常见消费品样品。这些样品，涉及塑料、木材、织物、液体、涂层等材质日常消费品，具体检测结果见表7。

**表7 实际样品挥发性有机物检测结果一览表 (S1: Sample 1)，单位mg/kg**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 项目 | 木材 | 织物 | 塑料 | 液体 |
| 创花板（S1） | 密度板（S2） | 婴儿裤纯棉（S3） | 衣服涤纶（S4） | 文具笔袋（S5） | 沙发坐垫（S6） | 沙发皮革包装（S7） | 床垫（S8） | 气球玩具（S9） | 玩具西瓜皮球（S10） | 玩具沾偶球（S11） | 文具钢笔墨囊（S12） | 可洗白胶（S13） |
| 1 | 二氯甲烷 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 2 | 正己烷 | 0.384 | ND | ND | ND | 0.450 | ND | 0.201 | 0.242 | 0.336 | ND | 1.285 | ND | ND |
| 3 | 苯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.412 |
| 4 | 三氯乙烯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 5 | 甲苯 | 0.190 | 1.595 | ND | ND | ND | ND | 0.596 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 6 | 乙苯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.139 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 7 | 间、对-二甲苯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.084 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 8 | 邻-二甲苯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 9 | 环己酮 | ND | 0.709 | ND | ND | 0.145 | ND | ND | ND | ND | 0.545 | 1.023 | ND | 2.97 |
| 10 | 均三甲苯 | ND | 0.298 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 11 | 硝基苯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.68 | ND |
| 12 | 异佛尔酮 | ND | ND | ND | ND | 0.549 | ND | ND | ND | ND | 0.190 | 0.209 | ND | ND |

备注：ND表示未检出

**接表7 实际样品挥发性有机物检测结果一览表 (S1: Sample 1)，单位mg/kg**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 项目 | 液体 | 涂层 | 其他 |
| 办公修正液（S14） | 办公香型中性笔油墨（S15） | 办公普通中性笔油墨（S16） | 办公红色水彩笔油墨（S17） | 办公黑色水彩笔油墨（S18） | 文具绿色彩绘棒（S19） | 办公蓝色水彩棒（S20） | 办公秒干印油（S21） | 办公原子印油（S22） | 玩具绿色橡皮泥（S23） | 玩具水晶泥（S24） | 办公修正带（S25） | 玩具炫动青彩泥（S26） |
| 1 | 二氯甲烷 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 2 | 正己烷 | 16.258 | 5.084 | ND | 6.413 | 9.105 | 0.408 | 0.563 | 7.298 | 2.668 | 0.389 | 0.589 | 0.362 | 0.682 |
| 3 | 苯 | 11.235 | 0.296 | 0.627 | ND | ND | ND | ND | ND | 1.482 | ND | ND | ND | ND |
| 4 | 三氯乙烯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 5 | 甲苯 | 18.998 | 0.329 | 1.457 | ND | ND | ND | ND | ND | 3.989 | ND | ND | ND | ND |
| 6 | 乙苯 | 2.089 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.198 | ND | ND | ND | ND |
| 7 | 间、对-二甲苯 | 0.628 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 8 | 邻-二甲苯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.697 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 9 | 环己酮 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.108 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 10 | 均三甲苯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 11 | 硝基苯 | ND | 0.579 | ND | ND | ND | ND | 0.208 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 12 | 异佛尔酮 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |

备注：ND表示未检出

# 七 实验室间的方法验证情况

本标准根据GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的要求，对方法的定量限、线性、精密度、回收率进行验证。验证实验内容见附录A。

# 八 采用国际标准的程度及对比情况

对于产品中挥发性有机物的检测，目前已有标准包括GB/T 23984-2009、GB/T 23987-2009、GB/T 29899-2013、GB/T 33372-2016、GB/T 31107-2014涉及产品包括油漆、人造板及其制品、胶粘剂、家具、墨粉、涂料等。其中部分标准规定了挥发性有机物的总量，不分析具体的化合物成分，部分标准基于产品特点规定了特定化合物，特指适用于规定产品，而消费品种类众多，目标化合物与上述产品差异明显。对于分析具体化合物成分的标准，多数采用环境实验舱的方式使目标物质挥发至密闭空间中，进而采用吸附管或采样罐收集物质。实验舱法对检测硬件条件需求高，设备投入非常大，实验准确性受实验舱的本底影响巨大，导致实验室准入门槛过高，而且这种检测方法周期长、效率低。欧盟EN71-11对玩具中13种挥发性有机物采用顶空进样-GC/MS方法，，他们的检测对象为玩具，使用对象比较局限。

目前国内还没有针对消费品13中挥发性有机物测定的国家标准，本项目拟针对塑料、木材、织物、液体、涂层等材质消费品中13种挥发性有机物含量进行了测定，发挥顶空进样的优势，本标准制定包括了静态顶空进样-气相色谱质谱联用法及静态顶空进样-气相色谱法两种方法，适用于消费品的范围比较广泛，本标准在普适性、经济性和应用范围更具优势

