

ICS 83.180
G 38



中华人民共和国国家标准

GB/T 29592—2013

建筑胶黏剂挥发性有机化合物(VOC)及 醛类化合物释放量的测定方法

Determination of the emission of volatile organic compounds and
aldehydes of adhesives for building products

2013-07-19 发布

2013-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 取样	3
5 试验设备	3
6 试样制备	4
7 试验条件	4
8 结果计算与表示	6
9 测试报告	7
附录 A (规范性附录) 小气候箱系统	8
附录 B (资料性附录) 挥发性有机化合物测定	12
附录 C (资料性附录) 醛酮类化合物组分测定	16

前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 的给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国胶黏剂标准化技术委员会(SAC/TC 185)归口。

本标准起草单位:上海橡胶制品研究所、中国林业科学研究院木材工业研究所、中国建筑材料检验认证中心有限公司、国家人造板与木竹制品质量监督检验中心。

本标准主要起草人:任一萍、邹谨芬、崔金华、龙玲。

建筑胶黏剂挥发性有机化合物(VOC)及 醛类化合物释放量的测定方法

1 范围

本标准规定了采用小气候箱法测定建筑胶黏剂挥发性有机化合物(VOC)及醛类化合物释放量的试验方法。

本标准适用于建筑胶黏剂挥发性有机化合物(VOC)及醛类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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 17657 人造板及饰面人造板理化性能试验方法

GB/T 20740 胶黏剂取样

ISO 16000-3 室内空气 第3部分:甲醛和其他羰基化合物的测定 主动采样法(Indoor air—Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds—Active sampling method)

ISO 16000-6 室内空气 第6部分:Tenax TA 吸附剂主动采样、热解吸和 MS/FID 气相色谱法测定室内和气候箱空气中挥发性有机化合物(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)

ISO 16017-1 室内环境和工作环境空气 吸附管/热解吸/毛细管气相色谱法采集和分析挥发性有机化合物 第1部分:泵采样(Indoor ambient and workplace air—Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography—Part 1: Pumped sampling)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

