



中华人民共和国国家标准

GB/T 37185—2018

气体分析 室内挥发性有害有机物的测定 “SUMMA 罐-硅烷化管”采样气相色谱/ 质谱联用(GC/MS)法

Gas analysis—Determination of indoor harmful volatile organic compounds—
“SUMMA canister and silonite tube” and chromatography/mass spectrometry
(GC/MS)

2018-12-28 发布

2019-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国气体标准化技术委员会气体分析分技术委员会(SAC/TC 206/SC 1)归口。

本标准起草单位：中国测试技术研究院。

本标准主要起草人：谭和平、钱杉杉、孙登峰、方正、张云嫦、史谢飞。

气体分析 室内挥发性有害有机物的测定

“SUMMA 罐-硅烷化管”采样气相色谱/ 质谱联用(GC/MS)法

1 范围

本标准规定了测定室内空气中挥发性有害有机物的 SUMMA 罐采样-气相色谱/质谱法。

本标准适用于住宅、办公建筑物、环境实验舱等空气中 19 种挥发性有机物(参见附录 A)测定,及其他室内常见挥发性有机物(参见附录 B)测定。其他室内环境空气中挥发性有机物的测定可参照本标准执行。

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 3864 工业氮

GB/T 4844 纯氮、高纯氮和超纯氮

GB/T 8979 纯氮、高纯氮和超纯氮

GB/T 18883—2002 室内空气质量标准

HJ 759—2015 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法

ISO 16000-6:2011 室内空气 第 6 部分:室内和试验舱内空气中挥发性有机物的测定 采用 Tenax[®]吸附剂活性取样、热解吸和 GC-MS/FID 法 (Indoor air—Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax^{TA} sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

挥发性有机物 **volatile organic compound; VOC**

ISO 16000-6:2011 中第 3 章所定义的挥发性有机物(volatile organic compound)和易挥发性有机物(very volatile organic compound)两类有机物。

4 方法原理

室内空气样品由内壁惰性化处理的罐压力小于 10 Pa 的不锈钢罐采集,经冷阱捕集浓缩、加热解吸后,进入气相色谱仪通过毛细管色谱柱进行分离,质谱检测器检测。通过与标准质谱数据库和保留时间的比较定性,外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 标准气体

组分含有甲醛、乙醛、氯乙烯、1,3-丁二烯、苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、乙苯、苯乙烯、氯苯、对二氯苯、邻二氯苯 19 种挥发性有机物，可以为一瓶或多瓶标准气体。当各组分摩尔分数为 $1 \mu\text{mol/mol}$ 时，量值相对扩展不确定度应小于 5% ($k=2$)。

5.2 标准气体稀释气

使用气体稀释装置(6.4)，将标准气体(5.1)用高纯氮气(5.4)稀释成几十至几百 nmol/mol ，可保存 15 d。

5.3 高纯氦气

纯度不小于 99.999%，应符合 GB/T 4844 的技术要求。

5.4 高纯氮气

纯度不小于 99.999%，应符合 GB/T 8979 的技术要求。

5.5 高纯空气

纯度不小于 99.999%。

5.6 液氮

应符合 GB/T 3864 的技术要求。

6 仪器和设备

6.1 气体预浓缩系统

包括进样装置和预浓缩装置。进样装置应具有自动定量取样及自动添加标准气体、内标气体的功能。预浓缩装置应能去除样品中氮气、氧气、二氧化碳、水分等无机杂质，同时应能捕集并浓缩样品中挥发性有机物。

6.2 气相色谱/质谱联用仪

气相部分应具有电子流量控制器，柱箱应具有程序升温功能。质谱部分应具有 70 eV 电子轰击离子源(EI)，应具有全扫描/选择离子扫描(SIM)功能。数据处理工作站应含有 VOCs 的质谱数据库，如 NIST 数据库。

