

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 001—2020

化学品中挥发性有机组分定性分析和峰面积百分比测定 顶空气相色谱-质谱法

Qualitative analysis of volatile organic compounds and determination of the peak area percentage in chemicals
headspace gas chromatography-mass spectrometry

2020-05-11 发布

2020-05-22 实施

广东省职业卫生技术质量控制中心 发布

前 言

为贯彻《中华人民共和国职业病防治法》，对存在有害因素不明的化学品进行有害因素识别，制定本技术指南。

本技术指南规定了化学品中挥发性有机组分定性分析和峰面积百分比测定的顶空气相色谱-质谱法。

本技术指南负责制定单位为广东省职业病防治院，参与制定单位有深圳市职业病防治院、广州市职业病防治院、佛山市职业病防治所和惠州市职业病防治院。

附录 A为资料性附录，供参考。

化学品中挥发性有机组分定性分析和峰面积百分比测定

顶空气相色谱-质谱法

1 范围

本技术指南规定了化学品中挥发性有机组分定性分析和峰面积百分比测定的顶空气相色谱-质谱法。

本技术指南适用于采用顶空样品处理方法，用气相色谱-质谱法对化学品中挥发性有机组分进行定性分析和峰面积百分比测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6041 质谱分析方法通则

3 测定方法

3.1 原理

将化学品进行顶空处理，顶空气进入气相色谱-质谱分析，顶空气中的挥发性有机组分经气相色谱毛细管色谱柱分离后依次进入质谱检测，通过美国国家技术标准与技术研究院（national institute of standards and technology, NIST）标准谱库和保留时间对各组分进行定性分析，再对各组分的峰面积进行归一法计算，得出各组分峰面积百分比。

3.2 仪器

3.2.1 20 mL（或 10mL）顶空瓶（螺纹口，带 PTFE/硅胶顶空瓶垫）。

3.2.2 30 mL~50 mL 广口玻璃样品瓶（螺纹口，带 PE 瓶垫）。

3.2.3 气密性注射器：1.0 mL。

3.2.4 微量注射器：50 μ L。

3.2.5 吸管：5 mL。

3.2.6 分析天平：感量不大于 0.1 g。

3.2.7 电热恒温鼓风干燥箱：温度量程包含 40 $^{\circ}$ C，温度波动不大于 ± 1 $^{\circ}$ C。

3.2.8 气相色谱-质谱联用仪，配备分流/不分流进样口。仪器操作参考条件如下：

a) 气相色谱仪操作参考条件：

1) 色谱柱：60 m \times 0.25 mm \times 1.00 μ m，DB-5MS（5%苯基-甲基聚硅氧烷）；

2) 柱温：初温 45 $^{\circ}$ C，保持 2.00 min，以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C，保持 2.00 min；

3) 进样口温度：260 $^{\circ}$ C；

4) 载气（氦气）流量：1.00 mL/min；

- 5) 分流比: 10:1。
- b) 质谱仪操作参考条件:
- 1) 电子轰击离子源: EI;
 - 2) 离子源能量: 70 eV;
 - 3) 离子源温度: 230 °C;
 - 4) 四极杆温度: 150 °C;
 - 5) 接口温度: 280 °C;
 - 6) 扫描方式: Scan模式(全扫描模式);
 - 7) 扫描范围: 10 amu~550 amu;
 - 8) 溶剂延迟: 无;
 - 9) 增益值: 1。

3.3 试剂

- 3.3.1 苯, 色谱纯。
- 3.3.2 1,2-二氯乙烷, 色谱纯。
- 3.3.3 正己烷, 色谱纯。
- 3.3.4 三氯乙烯, 色谱纯。
- 3.3.5 乙醇, 分析纯, 经质谱鉴定不存在苯、1,2-二氯乙烷、正己烷和三氯乙烯。
- 3.3.6 质量控制溶液: 取 10 mL 容量瓶, 加入适量乙醇, 用微量注射器准确吸取苯、1,2-二氯乙烷、正己烷和三氯乙烯各 10.0 μ L 加入容量瓶中, 用乙醇定容, 摇匀。

3.4 样品的采集、运输和保存

用体积为 30 mL~50 mL 的广口玻璃样品瓶, 采集不小于 95%样品瓶体积的样品量, 密封运输并于室温下避光保存, 如条件允许时可以将顶空瓶带到现场采集样品, 采集占 1/4 顶空瓶体积的样品量, 现场密封好顶空瓶盖。如化学品有低温保存要求时需在低温样品保存箱中运输, 在 4 °C 冰箱中保存。