建筑胶黏剂 adhesives for building products

把同种或不同种建筑材料表面连接在一起的媒介物质。

3.2

小气候箱 small chamber

用于测试建筑用品释放的 VOC、甲醛和其他羰基化合物,操作参数可调的设备,容积为 50 L~1 000 L(包括 50 L 和 1 000 L)。

3.3

小气候箱出口浓度 small chamber outlet concentration

试样放入气候箱后,某特定试验时间由气候箱出口处测得的目标 VOC、甲醛和其他羰基化合物的

释放浓度,即采样期间由小气候箱出口空气中所获得由试样释放的目标 VOC、甲醛或其他碳基化合物的质量与采样体积的比值。

3.4

气候箱容积 volume of the chamber

无负荷时气候箱内总的容积

3.5

试样承载率 sample loading factor

试样涂刷样品总表面积与气候箱容积之比。

3.6

试样 test specimen

表面涂有被测样品的不锈钢片或玻璃片,其涂布样品的表面积之和符合小气候箱测试其挥发物的承载率。

3.7

陈放时间 curing term

从试样完成制作至试样放置于小气候箱内开始试验间试样放置的时间。

3.8

逸出时间 elapsed period

从开始试验的时间点至开始采集空气的时间点间挥发物逸出的时间段。

3.9

空气流动率 air flow rate

单位时间内进入小气候箱内的空气体积。

3.10

空气置换率 air exchange rate

每小时通过气候箱的空气体积与气候箱容积之比。

3.11

额定时间常数 nominal time constant

空气置换率的倒数。

3.12

面积气流率 area specific air flow rate

试样表面单位面积内的气流率。

3.13

空气流速 air velocity

气候箱中表面附近的空气速度。

3.14

局部流速 local age of air

空气从气候箱入口到达箱内特定点时所需的时间。

3.15

背景浓度 background concentration

小气候箱内未放入试样,只输入清洁空气时箱内的气体浓度值。

3.16

过程空白值 travel blank

为了确认在没有测试样时取样管自身及其在打开、闭合、运输过程中可能被污染时的 VOC、甲醛及其醛类化合物的体积。

3.17

回收率 recovery

一定时间内流出气候箱的空气中目标 VOC、甲醛和其他羰基化合物的量,与进入气候箱的空气中的目标 VOC、甲醛和其他羰基化合物的质量的比值,以百分数表示。

注:回收率提供了整个方法精确度的信息。

3.18

挥发性有机化合物 volatile organic compounds VOC

测试试样释放的,并由气候箱出口空气中检测到的所有有机化合物。

产品中选择和分析的 VOC 称为“目标挥发性有机化合物”(记为目标 VOC),如甲苯、二甲苯(邻、间、对)、对-二氯苯、乙苯、苯乙烯和正十四烷等单体。

3.19

总挥发性有机化合物 total volatile organic compounds; TVOC

非极性色谱柱分离、气相色谱检测的保留时间在正己烷至正十六烷(包括正己烷和正十六烷)之间的有机化合物总和。根据峰面积,以甲苯的响应因子计算。

注 1: TVOC 的计算与出口空气中 VOC 浓度求和过程相似。

注 2: 在使用 GC/MS 时,以总离子流(TIC)分析 TVOC。

3.20

羰基化合物 carbonyl compounds

由测试试样释放,并由气候箱出口空气中检测到的所有醛、酮类化合物(又称醛酮类化合物)。至少包括甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、苯甲醛、丁醛、戊醛、2,5-二甲基苯甲醛、丁烯醛、异戊醛、丙醛、己醛、邻-甲苯甲醛、对-甲苯甲醛和间-甲苯甲醛等。

3.21

释放因子 emission factor; EF

试验开始后,单位样品、单位时间内测试试样释放的目标 VOC、甲醛和其他羰基化合物的质量。

4 取样

胶黏剂取样按 GB/T 20740 规定操作。

5 试验设备

5.1 小气候箱系统

小气候箱系统应符合附录 A 的规定。

5.2 恒流气体采样器

具有两路抽气系统,分别配置流量控制器,流量范围分别为 0~500 mL/min 和 0~3 000 mL/min,流量稳定可调。

5.3 分析仪器

5.3.1 配有火焰离子化检测器的气相色谱仪(GC/FID)及质量选择检测器的气相色谱-质谱联用仪(GC/MSD);

5.3.2 配有如二极管阵列检测器或紫外检测器等的高效液相色谱仪(HPLC);

5.3.3 能与 5.3.1 的仪器联用的热脱附装置;

5.3.4 分光光度计。

6 试样制备

6.1 试样制作

按照下面所述来制作试样。

- a) 通常试样是在标准环境下,温度为 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,在不锈钢板或玻璃板的表面均匀地涂布样品。样品的涂布量为 $300\text{ g/m}^2\pm 15\text{ g/m}^2$ 。

注 1: 用淀粉系胶黏剂粘贴或固定壁纸涂布量为 $180\text{ g/m}^2\pm 10\text{ g/m}^2$,为了胶黏剂表面的固化或者是维持胶黏剂形状,样品的标准涂布量为 $130\text{ g/m}^2\sim 180\text{ g/m}^2$ 。

注 2: 如遇到不能在标准状态下制作试样的情况,要在报告书中记录下作业地点的温度。但是不能在超过 $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境下制作试样。

注 3: 使用刷子或带蓖子的抹刀等工具涂布样品时要尽可能的在短时间内完成。试样的制作时间不能超过 5 min。

注 4: 作为制作试样使用的不锈钢板或玻璃板需要事先采用离子交换水洗涤干净,并在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (最好为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更高的温度)下干燥一晚待用。