6.3 毛细管色谱柱

6%氰丙基苯/94%甲基硅氧烷，规格柱长 60 m、内径 0.32 mm、膜厚 1.8 μm 。也可使用其他等效色谱柱。

6.4 气体稀释装置

稀释倍数相对扩展不确定度应小于 5% ($k=2$)。

6.5 罐清洗装置

应具有加压、抽真空功能,能将采样罐抽至罐内压力小于 10 Pa。

6.6 液氮罐

不锈钢材质,容积为 100 L~200 L。或其他可使用规格。

6.7 SUMMA 罐

内壁经惰性化处理的采样罐,不锈钢材质,容积不小于 1 L。耐压值应大于 200 kPa。

6.8 采样管

内壁经惰性化处理的不锈钢管,长度不小于 0.6 m,与采样罐配套使用。

6.9 流量计

准确度等级应不低于 2.5 级。

6.10 流量控制器

与采样罐配套使用,使用前用流量计(6.9)自行标定。

6.11 过滤器

孔径不大于 10 μm 。

7 样品采集和保存

7.1 采样前准备

使用罐清洗装置(6.5)对 SUMMA 罐(6.7)进行清洗,确保清洗完毕后罐抽至罐压力小于 10 Pa,待用。

7.2 采样点的选取及设置

7.2.1 采样前应关闭门窗至少 12 h,采样时门窗应关闭。期间应确保相关人员的防护安全。

7.2.2 选点要求按 GB/T 18883—2002 的 A.2 执行。

7.3 样品采集

7.3.1 采样方式

样品采集可采用瞬时采样和恒定流量采样两种方式。

7.3.2 瞬时采样

将清洗后罐压力小于 10 Pa 的 SUMMA 罐(6.7)带至采样点,连接采样管(6.8),管的另一端口对着采样点,尽可能远离采样员。打开采样罐阀门,待罐内压力与外界压力一致时关闭阀门(约 30 s 左右),用密封帽密封罐口。

7.3.3 恒定流量采样

将清洗后罐压力小于 10 Pa 的 SUMMA 罐(6.7)带至采样点,安装流量控制器(6.10)和过滤器

(6.11)后,设定恒流流量,打开采样罐阀门开始采样,在设定流量所对应的采样时间达到后,关闭阀门,用密封帽密封罐口。

7.4 样品保存

样品应在常温下保存。甲醛的测定应在采样后 7 d 内完成分析,其他组分采样后应在 15 d 内完成分析。

7.5 样品制备

样品分析前,应测定罐内压力。若罐内压力小于 83 kPa,应用高纯氮气(5.4)加压至约 101.3 kPa,并按式(1)计算稀释倍数:

$$f = \frac{p_2}{p_1} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- f ——稀释倍数,无量纲;
- p_2 ——稀释后的罐压力,单位为千帕(kPa);
- p_1 ——稀释前的罐压力,单位为千帕(kPa)。

7.6 空白制备

7.6.1 实验室空白

将清洗后罐压力小于 10 Pa 的 SUMMA 罐(6.7)连接在气体稀释装置(6.4)上,充入高纯氮气(5.4)或高纯空气(5.5)至罐内压力约为 101.3 kPa 为止,关闭阀门并用密封帽密封罐口。

7.6.2 运输空白

将另配的实验室空白(7.6.1)带至采样现场,与同批次采集样品后的采样罐一起送回实验室分析。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气体预浓缩系统条件

设置进样体积 400 mL(可根据样品中目标化合物浓度,进样体积可在 50 mL~1 000 mL 范围内调整),一级冷阱和二级冷阱同时捕集模式。气体预浓缩系统条件见表 1(仅供参考),应根据仪器设备及实验环境的不同加以调整。

表 1 预浓缩系统的控制条件

控温元件	设置条件
一级冷阱单元	捕集温度 -40 °C,捕集流量 100 mL/min,脱附温度 10 °C,烘烤温度 150 °C,烘烤时间 5 min
二级冷阱单元	捕集温度 -60 °C,捕集流量 20mL/min,捕集时间 2.5 min,脱附温度 230 °C,脱附时间 2.5 min,烘烤温度 220 °C,烘烤时间 5 min
三级冷阱单元	捕集温度 -150 °C,脱附温度 100 °C,脱附时间 1.5 min
自动进样器转动阀和传输线	温度 100 °C