# 九 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

**附录A：方法验证报告**

|  |  |
| --- | --- |
| **被验证方法名称** | 消费品中可挥发性有机物含量的测定 |
| **被验证单位名称** | 山东省产品质量检验研究院 |
| **验证单位** |  |
| **验证指标** | 方法定量限、线性、精密度、回收率 |

**1. 测试、验证依据**

《消费品中可挥发性有机物含量的测定》标准草案及编制说明。

**2. 验证方案及内容**

**2.1 独立实验室验证方案**

**2.1.1 样品与试剂（由标准编制组提供）**

（1）样品选择：选择含有多种挥发性有机物样品作为测试样。

（2）样品数量：共提供3个样品测试。

1号样品约70g，供测试挥发性有机物的含量，供重复性测试用；

2号样品约70g，供测试挥发性有机物的含量，供重复性测试用；

3号样品约70g，供测试挥发性有机物的含量，供重复性测试用。

（3）样品均一化处理：已对样品进行了统一的预处理，形成统一的形态，各实验室收到样品后，无需再进行预处理，直接进行实验即可。样品用聚乙烯袋进行封装。

**2.1.2 标准品（由标准编制组提供）**

实验所需的标准品混合标样由标准编制组提供（浓度为200 mg/L），内标浓度为50mg/L，各实验室根据需要以甲醇逐级稀释，得到合适浓度的标准工作溶液。

**2.1.3 设备要求**

 见标准草案的第6章。

**2.1.4 试剂和材料准备**

 标准编制组提供的样品和标准品。

**2.1.5** **验证内容**

 工作曲线线性、定量限、精密度、回收率，实验表格分别见表1、2、3。

**2.2 协同试验验证方案**

**2.2.1 样品与试剂（由标准编制组提供）**

（1）样品选择：选择含有多种挥发性有机物样品作为测试样。

（2）样品数量：共提供3个样品测试。

1号样品约70g，供测试挥发性有机物的含量，供重复性测试用；

2号样品约70g, 供测试挥发性有机物的含量，供重复性测试用；

3号样品约70g, 供测试挥发性有机物的含量，供重复性测试用；

（3）样品均一化处理：已对样品进行了统一的预处理，形成统一的形态，各实验室收到样品后，无需再进行预处理，直接进行实验即可。样品用聚乙烯袋进行封装。

**2.2.2 标准品（由标准编制组提供）**

实验所需的标准品混合标样由标准编制组提供（浓度为200 mg/L），内标浓度为50mg/L，各实验室根据需要以甲醇逐级稀释，得到合适浓度的标准工作溶液。

**2.2.3 设备要求**

 见标准草案的第6章。

**2.2.4 试剂和材料准备**

 标准编制组提供的样品和标准品。

**2.2.5 验证内容**

精密度及回收率实验表格见表2和表3。

**实验表格：**

表1 挥发性有机物工作曲线的线性方程、相关系数和定量限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 名称 | 保留时间（min） | 线性方程 | 相关系数 | 检出限（mg/kg） | 定量限（mg/kg） |
| 1 | 二氯甲烷 |  |  |  |  |  |
| 2 | 正己烷 |  |  |  |  |  |
| 3 | 苯 |  |  |  |  |  |
| 4 | 三氯乙烯 |  |  |  |  |  |
| 5 | 甲苯 |  |  |  |  |  |
| 6 | 乙苯 |  |  |  |  |  |
| 7 | 间、对-二甲苯 |  |  |  |  |  |
| 8 | 邻-二甲苯 |  |  |  |  |  |
| 9 | 环己酮 |  |  |  |  |  |
| 10 | 1,3,5-三甲基苯 |  |  |  |  |  |
| 11 | 硝基苯 |  |  |  |  |  |
| 12 | 异佛尔酮 |  |  |  |  |  |

表2 精密度测试结果单

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测试结果（mg/kg） | 平均值（mg/kg） | RSD (%) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 二氯甲烷 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 正己烷 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 苯 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 三氯乙烯 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 甲苯 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 乙苯 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 间、对-二甲苯 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 邻-二甲苯 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 环己酮 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1,3,5-三甲基苯 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 硝基苯 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 异佛尔酮 | 1号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3号样品 |  |  |  |  |  |  |  |  |

表3 样品回收率测试结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 加标前浓度 (mg/kg) | 加入量(mg/kg) | 加标后浓度 (mg/kg) | 回收率(%) |
| 二氯甲烷 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |
| 正己烷 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |
| 苯 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |
| 三氯乙烯 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |
| 甲苯 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |
| 乙苯 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |
| 间、对-二甲苯 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |
| 邻-二甲苯 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |
| 环己酮 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |
| 1,3,5-三甲基苯 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |
| 硝基苯 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |
| 异佛尔酮 |  | 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 5 |  |  |