



中华人民共和国国家标准

GB/T 31106—2014

家具中挥发性有机化合物的测定

Determination of volatile organic compounds in furniture

2014-09-03 发布

2015-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 甲醛测定 1

5 苯系物和总挥发性有机化合物的测定 6

附录 A（规范性附录） 苯系物的安全采样体积 12

附录 B（资料性附录） 苯系物及挥发性有机化合物的典型 GC-MS 总离子色谱图 13

参考文献 14



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国家具标准化技术委员会(SAC/TC 480)归口。

本标准主要起草单位:深圳市计量质量检测研究院、上海市质量监督检验技术研究院、国家家具及室内环境质量监督检验中心、浙江省家具与五金研究所、国家家具产品质量监督检验中心(成都)、江苏省产品质量监督检验研究院、深圳市华源轩家具股份有限公司、湖南星港家居发展有限公司。

本标准参加起草单位:敏华家具制造(深圳)有限公司、清华大学。

本标准主要起草人:吴海涛、张淑艳、李伟恒、张晓杰、郭洪智、肖峥、张晓波、罗炘、梁米加、李隆平、朱宇宏、刘韻铮、陈碧煌、黄小卫、张寅平、胡杰。



家具中挥发性有机化合物的测定

1 范围

本标准规定了家具中释放的挥发性有机化合物测试方法。

本标准适用于家具中甲醛、苯系物、总挥发性有机化合物释放量的测定。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

挥发性有机化合物 **volatile organic compounds(VOC)**

从样品中释放的并能在测试设备的出口气体中被检测到的有机化合物。

注:测试设备的出口系指测试家具挥发性有机化合物释放量的设备的出气口,包括设计用于采集气体样品的采样口。例如:气候舱法测试家具挥发性有机化合物释放量时,测试设备的出口系指气候舱的排气口,或气候舱的采样口。

3.2

总挥发性有机化合物 **total volatile organic compounds(TVOC)**

利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样,非极性色谱柱(极性指数小于 10)进行分析,保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物。

3.3

标准状态 **normal state**

温度为 273 K,压力为 101.325 kPa 时的干物质状态。

4 甲醛测定

4.1 方法一:酚试剂分光光度法

4.1.1 原理

空气中的甲醛与酚试剂反应生成嗪,嗪在酸性溶液中被高铁离子氧化形成蓝绿色化合物。根据颜色深浅,比色定量。

4.1.2 试剂

除另有规定外,所用试剂的纯度应在分析纯及以上,所用标准滴定溶液、制剂及制品,应按

GB/T 601、GB/T 603 的规定制备,实验室用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规格。

4.1.2.1 吸收液原液:称取 0.10 g 酚试剂 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{SN}(\text{CH}_3)\text{C}:\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}]$,简称 MBTH],加水溶解,置于 100 mL 容量瓶中,加水到刻度,摇匀。放冰箱中保存,可稳定 3 d。

4.1.2.2 吸收液:量取吸收液原液 5 mL,加 95 mL 水,即为吸收液。采样时,临用现配。

4.1.2.3 0.1 mol/L 盐酸溶液:量取 9 mL 盐酸,溶于水中,并稀释至 1 000 mL。

4.1.2.4 1%硫酸铁铵溶液:称取 1.0 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,用 0.1 mol/L 盐酸溶解,并稀释至 100 mL。

4.1.2.5 碘溶液 $[\text{c}(\frac{1}{2}\text{I}_2) = 0.1 \text{ mol/L}]$:称取 40 g 碘化钾,溶于 25 mL 水中,加入 12.7 g 碘。待碘完全溶解后,用水定容至 1 000 mL。移入棕色瓶中,贮存于暗处。

4.1.2.6 1 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 40 g 氢氧化钠,溶于水中,并稀释至 1 000 mL。

4.1.2.7 0.5 mol/L 硫酸溶液:取 28 mL 浓硫酸缓慢加入水中,冷却后,稀释至 1 000 mL。

4.1.2.8 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[\text{c}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.100 0 \text{ mol/L}]$:可购买标准试剂,也可按 GB/T 601 的规定进行配制和标定。