8.1.2 气相色谱/质谱联用仪条件

气相色谱/质谱联用仪条件见表 2(仅供参考),应根据仪器设备及实验环境的不同加以调整。

表 2 气相色谱/质谱联用仪的分析条件

升温程序	初始温度 40 °C,保持 6 min;以 5 °C/min 的速率升至 240 °C,保持 5 min
载气	高纯氦气(5.3)
控制模式	流量,1.5 mL/min
进样口温度	150 °C
EI 离子源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C
扫描方式	全扫描模式
扫描范围	溶剂延迟 3.8 min。 3.8 min:28 u ~300 u;5.5 min:33 u~300 u

8.2 仪器性能检查

按 HJ 759—2015 中 7.2 的规定进行仪器性能检查。

8.3 校准

抽取适当体积的标准气体稀释气(5.2)配制工作标准气体系列。甲醛、乙醛工作标准气体系列的配制摩尔分数分别为 25.0 nmol/mol、50.0 nmol/mol、75.0 nmol/mol、100.0 nmol/mol、150.0 nmol/mol、200.0 nmol/mol、250.0 nmol/mol,其余 17 组分工作标准气体系列的配制摩尔分数分别为 1.25 nmol/mol、2.5 nmol/mol、5.0 nmol/mol、12.5 nmol/mol、25.0 nmol/mol、50.0 nmol/mol。浓度可根据实际情况调整。

按照仪器参考条件,从低浓度到高浓度依次进行测定,得到总离子流色谱图(参见附录 C)。以目标物的峰面积,对目标物摩尔分数(nmol/mol)进行线性回归计算,绘制各组分的校准曲线。

8.4 样品测定

将制备好的样品(7.5)连接至气体预浓缩系统(6.1),设置进样体积 400 mL,按照仪器参考条件进行测定,得到总离子流色谱图。

8.5 空白测定

在样品分析之前,按照与样品测定相同的操作步骤进行实验室空白(7.6.1)和运输空白(7.6.2)的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

9.1.1 测定方式

样品采用全扫描方式进行测定。

9.1.2 标准气体中组分

以样品中目标物的相对保留时间、定量离子和辅助定性离子的丰度比与标准气体中目标物对比来进行定性。

9.1.3 其他组分

在扣除样品背景后,将色谱峰的离子流图与质谱数据库内的标准谱图做对比,根据离子丰度的匹配程度对样品谱图中的其他组分进行定性分析。

9.2 定量分析

9.2.1 测定方式

样品可采用全扫描方式进行测定,也可以选择离子扫描方式进行测定。

9.2.2 标准气体中组分

某组分 j 的校准曲线公式见式(2):

$$A_j = a \times x_j + b \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- A_j ——标准气体中组分 j 的峰面积;
- a ——校准曲线斜率;
- x_j ——标准气体中组分 j 的摩尔分数, 10^{-9} ;
- b ——校准曲线截距。

根据样品中组分 j 的峰面积,按式(2)计算得出样品中组分 j 的摩尔分数 x_j (nmol/mol),然后按式(3)换算成标准状态下的质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$):

$$\rho_j = x_j \times \frac{M}{22.4} \times f \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- ρ_j ——样品中目标物的质量浓度,单位为微克每立方米($\mu\text{g}/\text{m}^3$);
- x_j ——根据校准曲线计算的样品中组分 j 摩尔分数, 10^{-9} ;
- M ——组分 j 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- f ——稀释倍数,无量纲;
- 22.4——标准状态下(0°C , 101.3kPa)1mol 气体的摩尔体积,单位为摩尔每升(mol/L)。

9.2.3 其他组分

样品中定性出的其他组分,可参考甲苯的校准曲线进行半定量分析,计算其摩尔分数(nmol/mol),然后按式(3)换算成标准状态下的质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

9.3 结果表示

当测定结果小于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,保留小数点后一位;当测定结果大于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,取整数。

10 重复性和加标回收率

10.1 重复性

摩尔分数为 $25.0 \text{ nmol}/\text{mol}$ 和 $75.0 \text{ nmol}/\text{mol}$ 的甲醛、乙醛标准气体,摩尔分数为 $10.0 \text{ nmol}/\text{mol}$