- b) 样品的涂布面积由与 7.1e) 中与样品承载率的关系来决定。

- c) 要尽量在没有可以吸附的化学污染物质的清洁环境下制作试样,尤其是从其他的试样中释放出的化学物质。

注 5: 希望在可以通风的恒温恒湿房间或者是有空调的室内制作试样,以避免受到可能的 VOC 挥发源影响。

6.2 试样(表面)的固化

通常用于样品测试制作的试样要确保在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下在 60 min~24 h 的时间段内固化。固化时间段要足以使胶黏剂表面固化并维持胶黏剂表面形状并且可以稳定 VOC 的排放状态,避免胶黏剂从试样上脱落下来。试样在固化阶段的环境尽可能保持环境清洁,避免试样吸附化学污染物质,特别要注意从其他的试样中挥发出的化学物质。

注 1: 不能确保试样在标准状态下固化时,固化环境的温度要记录在报告书中。固化过程中若温度发生变化,则要记录最高温度和最低温度值。但是,固化期间温度不能超过 $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

注 2: 试样在固化过程中,试样允许接触气流,例如,允许试样在风速为 0.3 m/s 的气流下固化,但是要避免试样受到其他 VOC 挥发源的影响。

注 3: 试样的固化时间要选择可以使胶黏剂表面固化或是维持胶黏剂形状的时间,范围在 6.2 所示的固化时间段内。

7 试验条件

7.1 标准试验条件

标准试验条件如下:

- a) 温度: $23\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 28\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- b) 相对湿度: $(50\pm 5)\%$;

- c) 小气候箱浓度:通常小气候箱内有机化合物的浓度应在推荐值(见本条款注)以下;

注 1: 甲醛为 $100\text{ }\mu\text{g/m}^3$,甲苯为 $260\text{ }\mu\text{g/m}^3$,二甲苯为 $870\text{ }\mu\text{g/m}^3$,二氯苯为 $240\text{ }\mu\text{g/m}^3$,乙基苯为 $3\ 800\text{ }\mu\text{g/m}^3$,苯乙烯为 $220\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 。

- d) 空气置换率: $0.5\text{ 次/h}\pm 0.05\text{ 次/h}$;

- e) 承载率: $1\text{ m}^2/\text{m}^3$ 。

注 2: 在有特殊要求的情况下,也可以超越上述承载率范围。

7.2 背景浓度测试

待气候箱达到预定试验条件,按 7.5 采集一定量的气候箱出口空气,并按 7.6 进行分析。气候箱 TVOC、单体的背景浓度应分别满足 $\leq 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的要求。

注：空白采集管浓度必须足够低，不含有目标物。

7.3 试样的放置

试样沿着小气候箱内的气流方向放置,若用2个试样,这两个试样要平行放置,也可用合适的夹具固定。

注：试样的放置要尽可能快的进行，以确保混入空气的量达到最小。

7.4 采样时间

原则上,在试验开始后的第1天(24 h),3天(72 h),7天,(14±1)天和(28±2)天进行空气采样,其他指定时间也可进行空气采样。

注 1：试验过程的选择基于测试目的。

注 2：如进行释放衰减研究，试验开始 28 天以后仍可继续采样。

注 3：如果测试浓度低于定量限，可以结束试验。

7.5 空气采样

气候箱内温度和相对湿度稳定 8 h 后方可进行采样。

7.5.1 甲醛的采样

气候箱出口空气中甲醛的采样按 GB/T 17657 甲醛采标规定执行。

7.5.2 VOC 的采样

将恒流采样器与 Tenax TA 吸附管连接，吸附管采样端与气候箱采样口连接，使用恒流采样器采集气候箱出口空气中的 VOC。采样流量、采样时间根据箱内 VOC 浓度确定。

7.5.3 羰基化合物的采样

将恒流采样器与 2,4-二硝基苯肼(DNPH)吸附管链接,吸附管进样端与气候箱采样口连接采集气候箱出口空气中的羰基化合物。采样流量、采样时间根据箱内羰基化合物浓度确定。

注 1：采样时应避免吸附剂的穿透现象。如无法预测吸附剂是否被穿透或气候箱出口浓度，采样时应将两个采样管串联，按式(1)确认吸附剂是否穿透，当式(1)计算结果 $\geq 95\%$ ，可视为无穿透现象发生。

式中：

C_1 ——前端吸附管中目标化合物的分析浓度,单位为微克每立方米($\mu\text{g}/\text{m}^3$);