4.1.2.9 0.5%淀粉溶液:将 0.5 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状后,再加入 100 mL 沸水,并煮沸 2 min~3 min 至溶液透明。冷却后,加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌,保存。

4.1.2.10 甲醛标准储备溶液:取 2.8 mL 含量为 36%~38%甲醛溶液,放入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,此溶液 1 mL 约相当于 1 mg 甲醛,其准确浓度用下述碘量法标定。也可购买标准试剂。

甲醛标准储备溶液的标定:精确量取 20.00 mL 待标定的甲醛标准储备溶液,置于 250 mL 碘量瓶中。加入 20.00 mL 碘溶液(4.1.2.5)和 15 mL 氢氧化钠溶液(4.1.2.6),放置 15 min,加入 20 mL 硫酸溶液(4.1.2.7),再放置 15 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.1.2.8)滴定,至溶液呈现淡黄色时,加入 1 mL 淀粉溶液(4.1.2.9),继续滴定至刚使蓝色褪去为终点,记录所用硫代硫酸钠标准滴定溶液体积(V_2)。同时用水作试剂空白滴定,记录空白滴定所用硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积(V_1)。甲醛溶液的浓度按式(1)计算:

$$\omega = (V_1 - V_2) \times c \times \frac{15.02}{20.00} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ω —— 甲醛标准储备溶液中甲醛浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 —— 滴定空白时所用硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 滴定甲醛溶液时所用硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c —— 硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

15.02 —— 甲醛摩尔质量的数值 $[M(\frac{1}{2}\text{HCHO}) = 15.02]$,单位为克每摩尔(g/mol);

20.00 —— 所取甲醛标准储备溶液的体积,单位为毫升(mL)。

两次平行滴定,滴定所用硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积误差应小于 0.05 mL,否则应重新标定。

4.1.2.11 甲醛标准溶液:临用时,将甲醛标准储备溶液用吸收液(4.1.2.2)稀释成 1.00 mL 含 1 μg 甲醛。此标准溶液可稳定 24 h。

4.1.3 仪器和设备

4.1.3.1 大型气泡吸收管:有 10 mL 刻度线。

4.1.3.2 空气采样器:流量范围 0 L/min~2 L/min。流量稳定可调,采样前和采样后应用皂沫流量计校准采样流量,误差小于 5%。

4.1.3.3 具塞比色管:10 mL。

4.1.3.4 大气压力表:精度 0.01 kPa。

4.1.3.5 分光光度计。

4.1.3.6 一般实验室常用仪器设备。

4.1.4 采样

用一个内装 10 mL 吸收液(4.1.2.2)的大型气泡吸收管(4.1.3.1),以 0.5 L/min~1.0 L/min 流速,自测试设备的出口气体中采样,采样体积取决于待测气体中的甲醛浓度,一般不低于 10 L,采样时,应确保采样流量不大于设备出口气体流量的 80%。记录采样点的温度和大气压力。采样后样品在室温下应在 24 h 内分析。

4.1.5 分析步骤

4.1.5.1 标准曲线的绘制

取 10 mL 具塞比色管,用甲醛标准溶液按表 1 制备标准系列。

表 1 甲醛标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7	8
标准溶液体积/mL	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00
吸收液体积/mL	5.00	4.90	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00	3.50	3.00
甲醛含量/ μg	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00

在各管中加入 1%硫酸铁铵溶液 0.4 mL,摇匀。在不低于 18 ℃的环境中放置 15 min。用 1 cm 比色皿,在波长 630 nm 下,以水作参比,测定各管溶液的吸光度。以甲醛含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算回归曲线斜率,以斜率倒数作为样品测定的计算因子 B_g 。

