ICS 59.080.40

CCS Y 47

|  |
| --- |
| 备案号： |

团体标准

T/CNLIC XXXX—XXXX

|  |
| --- |
|  |

塑料制品 挥发性有机化合物和半挥发性有机化合物的测定 热脱附气质联用法

Thermal Desorption Analysis of Volatile Organic Compounds and Semi-Volatile Organic Compounds for the Characterization of Plastic Products

|  |
| --- |
|  |
|       |

XXXX-XX-XX发布

XXXX-XX-XX实施

 中国轻工业联合会   发布

目  次

前  言 II

1　范围 1

2　规范性引用文件 1

3　术语和定义 1

4　方法原理 2

5　设备和仪器 2

6　试剂和材料 3

7　试验步骤 4

8　定性和定量分析 4

9　结果计算和表示 4

10　方法定量限 5

附录A　（资料性附录） TD-GC-MS仪器参数 6

附录B　（资料性附录） 苯系物TIC图 8

前  言

本文件按照 GB/T 1.1－2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

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专利的责任。

本文件由中国轻工业联合会和昆山市高分子材料质量与标准化协会共同提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

塑料制品 挥发性有机化合物和半挥发性有机化合物的测定 热脱附气质联用法

1. 范围

本文件描述了塑料制品中挥发性有机化合物和半挥发性有机物的分析测定方法。

本文件适用于塑料制品中挥发性有机化合物和半挥发性有机物的测定。

1. 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，仅所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 18883 室内空气质量标准

GB/T 39695 橡胶烟气中挥发性成分的鉴定热脱附-气相色谱-质谱法

GB/T 39897 车内非金属部件挥发性有机物和醛酮类物质检测方法

HJ/T 400 车内挥发性有机物和醛酮类物质 采样测定方法

1. 术语和定义
	1. 热解析分析（Thermal Desorption Analysis;TD）

在TD中，小体积的样品在解析管中按照固定的加热程序加热。利用特定的温度程序将加热过程中释放的挥发性物质富集到冷阱中。随后，冷阱在特定的加热方式下快速升温，冷阱中的挥发性物质被加热挥发，经气相色谱柱分离，质谱检测。

[来源：GB/T 39897-2021]

* 1. 挥发性有机化合物（Volatile Organic Compounds;VOC）

沸点介于(50~100)℃至(240~260)℃之间的有机物。

在大气压条件下，某些成分由于在达到沸点之前发生分解，很难或无法确定其沸点。蒸汽压是划分有机化合物挥发性的另一个评判标准，一般挥发性有机物25℃条件下的饱和蒸汽压大于10²kPa。

[来源：GB/T 39695-2020]

* 1. 半挥发性有机物（Semi-Volatile Organic Compound;SVOC）

沸点介于(240~260)℃至(380~400)℃之间的有机物。

在大气压条件下，某些成分由于在达到沸点之前发生分解，很难或无法确定其沸点。蒸汽压是划分有机化合物挥发性的另一个评判标准，半挥发性有机物的蒸汽压在10-2kPa~10-8kPa之间。

[来源：GB/T 39695-2020]

1. 方法原理

热解析时，试验样品在特定温度下加热释放VOC，将VOC富集到冷阱中，经色谱柱分离后，用GC/MS对VOC总量以及苯、甲苯、二甲苯和苯乙烯含量进行分析。以甲苯为基准物质，对保留时间不超过正二十五烷（C25）的物质进行定量，计算VOC总量。

将进行过VOC测试的玻璃管中的样品再于特定温度下加热，释放出的SVOC经冷阱吸附富集后再次解析，进入GC/MS进行分析。采用正十六烷（C16）为基准物质对保留时间在正十四烷（C14）至正三十二烷（C32）之间的物质进行定量分析，测定SVOC值。

1. 设备和仪器
	1. 热解析仪：热脱附仪器或等效装置:和气相色谱仪连接并能加热到300℃。
	2. 气相色谱质谱联用仪气相色谱仪，满足以下条件:

--毛细管色谱柱： 5%-苯基-甲基聚硅氧烷（HP-Ultra2）50m\*0.32mm\*0.52μm；

--进样系统:热脱附系统进样;