C_2 ——后端吸附管中目标化合物的分析浓度,单位为微克每立方米($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

注 2: Tenax T A、DNPH 吸附管的采样描述参见 ISO 16000-3, ISO 16017-1 和 ISO 16000-6。

注 3：对于内装 200 mg 的 Tenax TA 吸附管，通常其采样流量为 50 mL/min~200 mL/min，最大采样量不超过 10 L；对于内装 75 µg DNPH 的吸附管，通常其采样流量为 200 mL/min~300 mL/min，采样量为 5 L 左右。

7.6 采集样的分析

7.6.1 甲醛的分析

按 GB/T 17657 中规定条款进行。

7.6.2 VOC 分析

按 ISO 16017-1 和 ISO 16000-6 的规定进行。参见附录 B。

7.6.3 羰基化合物的分析

按 ISO 16000-3 的规定进行。参见附录 C。

注：甲醛除外。

8 结果计算与表示

释放量可以用释放浓度或释放因子表示。

8.1 释放浓度计算与表示

试验时间为 t 时, 挥发性有机化合物如目标 VOC、TVOC、甲醛和其他羰基化合物 x 的释放浓度 ($C_{x,t}$) 计算与表示方式参见附录 B 中 B.5.3 和附录 C 中 C.5.3。

8.2 释放因子计算与表示

根据产品特性,可选用体积释放因子、面积释放因子、长度释放因子或单元释放因子表征试验结果。

试验时间为 t 时,挥发性有机化合物体积释放因子、面积释放因子、长度释放因子或单元释放因子与释放浓度($C_{x,t}$)、空气交换率(n)、产品负载率(L)关系如式(2)~式(5)所示。

式中：

$EF_{x,a,t}$ ——试验时间为 t 时,挥发性有机化合物如目标 VOC、TVOC、甲醛和其他羰基化合物 x 的面积释放因子,单位为微克每平方米小时 [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$];

$C_{x,t}$ ——试验时间为 t 时,挥发性有机化合物如目标 VOC、TVOC、甲醛和其他羰基化合物 x 的释放浓度,单位为微克每立方米($\mu\text{g}/\text{m}^3$);

A ——测试试样可释放有机化合物的表面积,单位为平方米(m^2);

Q ——小型气候箱的换气量,单位为立方米每小时(m^3/h);

n ——小型气候箱的空气交换率,单位为次每小时(次/h);

V ——小型气候箱的空气体积,单位为立方米(m^3);

q ——小型气候箱的中测试试样的单位面积换气量;单位为立方米每平方米小时 [$m^3/(m^2 \cdot h)$];

L ——小型气候箱的中测试试样的面积装载率(产品面积负载率),单位为平方米每立方米(m^2/m^3);

$EF_{x,t}$ ——试验时间为 t 时, 挥发性有机化合物如目标 VOC

长度释放因子,单位为微克每米小时[$\mu\text{g}/(\text{m} \cdot \text{h})$];

体积释放因子,单位为微克每立方米小时[$\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$];
 V_1 ——小型气候箱中测试试样的体积,单位为立方米(m^3);
 $EF_{x,u,t}$ ——试验时间为 t 时,挥发性有机化合物如目标 VOC、TVOC 甲醛和其他羰基化合物 x 的单元释放因子,单位为微克每数量单元小时[$\mu\text{g}/(\text{数量单元} \cdot \text{h})$];
 u ——小型气候箱中测试试样的数目,单位为数量单元;
注:释放因子也可通过时间-浓度曲线或浓度-时间数据的衰减模型计算获得。

9 测试报告

测试报告应包括下列信息:

- a) 测试实验室:
——实验室名称和地址;
——负责人姓名。
- b) 样品描述:
——产品类型(和商标名);
——试样抽样方法(例如,随机选择);产品历史(生产日期、批次、到达实验室日期、拆封时间和测试试样准备)。
- c) 结果:
——试验开始后指定时间的目标 VOC、甲醛和其他羰基化合物,和/或 TVOC 的释放浓度或释放因子。
- d) 测试条件:
——气候箱测试条件(温度、相对空气湿度、空气交换率等);
——测试试样面积和负载率;
——释放 VOC、甲醛和其他羰基化合物的采样情况(吸附剂、采样体积、试样放入气候箱后的采样过程和次数);
- e) 设备:
——设备和程序的信息(气候箱、密封材料或密封装置、背景浓度、分析仪器等)。