4.1.5.2 样品测定

采样后,用少量吸收液冲洗吸收管,合并使总体积为 10 mL,移取 5.00 mL 样品溶液入比色管中。按绘制标准曲线的操作步骤(4.1.5.1)测定吸光度(A),如果测得的吸光度值超出了标准曲线的线性范围,则重新移取样品溶液,稀释后测定,记录稀释因子(d);在每批样品测定的同时,用 5.00 mL 未采样的吸收液作试剂空白,测定试剂空白的吸光度(A_0)。

4.1.6 结果计算

4.1.6.1 将采样体积按式(2)换算成标准状态下的采样体积:

$$V_0 = V \times \frac{T_0}{T} \times \frac{p}{p_0} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V_0 ——换算成标准状态下的采样体积,单位为升(L);

V ——采样体积,单位为升(L);

T_0 ——标准状态的绝对温度,273 K;

T ——采样时采样点现场的摄氏温度(t)与标准状态的绝对温度之和,($t+273$)K;

p ——采样时采样地点的大气压力,单位为千帕(kPa);

p_0 ——标准状态下的大气压力,101.3 kPa。

4.1.6.2 样品气体中甲醛浓度按式(3)计算:

$$c = (A - A_0) \times B_g \times \frac{2d}{V_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c ——样品气体中甲醛浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

A ——样品溶液的吸光度;

A_0 ——空白溶液的吸光度;

B_g ——由标准曲线的绘制(4.1.5.1)得到的计算因子,单位为微克(μg);

d ——稀释因子;

V_0 ——换算成标准状态下的采样体积,单位为升(L)。

计算结果保留两位有效数字。

4.1.7 测量范围、干扰和排除

4.1.7.1 测量范围

用 5 mL 样品溶液,本法测定范围为 $0.1 \mu\text{g} \sim 1.5 \mu\text{g}$; 采样体积为 20 L 时,可测浓度范围 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.15 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

4.1.7.2 干扰和排除

$20 \mu\text{g}$ 酚、 $2 \mu\text{g}$ 醛以及二氯化氮对本法无干扰。二氧化硫共存时,使测定结果偏低。因此对二氧化硫干扰不可忽视,可将气样先通过硫酸锰滤纸过滤器,予以排除。

4.1.8 精密度

4.1.8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%,以大于这两个测定值的算术平均值的 20% 的情况不超过 5% 为前提。

4.1.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 40%,以大于这两个测定值的算术平均值的 40% 的情况不超过 5% 为前提。

4.2 方法二:变色酸分光光度法

4.2.1 原理

甲醛与变色酸在硫酸溶液中呈紫色化合物,其颜色的深浅与甲醛含量成正比,与标准比较定量。

4.2.2 试剂

除另有规定外,所用试剂的纯度应在分析纯及以上,所用标准滴定溶液、制剂及制品,应按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备,实验室用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规格。

4.2.2.1 吸收液:称取 10.0 g 亚硫酸氢钠,置于烧杯中,加水溶解,置于 1 000 mL 棕色容量瓶中,加水到刻度,摇匀,贮存于暗处。

4.2.2.2 1% 变色酸($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2$)溶液:称取 0.1 g 变色酸,置于锥形瓶中,加水 10 mL,摇匀使其完全溶解(临用现配)。

4.2.2.3 碘溶液 $[c(\frac{1}{2}I_2) = 0.1 \text{ mol/L}]$:同 4.1.2.5。

4.2.2.4 1 mol/L 氢氧化钠溶液:同 4.1.2.6。

4.2.2.5 硫酸(H_2SO_4):浓硫酸。

4.2.2.6 0.5 mol/L 硫酸溶液:同 4.1.2.7。

4.2.2.7 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(Na_2S_2O_3) = 0.100 0 \text{ mol/L}]$:同 4.1.2.8。

4.2.2.8 0.5%淀粉溶液:同 4.1.2.9。

4.2.2.9 甲醛标准储备溶液:同 4.1.2.10。

4.2.2.10 甲醛标准溶液:临用时,将甲醛标准储备溶液(4.2.2.9)用吸收液(4.2.2.1)稀释成 1.00 mL 含 1 μg 甲醛。此标准溶液可稳定 24 h。