--分流比:依据所采集样品的量确定适合的分流比；

--柱箱温度程序:建立能使各成分得到分离的程序。

* 1. 质谱仪:带有电子轰击模式(EI)的四极杆质谱仪或其他满足要求的质谱仪。
	2. 老化装置：可加热至300℃。
	3. 表面惰性的玻璃解析管。

解析管在使用前需要老化处理。将解析管放入活化箱中，调节惰性气体（氮气，纯度99.999%）流速至100 mL/min，调节温度至300°C，加热 2 小时。也可以使用热解析仪老化解析管。

* 1. 填充2，6-二苯基苯酚聚合树脂（Tenax TA）吸附剂的解析管。
	2. 天平：最小感量为0.1mg。
	3. 标准品注射装置

如图1所示

--注射器；

--流量控制器；

--解析管。



1. 标准品注射装置
	1. 移液器：5mL、1mL、100μL 。
2. 试剂和材料
	1. 甲醇，CAS号108-88-3：色谱级。
	2. 正己烷，CAS号110-54-3：色谱级。
	3. 正十六烷（C16），CAS号544-76-3：纯度＞98%。
	4. 苯（CAS号71-43-2）、甲苯（CAS号108-88-3）、乙苯（CAS号100-41-4）、邻二甲苯（CAS号95-47-6）、间二甲苯（CAS号108-38-3）、对二甲苯（CAS号106-42-3）及苯乙烯（CAS号100-42-5）混合标夜：1000μg/mL。
	5. 正十四烷（C14），CAS号629-59-4：纯度＞98%。
	6. 正二十五烷（C25），CAS号629-99-2：纯度＞98%。
	7. 正三十二烷（C32），CAS号544-85-4：纯度＞98%。
	8. 标准储备溶液

用最小感量为0.1mg的天平称取10mg正十六烷（6.3）装入10mL的容量瓶中，向容量瓶中加入甲醇（6.1），加入量使其略低于校准刻度线。密封瓶盖，充分摇匀。然后用甲醇(6.1)定容至刻度，并再次摇匀，配置成浓度为1000μg/mL的正十六烷标准储备溶液。

标准储备溶液在0℃~4℃下保存，有效期为三个月。

* 1. 标准工作溶液

用移液枪（5.9）分别移取适当体积的苯系物混合标液（6.4）和正十六烷标准储备溶液（6.8），用甲醇（6.1）定容，分别配制苯系物和正十六烷标准工作溶液浓度为10μg/mL、50μg/mL、100μg/mL、200μg/mL及500μg/mL。

* 1. C14和C32定位标准溶液的配制

用最小感量为0.1mg的天平分别称取10mg正十四烷（6.5）和正三十二烷（6.7）于25mL容量瓶中，向容量瓶中加入甲醇（6.1）和正己烷（6.2），加入量使其略低于校准刻度线。密封瓶盖，充分摇匀。然后用甲醇（6.1）和正己烷（6.2）定容至刻度，并再次摇匀，配制成浓度为400μg/mL的正十四烷和正三十二烷定位标准溶液。

正三十二烷用正己烷溶解

* 1. C25定位标准溶液的配置

用最小感量为0.1mg的天平称取10mg正二十五烷（6.6）于25mL量瓶中，向容量瓶中加入甲醇（6.1），加入量使其略低于校准刻度线。密封瓶盖，充分摇匀。然后用甲醇（6.1）定容至刻度，并再次摇匀，配制成浓度为400μg/mL的正二十五烷定位标准溶液。

1. 试验步骤
	1. 样品制备、称量和装填

裁剪样品时，应使样品直径接近解析管直径。用最小感量为0.1mg的天平称取两份质量为30mg±5mg的样品，分别用镊子放入经过老化处理的解析管中，然后用玻璃棉将解析管的两端封上，装完样的解析管用于分析测试。

* 1. 样品的分析测试

将装填好样品的解析管放于TD中，根据附录A给出的TD-GC-MS参考数据，两个样品解析管采用样品VOC分析参数于90℃加热30min用于VOC分析测试，然后将其中一个分析过VOC的解析管按照样品SVOC分析参数于120℃加热60min用于SVOC的分析。