和 25.0 nmol/mol 的其余 17 组分标准气体,进行 6 次重复测定的相对标准偏差应小于 10%。

10.2 加标回收率

当甲醛、乙醛的加标摩尔分数为 50.0 nmol/mol 和 75.0 nmol/mol 时,回收率应在 60%~115%之间;当其余 17 组分标准气体的加标摩尔分数为 10.0 nmol/mol 和 25.0 nmol/mol 时,回收率应在 80%~115%之间。

11 质量保证和控制

11.1 平行样品的测定

每 10 个样品或每批次(少于 10 个样品/批)分析一个平行样。平行样中目标物的相对偏差应不大于 30%。

11.2 校准曲线

校准曲线至少需要 5 个浓度点,校准曲线的线性相关系数应不小于 0.995。

11.3 连续校准

每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点或次高浓度点。其测定结果与初始浓度值相对偏差应不大于 30%。

11.4 内标物

在定量分析时可加入内标物。采用两路气体同时进入气体预浓缩系统(6.1),一路为标准气体或空气样品,一路为内标气体;标准气体和空气样品中加入的内标物浓度应相同;绘制标准曲线时,以目标物峰面积与内标物峰面积之比,对目标物摩尔分数(nmol/mol)绘制线性方程;在结果计算时,将空气样品中目标物峰面积与内标物峰面积之比带入计算其摩尔分数(nmol/mol),然后按式(3)换算成标准状态下的质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

12 注意事项

12.1 实验环境应远离有机溶剂,降低、消除有机溶剂和其他挥发性有机物的干扰。

12.2 分析高浓度样品后,应增加空白试验,如发现仪器系统中有残留,可启用大气预浓缩装置的烘烤程序,去除残留。

12.3 样品经过的所有管路、接头均应进行惰性处理,并保温以消除样品吸附、冷凝和交叉污染。

12.4 样品采集结束后,应确认阀门完全关闭,并用密封帽密封采样罐口,隔绝外界气体的污染。

附 录 A
(资料性附录)

挥发性有机物的方法检出限和测定下限

当进样体积为 400 mL 时,全扫描模式下,19 种挥发性有机物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	甲醛	13.4	33.5
2	乙醛	4.9	14.7
3	氯乙烯	0.8	3.2
4	1,3-丁二烯	0.6	2.4
5	二氯甲烷	0.8	3.2
6	三氯甲烷	1.1	4.4
7	四氯化碳	2.1	8.4
8	苯	0.7	2.8
9	三氯乙烯	1.2	4.8
10	甲苯	0.8	3.2
11	四氯乙烯	1.9	7.6
12	氯苯	1.5	6.0
13	乙苯	1.4	5.7
14/15	间二甲苯/对二甲苯	1.9	7.6
16	邻二甲苯	1.9	7.6
17	苯乙烯	1.9	7.6
18	对二氯苯	2.6	10.4
19	邻二氯苯	2.6	10.4

注：以信噪比(S/N)约为 3 时的质量浓度作为检出限,以信噪比(S/N)约为 10 时的质量浓度作为测定下限。

附录 B

(资料性附录)