4.2.3 仪器和设备

4.2.3.1 大型气泡吸收管:50 mL。

4.2.3.2 空气采样器:同 4.1.3.2。

4.2.3.3 具塞比色管:25 mL。

4.2.3.4 大气压力表:同 4.1.3.4。

4.2.3.5 分光光度计:同 4.1.3.5。

4.2.3.6 一般实验室常用仪器设备。

4.2.4 采样



用一个内装 20 mL 吸收液(4.2.2.1)的大型气泡吸收管(4.2.3.1),以 0.5 L/min~1.0 L/min 流速,自测试设备的出口气体中采样,采样体积取决于待测气体中的甲醛浓度,一般不低于 20 L,采样时,应确保采样流量不大于设备出口气体流量的 80%。记录采样点的温度和大气压力。采样后样品在室温下应在 24 h 内分析。

4.2.5 分析步骤

4.2.5.1 标准曲线的绘制

取 25 mL 具塞比色管,用甲醛标准溶液按表 2 制备标准系列。

表 2 甲醛标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液体积/mL	0	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50
吸收液体积/mL	4.00	3.90	3.70	3.50	3.30	3.00	2.50
甲醛含量/ μg	0	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50

在各管中加入 1%变色酸溶液(4.2.2.2) 0.1 mL,摇匀,缓慢加入浓硫酸(4.2.2.5) 6 mL,并缓慢轻轻地摇动具塞比色管,使其均匀(溶液不分层时即完全混合均匀),将比色管盖上盖子置于沸水浴中加热 15 min,待冷却至室温,用 1 cm 比色皿,在波长 580 nm 下,以水作参比,测定各管溶液的吸光度。以甲醛含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算回归曲线斜率,以斜率倒数作为样品测定的计算因子 B_g 。

注 1:如室温显色 2 h 后上机测试吸光度,则不需将比色管置于沸水浴中加热 15 min。

注 2:如空白试剂吸光度比水高 0.030 以上,需重新进行测试。

4.2.5.2 样品测定

采样后,用少量吸收液冲洗吸收管,合并使总体积为 20 mL,移取 4.00 mL 样品溶液入比色管中。按绘制标准曲线的操作步骤(4.2.5.1)测定吸光度(A),如果测得的吸光度值超出了标准曲线的线性范围,则重新移取样品溶液,稀释后测定,记录稀释因子(d);在每批样品测定的同时,用 4.00 mL 未采样的吸收液作试剂空白,测定试剂空白的吸光度(A_0)。

4.2.6 结果计算

4.2.6.1 将采样体积按式(2)换算成标准状态下采样体积。

4.2.6.2 样品气体中甲醛浓度按式(4)计算:

$$c = (A - A_0) \times B_g \times \frac{5d}{V_0} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

c ——样品气体中甲醛浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

A ——样品溶液的吸光度;

A_0 ——空白溶液的吸光度;

B_g ——由标准曲线的绘制(4.2.5.1)得到的计算因子,单位为微克(μg);

d ——稀释因子;

V_0 ——换算成标准状态下的采样体积,单位为升(L)。

计算结果保留两位有效数字。

4.2.7 精密度

4.2.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%,以大于这两个测定值的算术平均值的 20%的情况不超过 5%为前提。

4.2.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 40%,以大于这两个测定值的算术平均值的 40%的情况不超过 5%为前提。

5 苯系物和总挥发性有机化合物的测定

5.1 原理

在规定的实验条件下,利用含有 Tenax GC 或 Tenax TA 吸附剂的采样管采集一定体积含有家具样品释放出的挥发性有机化合物的混合气体,混合气体中挥发性有机化合物保留在采样管中,随后在实验室进行分析。收集到的挥发性有机化合物通过热解析,并经惰性载气传输通过冷阱,进入配备有毛细管柱的气相色谱,使用质谱检测器进行检测,用质谱定性,峰高或峰面积定量。