3.5 分析步骤

- 3.5.1 样品处理: 取样品 5 mL (或 5 g) 到 20 mL 顶空瓶中[或取样品 2.5 mL (或 2.5 g) 到 10 mL 顶空瓶中], 密封后, 于 40 °C 电热恒温鼓风干燥箱中加热平衡 30 min。
- 3.5.2 样品空白测定: 样品空白除不将样品加入到顶空瓶外, 其余操作同 3.5.1, 取 0.5 mL~1.0 mL 样品空白顶空气进行检测。
- 3.5.3 质量控制样品的配制和测定: 取质量控制溶液 1 mL 于 20 mL 顶空瓶中, 加乙醇至 5 mL 配制成质量控制样品, 其余操作同 3.5.1, 取 0.5 mL~1.0 mL 质量控制样品顶空气进行检测。
- 3.5.4 样品测定: 取 0.5 mL~1.0 mL 样品顶空气进行检测。

3.6 定性分析和峰面积百分比计算

- 3.6.1 对所有检出组分(包括空气和水等无机组分)利用 NIST 标准谱库和保留时间进行定性, 必要时结合谱图解析定性, 得到每个组分的化合物名称; 对各组分的峰面积进行归一法计算, 得到各组分的峰面积百分比。
- 3.6.2 将检出的所有挥发性有机组分的峰面积百分比相加, 得到样品顶空气中总挥发性有机组分峰面积百分比。
- 3.6.3 将检出的空气和水等无机组分的峰面积百分比相加, 得到样品顶空气中空气和水等无机组分峰面积百分比。

3.6.4 样品顶空气中总挥发性有机组分的峰面积百分比与空气和水等无机组分的峰面积百分比相加应等于 100%。

3.7 结果报告

3.7.1 苯、1,2-二氯乙烷、正己烷和三氯乙烯 4 种有害因素不管是否检出均须报告，如峰面积百分比 $\geq 0.01\%$ 时须报告具体的峰面积百分比结果，如峰面积百分比 $< 0.01\%$ 时，报告为“未检出”。

3.7.2 如检出 GBZ 2.1 中已制定了职业接触限值的有害因素，当峰面积百分比 $\geq 0.10\%$ 时须报告检出这些有害因素，并报告各有害因素的峰面积百分比结果。即除苯、1,2-二氯乙烷、正己烷和三氯乙烯需报告峰面积百分比 $\geq 0.01\%$ 的结果外，其余有害因素只需报告峰面积百分比 $\geq 0.10\%$ 的结果，报告的有害因素名称要与 GBZ 2.1 中给出的有害因素中文名保持一致，且需报告有害因素的化学文摘号（CAS 号）。

3.7.3 如检出 GBZ 2.1 中没有制定职业接触限值的烷烃和环烷烃化合物，且这些化合物的峰面积百分比 $\geq 0.10\%$ 时，将这些化合物的峰面积百分比相加，以“其他烷烃和环烷烃化合物”进行报告。

3.7.4 如检出 GBZ 2.1 中没有制定职业接触限值的苯系物，且这些化合物的峰面积百分比 $\geq 0.10\%$ 时，将这些化合物的峰面积百分比相加，以“其他苯系物”进行报告。

3.7.5 如检出不能归类到上述 3.7.1~3.7.4 中的化合物或在本技术指南的仪器操作参考条件下无法准确定性的化合物，且这些化合物的峰面积百分比 $\geq 0.10\%$ 时，将这些化合物的峰面积百分比相加，以“其他化合物”进行报告。

3.7.6 峰面积百分比的结果保留 2 位小数点。

3.8 说明

3.8.1 在测定每批次样品前，仪器均需要进行调谐，以优化质谱仪参数。

3.8.2 测定样品前须测定样品空白和质量控制样品，样品空白顶空气除检出空气峰和水峰等无机组分峰外应无其他化合物峰，质量控制样品顶空气应能检出苯、1,2-二氯乙烷、正己烷和三氯乙烯 4 种化合物峰，在增益值为 1 时信噪比应 ≥ 10 。