室内空气中常见的部分挥发性有机物的化合物信息

表 B.1 给出了室内空气中常见的部分挥发性有机物的摩尔质量、定量离子、辅助定性离子和 CAS 号。

表 B.1 室内空气中常见的部分挥发性有机物的化合物信息

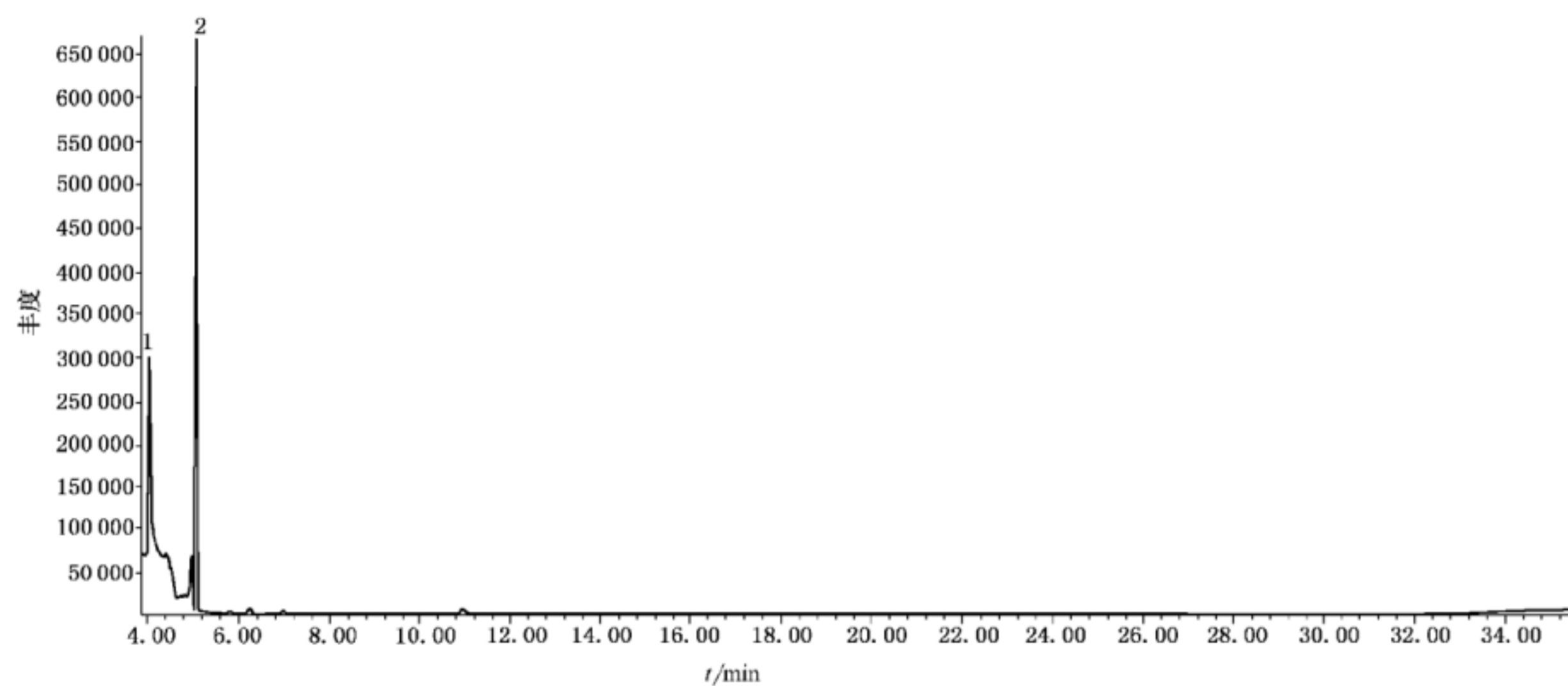
序号	化合物名称	摩尔质量/(g/mol)	定量离子	辅助定性离子	CAS 号
1	1-氯-1,1-二氟乙烷	100.5	65	45,85	75-68-3
2	丙酮	58	43	58	67-64-1
3	2-丁酮	72	43	57,72	78-93-3
4	二硫化碳	76	76	77,78	75-15-0
5	环己烷	84	56	55,69,84	110-82-7
6	乙酸乙酯	88	43	61,70,88	141-78-6
7	乙酸丁酯	116	43	56,61,73	123-86-4
8	乙酸仲丁酯	116	43	56,73,87	105-46-4
9	1,2,3-三氯丙烷	147.5	75	77,110,112	96-18-4
10	环己酮	98	55	42,69,98	108-94-1
11	丁醛	72	44	57,72	123-72-8
12	戊醛	86	44	57,58,86	110-62-3
13	己醛	100	44	56,72,82,100	66-25-1
14	苯甲醛	106	77	105,106	100-52-7
15	α -甲基苯乙烯	118	118	78,103,117	98-83-9
16	异丙苯	120	105	120	98-82-8
17	α -蒎烯	136	93	91,92	80-56-8
18	3-蒎烯	136	93	105,121,136	13466-78-9
19	柠檬烯	136	68	93,107,121,136	138-86-3
20	萘	128	128	126,127,129	91-20-3