5.2 试剂和材料

分析过程中使用的试剂应为色谱纯。如果为分析纯,需经纯化处理,以保证色谱分析无杂峰。

5.2.1 气相色谱校准用挥发性有机化合物

5.2.1.1 标准气体

制备含各待测化合物气体组分浓度约为 $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的混合标准气体。也可以购买有证混合标准气体。



5.2.1.2 液体标准物质

各待测溶剂为色谱纯,不受与待测化合物共同流出的化合物的影响。

5.2.1.3 校准混合溶液

采用 5.2.1.2 的液体标准物质自行配制,用甲醇溶液作稀释溶剂。也可以购买有证混合液体标准。

5.2.1.3.1 含有每种液体标准物质约 $10\ \text{mg}/\text{mL}$ 的溶液

在 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中加入 $50\ \text{mL}$ 甲醇溶液,准确称取 $1\ \text{g}$ (精确至 $0.001\ \text{g}$) 液体标准物质于该容量瓶中,可以几种液体标准物质称取在同一容量瓶中,从挥发性最弱的液体标准物质开始称取。用甲醇溶液定容到刻度,摇匀。该标准溶液在 $4\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中密封保存,可贮存 1 个月。

5.2.1.3.2 含有每种液体标准物质约 $1\ \text{mg}/\text{mL}$ 的溶液

在 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中加入 $50\ \text{mL}$ 甲醇溶液,准确移取按 5.2.1.3.1 制得的标准溶液 $10.00\ \text{mL}$,用甲醇溶液定容到刻度,摇匀。该标准溶液应现用现配。

5.2.1.3.3 含有每种液体标准物质约 $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的溶液

在 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中加入 $50\ \text{mL}$ 甲醇溶液,准确移取按 5.2.1.3.2 制得的标准溶液 $10.00\ \text{mL}$,用甲醇溶液定容到刻度,摇匀。该标准溶液应现用现配。

5.2.1.3.4 含有每种液体标准物质约 $10\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的溶液

在 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中加入 $50\ \text{mL}$ 甲醇溶液,准确移取按 5.2.1.3.3 制得的标准溶液 $10.00\ \text{mL}$,用甲醇溶液定容到刻度,摇匀。该标准溶液应现用现配。

5.2.1.4 校准用挥发性有机化合物

校准用挥发性有机化合物至少包括下列物质:苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、乙苯、乙酸正丁酯、十一烷。

5.2.2 标准采样管

5.2.2.1 气体标准法

分别准确移取标准气体(5.2.1.1) $100\ \text{mL}$ 、 $200\ \text{mL}$ 、 $500\ \text{mL}$ 、 $1\ \text{L}$ 、 $2\ \text{L}$ 、 $5\ \text{L}$ 、 $10\ \text{L}$,使标准气体通过采样管,作为标准系列。制备好的标准采样管应立即密封待测。

5.2.2.2 液体标准法

在有 $100\ \text{mL}/\text{min}$ 的高纯氮(5.2.4.1)通过采样管的情况下,用注射器(5.3.2)分别准确抽取 $1\ \mu\text{L}$ ~ $5\ \mu\text{L}$ 含液体组分 $10\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 和 $1\ \text{mg}/\text{mL}$ 的校准混合溶液(5.2.1.3),注入采样管,5 min 后取下采样管密封,配制成依次含标准物质约 $10\ \text{ng}$ 、 $20\ \text{ng}$ 、 $50\ \text{ng}$ 、 $100\ \text{ng}$ 、 $200\ \text{ng}$ 、 $500\ \text{ng}$ 、 $1\ \mu\text{g}$ 的标准采

样管,作为标准系列。

5.2.3 吸附剂

Tenax GC 或 Tenax TA,粒径为 0.18 mm~0.25 mm(60 目~80 目),吸附剂在装管前应在其最高使用温度下,用惰性气流加热活化处理至少 18 h。为了防止二次污染,吸附剂应在清洁空气中冷却、储存、装管。