随同样品做空白试验。

* 1. 校准曲线的制备和测试

将TenaxTA管连接到标液注射装置上，使用微量注射器，抽出2µl恢复至室温的苯系物标准工作溶液（6.9），然后缓慢注入TenaxTA管中，制成标准溶液系列管。相同方法制作C16标准溶液系列管，将标准系列管放于TD中，根据附录A给出的TD-GC-MS参考数据，苯系物标准溶液系列管按照标液VOC模式分析，C16标准溶液系列管按照标液SVOC模式分析，然后制作苯系物和C16标准曲线。

* 1. 定位标准物质管的制备和测试

将TenaxTA管连接到标液注射装置上，使用微量注射器，抽出2µl恢复至室温的C14和C32定位标准溶液（6.10），然后缓慢注入TenaxTA管中。同样的方法制备含有C25的TenaxTA管。将含有定位标准物质的TenaxTA管按照附录A给出的TD-GC-MS参考数据，在标液VOC/SVOC模式下分析。

1. 定性和定量分析

按照设定的仪器参数分析，根据色谱峰的保留时间和特征离子进行定性分析。根据C14、C25及C32定位物质的出峰位置确定积分范围。

1. 结果计算和表示
	1. 结果计算

苯、甲苯、乙苯、二甲苯及苯乙烯质量浓度的计算按照式（1）进行：

 ...................（1）

-试样中苯、甲苯、乙苯、二甲苯和苯乙烯的质量浓度，单位为微克每克（μg/g）；

- 样品管中苯、甲苯、乙苯、二甲苯和苯乙烯的质量，单位为纳克（ng）；

-空白管中苯、甲苯、乙苯、二甲苯和苯乙烯的质量，单位为纳克（ng）；

-分析样品质量，单位为毫克（mg）。

VOC和SVOC的质量浓度的计算按照式（2）进行：

 ...................（2）

-试样中VOC和SVOC的质量浓度，单位为微克每克（μg/g）；

-C25保留时间以内的所有峰面积之和或者C14~C32保留时间以内的所有峰面积之和；

-空白管中C25保留时间以内的所有峰面积之和或者C14~C32保留时间以内的所有峰面积之和；

-甲苯曲线斜率系数或者C16曲线斜率系数；

-分析样品质量，单位为毫克（mg）。

* 1. 结果表示

取两次平行测试数值较大者为VOC测试结果。计算结果保留两位有效数字。

1. 方法定量限

本方法的VOC和SVOC定量限为1μg/g。

1. （资料性附录）
TD-GC-MS仪器参数

使用不同的仪器，最佳分析条件不同，因此不可能给出气相色谱分析的通用参数。设定的参数应保证被测组分得到有效的分离和测定。下列给出的参数已被证明是可行的。

* 1. 不同分析过程的ATD参数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 标液测试(VOC/SVOC) | 样品测试(VOC) | 样品测试(SVOC) |
| 标准管/样品管热解吸温度 | 280℃ | 90℃ | 120℃ |
| 标准管/样品管热解吸时间 | 20min | 30min | 60min |
| 冷阱补集及解吸温度 | -30℃至280℃升温速率40℃/min | -30℃至280℃升温速率40℃/min | -30℃至280℃升温速率40℃/min |
| 冷阱保持时间 | 20min | 20min | 20min |
| 预吹扫 | 1min（分流20mL/min） |
| 传输线温度 | 280℃ |
| 冷阱解吸流量 | 30mL/min（分流20mL/min） |
| 脱附流量 | 40mL/min |
| 色谱柱流量 | 2.0mL/min |

* 1. GC参数

|  |  |
| --- | --- |
| 分析过程 | GC升温程序 |
| VOC | e596b9b98923b41944d203c7bb1bd88 |
| SVOC | c39a75bb06b140baa2cf92762dba8cb |

VOC及SVOC模式下标准溶液同样品的GC参数一致。

* 1. MS参数

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | VOC | SVOC |
| 溶剂延迟 | 3.8min | 13min |
| 扫描范围 | 29-450 | 29-450 |
| 扫描速率 | 3.1scans/s | 2.7scans/s |
| 传输线温度 | 280℃ |
| 离子源温度 | 230℃ |
| 四级杆温度 | 150℃ |

VOC及SVOC模式下标准溶液同样品的MS参数一致。

1. （资料性附录）
苯系物TIC图

5.37min：苯；8.49min：甲苯；12.50min：乙苯；12.87min：（m，p）-二甲苯；13.89min：苯乙烯；14.01min：o-二甲苯。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_