附录 C

(资料性附录)

挥发性有机物的总离子流图

图 C.1 给出了在 8.1 参考条件下测定的甲醛、乙醛的总离子流图。图 C.2 给出了同等条件下测定的其余 17 组分挥发性有机物的总离子流图。

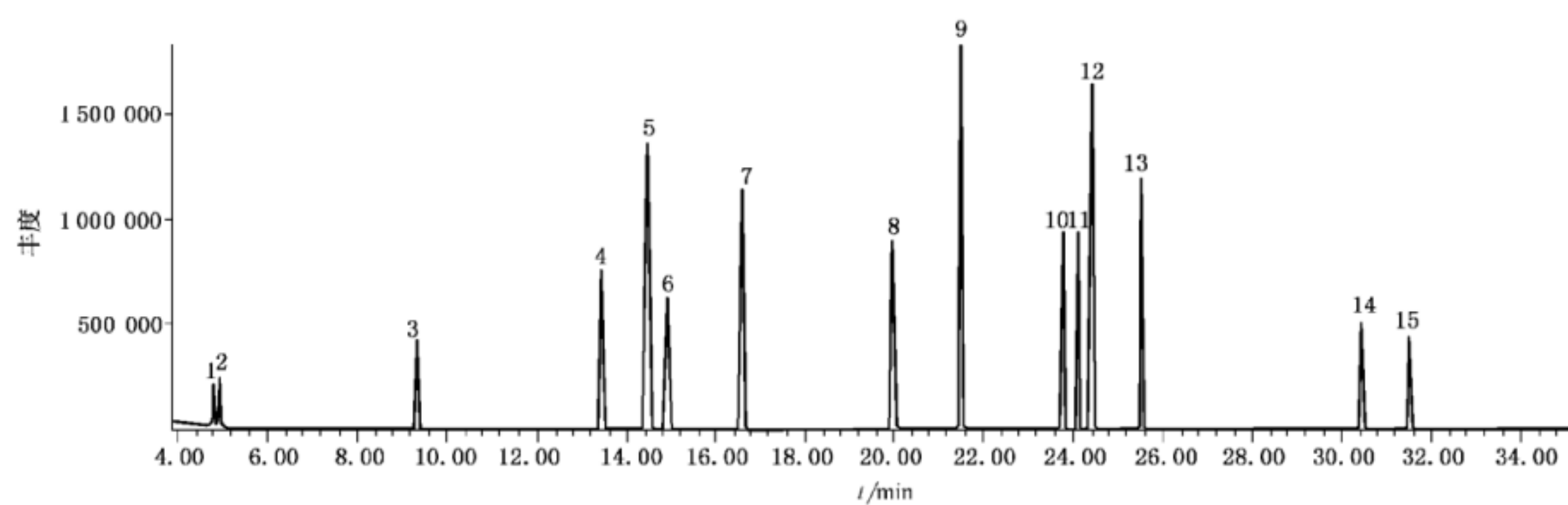


说明:

1——甲醛;

2——乙醛。

图 C.1 甲醛、乙醛的总离子流图



说明：

1——氯乙烯；
 2——1,3-丁二烯；
 3——二氯甲烷；
 4——三氯甲烷；
 5——四氯化碳；
 6——苯；
 7——三氯乙烯；
 8——甲苯；

9——四氯乙烯；
 10——氯苯；
 11——乙苯；
 12——间二甲苯、对二甲苯；
 13——邻二甲苯、苯乙烯；
 14——对二氯苯；
 15——邻二氯苯。

图 C.2 其余 17 组分挥发性有机物的总离子流图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
气体分析 室内挥发性有害有机物的测定
“SUMMA 罐-硅烷化管”采样气相色谱/
质谱联用(GC/MS)法

GB/T 37185—2018

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2018年12月第一版

*

书号: 155066·1-61442

版权专有 侵权必究



GB/T 37185—2018