5.2.4 惰性气体

5.2.4.1 高纯氮:氮的纯度不低于 99.999%。

5.2.4.2 高纯氦:氦的纯度不低于 99.999%。

注:载气的质量是非常重要的,因为气体中的污染物可能与被测物质在冷阱中一起富集。

5.3 仪器和设备

5.3.1 采样管:采用热解吸仪配套的采样管,或者采用适当内径和长度、内壁抛光的不锈钢管或玻璃管,采样管应有标记,以便确认采样入口,采样管两端可采用金属螺帽配聚四氟乙烯套圈进行密封,采样管应包含至少 200 mg 的吸附剂(5.2.3)。所有采样管在使用前需经活化处理(5.4.1),热解吸温度应低于活化温度。

5.3.2 注射器:10 μ L 液体注射器;10 μ L 气体注射器;1 mL 气体注射器。

5.3.3 空气采样器:流量范围 0 L/min~0.5 L/min。流量稳定可调,采样前和采样后应用皂沫流量计校准采样流量,误差小于 5%。

5.3.4 管路:适当直径的聚乙烯或聚四氟乙烯管用于确保空气采样器和样品管的连接和防漏。不应在采样管气路上游使用塑料管。管路的干扰可以引入污染物。在采样管气路上游使用的管路,在使用前应检查其管内部是否含有干扰测定的污染物。

5.3.5 皂膜流量计:用于空气采样器的气体流量校准。

5.3.6 大气压力表:同 4.1.3.4。

5.3.7 气相色谱仪:配备质谱检测器,最低检出量至少为 1 ng 甲苯。

5.3.8 色谱柱:非极性(极性指数小于 10)石英毛细管柱,可选择柱长 30 m~60 m,内径 0.25 mm~0.32 mm,固定相厚度为 0.25 μ m~1.00 μ m 的石英柱,固定相可以是 100%的二甲基硅氧烷或 5%苯基、1%乙烯基、94%甲基硅氧烷。

5.3.9 检测特定的挥发性有机化合物时,可以根据化合物的特性选择合适的色谱柱。

5.3.10 热解吸装置:能对采样管进行二次热解吸,并通过惰性气体把解吸气带入到气相色谱仪。

5.3.11 典型的二次热解吸系统应包含固定采样管、加热采样管同时让惰性气体吹扫的装置、浓缩并二次热解吸样品的冷阱。解吸温度、解析时间和载气流量等皆可调节。

5.3.12 液体标准系列采样管制备的注射设备:常规的气相色谱进样口,可以在原位置使用,也可以单独安装,保留进样口的载气连线,进样口下端可与采样管相连。也可以购买标样制备器。

5.3.13 一般实验室常用仪器设备。

5.4 采样管的活化和贮存

5.4.1 采样管活化

每次采样前,需预先活化采样管,在 50 mL/min~100 mL/min 的惰性载气流下,300 $^{\circ}$ C 加热至少 10 min 活化采样管,以去除采样管中可能留存的痕量挥发性有机化合物。

5.4.2 采样前已活化采样管的贮存

活化后的采样管应用金属螺帽配聚四氟乙烯套圈密封,也可以使用热解吸仪配套的采样管密封组件密封,室温下保存在没有杂质释放的容器内,有效期为4周。如果4周末进行采样,则重新活化。

5.5 采样

将采样管(5.3.1)与空气采样器(5.3.3)用管路(5.3.4)连接。安装采样管到测试设备的气体出口,打开空气采样器,调节流量(适当的采样流量在50 mL/min~200 mL/min),采样1 L~6 L(根据样品挥发性有机化合物释放量大小确定采样体积,在本标准的测试条件下,3 L的采样体积能满足绝大多数样品测试),记录采样开始和结束的时间、采样流量、温度和大气压力。采样后将管取下,并立即将管两端密封。20℃下,苯系物各组分在填装有200 mg的Tenax TA采样管中的安全采样体积,见附录A。