附录 A
(规范性附录)
小气候箱系统

A.1 小气候箱系统组成

小气候箱系统由以下部分组成：

- 小气候箱体；
- 测试试样密封装置；
- 清洁空气供给装置；
- 温度和湿度控制装置；
- 空气流量计及流量控制装置；
- 炉箱。

A.1.1 空气采样装置

图 A.1 为小气候箱装置示意图，其性能和要求应符合 A.1.1~A.3.5 要求。

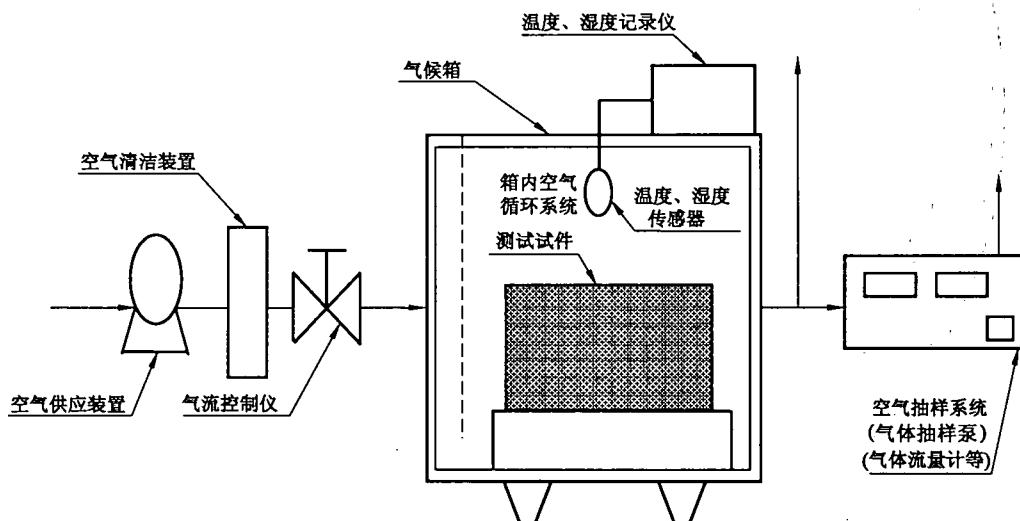


图 A.1 小气候箱系统组成

A.1.1.1 规格与材料

气候箱容积为 50 L~1 000 L(包括 50 L 和 1 000 L)。内壁材料为不锈钢或玻璃。气候箱应易于拆分、清洗和热处理。

混合装置如风扇和密封材料可采用其他低释放和低吸附材料，采用其他材料时须证明不会增加气候箱的背景浓度。

A.1.1.2 气密性

为防止箱内、外空气的自由交换，避免实验室环境空气对试验结果产生影响，小气候箱应具有良好的气密性，通常在微正压条件下工作。

A. 1. 1. 3 流量控制与箱内气流混合

采用如电子质量流量控制装置以保证换气量连续控制在某一恒定值。气候箱设计时应采用空气循环装置确保箱内空气充分混合,技术要求见 A. 3. 4。

A. 1. 2 清洁空气供给装置

采用清洁空气发生系统或清洁空气钢瓶供气避免气候箱系统背景浓度的增加。

A. 1. 3 温度和湿度控制装置

将气候箱置于一定温度条件下特定区域中,监控箱内温度。通过调整清洁空气供给装置的湿度,控制气候箱内的相对湿度,应避免水蒸气在箱内、箱壁上冷凝及水的喷射。

须采用独立的温度、湿度控制系统连续监控温度和相对湿度。

A. 1. 4 气体流量计及流量控制装置

在适当部位安装质量流量计及控制装置有效控制气候箱内的换气量,换气量以箱出口处流量为准。

A. 1. 5 空气采样装置

通常在气候箱交换空气出口处采集分析空气,当在箱其他位置设置采样口采样时,须保证所采集的空气与出口处空气相同。

采样时,换气量保持稳定不变,采样流量应小于进气流量。

当在交换空气排放管道上设置支管采样时,采样管与箱之间的连接距离尽可能短,连接管温度应与气候箱的温度保持一致,交换空气排放管道、连接管应采用低吸附材料,如聚四氟乙烯等。