3.8.3 进行样品测定时，如发现程序升温运行完后还有组分流出现，应对色谱柱进行烘烤，在确认色谱柱已吹扫干净后，延长程序升温最后的保留时间或升高程序升温的最终温度，再测定一次样品空白，并重新对样品进行分析，确保样品中所有挥发性有机组分均得到分析。

3.8.4 对流出组分色谱峰定性分析时应进行峰纯度鉴定，避免漏报化合物。对检出的组分进行峰面积百分比测定时，当发现有些组分相互之间的分离效果不佳时，应优先优化仪器操作条件，当仍然无法实现有效分离时，可通过提取各组分的特征离子（为共存组分不共同具有的特征离子）来进行峰面积百分比分配。

3.8.5 在 3.2.8 的仪器操作参考条件下，各常见挥发性有机组分的总离子流图见图 1。如无 3.2.8 推荐的色谱柱，也可使用 $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 1.00\text{ }\mu\text{m}$ 的 DB-5MS UI 柱，使用该色谱柱的仪器操作参考条件为柱温初温 $40\text{ }^\circ\text{C}$ ，保持 10.00 min ，以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $180\text{ }^\circ\text{C}$ ，再以 $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $230\text{ }^\circ\text{C}$ ，保持 3.00 min ，其他条件不变。本技术指南的仪器操作参考条件为推荐条件，各实验室可根据各自的仪器情况选择合适的仪器操作条件（有条件的实验室，建议使用顶空进样装置自动进样）。

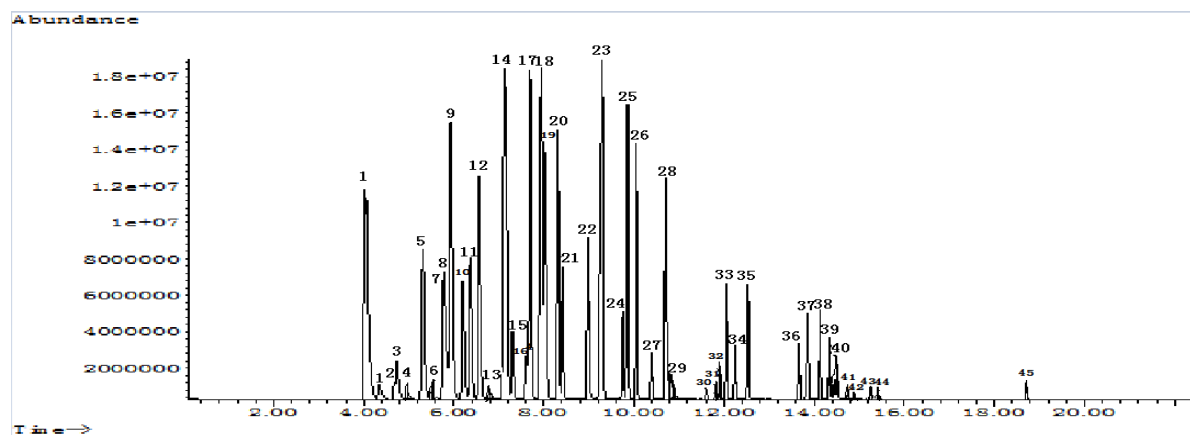
3.8.6 本技术指南样品处理中的顶空温度为通用温度，如对化学品样品处理有特殊要求时，可用特定的温度进行样品顶空处理，取处理后的样品顶空气按本技术指南进行检测。

3.8.7 本技术指南中的挥发性有机组分是指在本技术指南的样品处理和仪器操作参考条件下，能挥发到顶空气中并在气相色谱-质谱联用仪中有响应的有机化合物。

3.8.8 本技术指南只对样品顶空气中的组分进行检测，非样品成份分析，检测结果仅用于识别化学品中存在的有害因素。

3.8.9 本技术指南检测的是样品顶空气中挥发性有机组分的峰面积百分比，不是样品中挥发性有机组分的含量，也不是样品的成份含量。

3.8.10 检测原始记录表格可参考附录 A。



说明:

1. 空气,4.009 min;
2. 甲醇,4.678 min;
3. 乙醛,4.740 min;
4. 甲酸甲酯,5.078 min;
5. 乙醇,5.317 min;
6. 异戊烷,5.606 min;
7. 丙烯醛/乙腈,5.772 min /5.778 min;
8. 丙酮/异丙醇,5.790 min /5.821 min;
9. 正戊烷,5.925 min;
10. 甲酸乙酯,6.202 min;
11. 乙酸甲酯,6.368 min;
12. 二氯甲烷,6.558 min;
13. 二硫化碳,6.791 min;
14. 甲基叔丁基醚/1,2-二氯乙烯,7.123 min /7.129 min;
15. 乙酸乙烯酯,7.307 min;
16. 丁酮,7.621 min;
17. 正己烷,7.688 min;
18. 乙酸乙酯,7.952 min;
19. 丙烯酸甲酯/乙二醇单甲醚,8.032 min /8.063 min;
20. 三氯甲烷,8.308 min;
21. 四氢呋喃,8.419 min;
22. 1,2-二氯乙烷/正丁醇,8.978 min /8.984 min;
23. 苯/四氯化碳/环己烷,9.218 min /9.279 min /9.297 min;
24. 丙烯酸乙酯,9.752 min;
25. 正庚烷,9.862 min;
26. 三氯乙烯,10.053 min;
27. 甲酸丁酯,10.397 min;

28. 甲基环己烷,10.704 min;
29. 甲基异丁基甲酮,10.741 min;
30. 甲苯,11.613 min;
31. 2-己酮（甲基正丁基甲酮）,11.816 min;
32. 丙烯酸甲酯,11.902 min;
33. 正辛烷,12.055 min;
34. 乙酸丁酯,12.246 min;
35. 四氯乙烯,12.534 min;
36. 乙苯,13.664 min;
37. 对二甲苯,13.861min;
38. 正壬烷,14.131min;
39. 苯乙烯/邻二甲苯,14.322 min /14.358 min;
40. 环己酮/三溴甲烷,14.444 min/14.500 min;
41. 丙烯醇,14.629 min;
42. 2,5-己二酮,14.752 min;
43. 甲基丙烯酸丁酯,15.618 min;
44. 乙二醇二乙酸酯,15.716 min;
45. 异佛尔酮,18.732 min。

图 1 本技术指南仪器操作参考条件下各常见挥发性有机组分的总离子流图

附录 A
(资料性附录)

化学品中挥发性有机组分定性和峰面积百分比测定原始记录

单位名称		检测任务编号	
检测项目		检测类型	
收样日期		检测日期	
检测依据			
实验室环境条件			
实验用仪器		仪器状态	
测定条件			
样品处理			
样品测定			
定性分析和峰面积百分比计算			
样品信息	样品名称		样品编号
	样品自编号/采样号		样品型号
	样品颜色		样品性状
	生产厂家		使用车间
	使用岗位		取样地点
样品图片			

化学品中挥发性有机组分定性和峰面积百分比测定原始记录（续）

单位名称				样品编号	
检测结果					
顶空气中总挥发性有机组分峰面积百分比（%）			顶空气中空气和水等无机组分峰面积百分比（%）		
序号	检出的挥发性有机组分名称	保留时间（min）	CAS号	峰面积百分比（%）	
1	苯		71-43-2	未检出	
2	1,2-二氯乙烷		107-06-2	未检出	
3	正己烷		110-54-3	未检出	
4	三氯乙烯		79-01-6	未检出	
备注	<p>1.苯、1,2-二氯乙烷、正己烷和三氯乙烯4种有害因素不管是否检出均须报告，如峰面积百分比$\geq 0.01\%$时须报告具体的峰面积百分比结果，如峰面积百分比$< 0.01\%$时，报告为“未检出”。</p> <p>2.如检测出GBZ 2.1中已制定了职业接触限值的有害因素，当峰面积百分比$\geq 0.10\%$时均须报告检出这些有害因素，并报告各有害因素的峰面积百分比结果。</p> <p>3.如检测出GBZ 2.1中没有制定职业接触限值的烷烃和环烷烃化合物，且这些化合物的峰面积百分比$\geq 0.10\%$时，将这些化合物的峰面积百分比相加，以“其他烷烃和环烷烃化合物”进行报告。</p> <p>4.如检测出GBZ 2.1中没有制定职业接触限值的苯系物，且这些化合物的峰面积百分比$\geq 0.10\%$时，将这些化合物的峰面积百分比相加，以“其他苯系物”进行报告。</p> <p>5.如检出不能归类到上述1~4中的化合物或在仪器操作条件下无法准确定性的化合物，且这些化合物的峰面积百分比$\geq 0.10\%$时，将这些化合物的峰面积百分比相加，以“其他化合物”进行报告。</p>				