5.6 样品管的储存

采样后的采样管应密封,并存放在无释放的室温容器中。为了避免可能的变化,样品应尽快分析,最好在采样后的4周内完成。

5.7 空白空气采样

根据产品标准的要求,采集空白空气样品,采样体积与样品采样体积相同。

5.8 分析步骤

5.8.1 二级热解吸、气相色谱-质谱分析条件

5.8.1.1 二级热解吸分析条件

选择热解吸的温度、时间和气体流速,使十六烷的热解吸效率达到95%以上。由于达到热解吸效率的要求与所使用仪器有关,因此只能给出二级热解吸的基本参数,其余的参数设置参考热解吸仪的使用指南。下面给出的参数为基本参数:

- 热解吸温度:260℃~280℃;
- 热解吸时间:5 min~15 min;
- 热解吸气体流速:30 mL/min~50 mL/min;
- 冷阱:最高温度:280℃,最低温度:−30℃,吸附剂:与采样管中吸附剂相同,40 mg~100 mg;
- 传输线路温度:220℃~250℃;
- 分流比:介于样品管和二级冷阱之间以及二级冷阱和分析柱之间的分流比应根据采样管中挥发性有机化合物的质量来选择。

5.8.1.2 气相色谱-质谱分析条件

由于测试结果与所使用的仪器有关,因此不可能给出气相色谱-质谱分析的通用参数。设定参数的原则是在最短的时间内获得最好的分离效果,下面给出的参数已经实验验证是可行的:

- 色谱柱:30 m×0.25 mm×0.25 μm的石英柱,固定相为5%苯基、1%乙烯基、94%甲基硅氧烷;
- 色谱柱温度:程序升温,初始温度40℃,保持2 min,以6℃/min速率程序升温到150℃,然后以15℃/min速率程序升温到250℃,再以25℃/min速率程序升温到300℃,保持10 min;

- c) 色谱-质谱接口温度:280 ℃;
- d) 离子源温度:250 ℃;
- e) 质量扫描范围:30 amu~500 amu;
- f) 载气:氦气,1.2 mL/min;
- g) 电离方式:EI;
- h) 电离能量:70 eV。

5.8.2 标准曲线的绘制

将采样管安装在热解吸仪上,气流方向与采样时方向相反。用热解析气相色谱-质谱分析采样管标准系列,以扣除空白后峰面积为纵坐标,以待测物质量为横坐标,绘制标准曲线。一般来说,建议每周做一次标准曲线,或者每批样品做一个已知浓度的标准采样管,应用标准曲线定量结果偏差在15%以内。典型 GC-MS 总离子色谱图参见附录 B。

5.8.3 样品分析

每只样品采样管按绘制标准曲线的操作步骤进行分析,用质谱定性,峰面积定量。

5.9 结果计算

5.9.1 将采样体积按式(2)换算成标准状态下采样体积。

5.9.2 样品气体中苯系物、挥发性有机化合物组分浓度按式(5)计算,没有标准曲线或未能定性的挥发性有机化合物组分浓度,按甲苯的响应系数计算:

$$c = \frac{m_F - m_B}{V_0} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c ——标准状态下样品气体中苯系物、挥发性有机化合物组分的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

m_F ——采样管所采集到的苯系物、挥发性有机化合物组分的质量,单位为毫克(mg);

m_B ——空白管中苯系物、挥发性有机化合物组分的质量,单位为毫克(mg);

V_0 ——换算成标准状态下的采样体积,单位为升(L)。

计算结果表示到小数点后三位。

5.9.3 样品气体中总挥发性有机化合物(TVOC)浓度的计算

5.9.3.1 应对保留时间在正己烷和正十六烷之间(包括正己烷和正十六烷)的所有化合物进行分析。

5.9.3.2 根据标准曲线,对尽可能多的挥发性有机化合物组分定性定量,至少应对10个最高峰进行定性定量。所有这些保留时间在正己烷和正十六烷之间(包括正己烷和正十六烷)的挥发性有机化合物组分浓度之和即为TVOC浓度,计算结果表示到小数点后两位。

5.10 方法特性

5.10.1 检测下限

采样量为6 L时,单个挥发性有机化合物的检测下限为 $0.002 \text{ mg}/\text{m}^3$;总挥发性有机化合物的检测下限为 $0.050 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

5.10.2 精密度

5.10.2.1 重复性

对于单个挥发性有机化合物的测定结果,在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不

大于 0.01 mg/m^3 , 以大于 0.01 mg/m^3 的情况不超过 5% 为前提; 对于总挥发性有机化合物的测定结果, 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.03 mg/m^3 , 以大于 0.03 mg/m^3 的情况不超过 5% 为前提。

5.10.2.2 再现性

对于单个挥发性有机化合物的测定结果, 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.02 mg/m^3 , 以大于 0.02 mg/m^3 的情况不超过 5% 为前提; 对于总挥发性有机化合物的测定结果, 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.05 mg/m^3 , 以大于 0.05 mg/m^3 的情况不超过 5% 为前提。

附 录 A
(规范性附录)
苯系物的安全采样体积

20 ℃下,苯系物各组分在填装有 200 mg 的 Tenax TA 采样管中的安全采样体积,见表 A.1。

表 A.1 苯系物的安全采样体积

组分	安全采样体积/L
苯	6.2
甲苯	38
乙苯	180
二甲苯	300
异丙苯	480
苯乙烯	300



附 录 B

(资料性附录)

苯系物及挥发性有机化合物的典型 GC-MS 总离子色谱图

苯系物及挥发性有机化合物的典型 GC-MS 总离子色谱图见图 B.1。

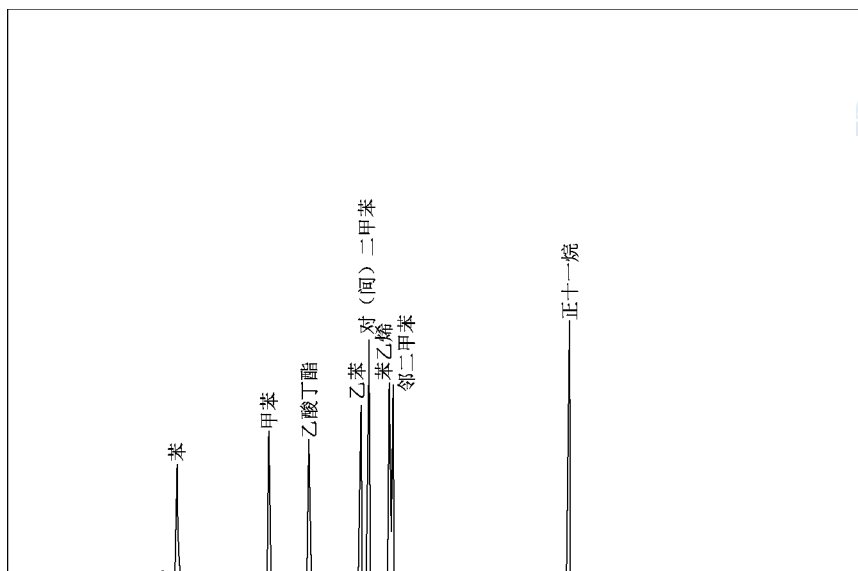


图 B.1 苯系物及挥发性有机化合物的典型 GC-MS 总离子色谱图

参 考 文 献

- [1] GB/T 18204.26—2000 公共场所空气中甲醛的测定方法
 - [2] HJ 583—2010 环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法
 - [3] ASTM D 6007—2002 Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentration in Air from Wood Products Using a Small Scale Chamber
 - [4] ISO 16000-6:2004 (E) 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/FID
 - [5] ISO 16017-1:2001 Indoor, ambient and workplace air-Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography-Part 1: Pumped sampling
 - [6] BIFMA M7.1—2005 Standard Test Method For Determining VOC Emissions From Office Furniture Systems, Components And Seating
-