注 1: 气候箱排放气体应与实验室环境相隔离。

注 2: 可采用多通道采样管进行平行采样。

A. 1. 6 炉箱

炉箱用于热解吸气候箱内壁可能吸附的挥发性有机化合物。

A. 2 气候箱技术要求

- 有效容积:公称值 $\pm 5\%$;
- 温度:范围 23 ℃~28 ℃,偏差 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 相对湿度:50%,偏差 $\pm 5\%$;
- 箱内压力:微正压 10 Pa $\pm 5\text{ Pa}$;
- 空气交换率:0.5 次/h~1.5 次/h,偏差 $\pm 5\%$;
- 背景浓度:气候箱与交换气体产生的总背景浓度为单体含量 $\leqslant 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、TVOC 含量 $\leqslant 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- 回收率:甲苯和正十二烷的平均回收率不小于 80%;
- 泄漏率:1 000 Pa 条件下其泄露率小于气候箱容积的 0.5%/min 或不大于交换气体量的 5%;
- 表面风速:试样表面风速为 0.1 m/s ~ 0.3 m/s;
- 空气交换系数:不小于 90%。

A. 3 测试条件的验证

A. 3. 1 测试条件控制

应连续显示和记录温度、相对湿度和空气交换量，其控制精密度如下：

——温度： ± 0.5 °C；

——相对空气湿度： $\pm 3\%$ ；

——空气交换量： $\pm 3\%$ 。

A. 3. 2 小气候箱的气密性

至少每年检查一次小气候箱的气密性，可采用压力降法、出口与入口处流量对比或示踪气体法。

A. 3. 3 空气交换量

采用示踪气体每年至少一次定期检查空气交换量。

注：当使用气体流量计在箱出口处测量空气交换量时，仪器的压阻会降低气候箱出口流量。

A. 3.4 小气候箱中空气交换系数

测定空气交换系数时。可使用测试试样或与测试试样相同尺寸的惰性材料，如玻璃板、不锈钢板等。

方法 1, 浓度递增法: 将适量的恒定浓度、流量的示踪气体均匀混入气候箱进口空气气流中, 测量气候箱出口空气中示踪气体浓度随时间的变化关系。由气候箱出口浓度和时间曲线计算空气交换系数。

方法2,浓度递减法:将示踪气体源置于箱中,以清洁空气为载气,用箱内风扇将示踪气体分散均匀,测量气候箱出口空气中示踪气体浓度随时间的变化关系,由气候箱出口浓度和时间曲线计算出空气交换系数。

由名义空气交换时间(τ_n)和平均空气交换时间($\bar{\tau}$)可计算气候箱的空气交换系数(η)。 η 、 τ_n 、浓度递增法和浓度递增法中 $\bar{\tau}$ 分别见式(A.1)~(A.4)：

空气交换系数 η 按式(A. 1)计算:

式中：

η —空气交换系数, %;

τ_n ——名义交换时间,单位为小时(h);

$\bar{\tau}$ ——平均空气交换时间,单位为小时(h)。

名义空气交换时间 τ_n 按式(A. 2)计算:

式中：

τ_n ——名义交换时间,单位为小时(h);

V ——小气候箱的空气体积,单位为立方米(m^3);

Q ——小气候箱的换气量,单位为立方米每小时(m^3/h);

浓度递增法中平均空气交换时间($\bar{\tau}$)按式(A.3)计算:

$$\bar{t} = \frac{Q}{V} \int_0^{\infty} t \left(1 - \frac{C_e(t)}{C_e}\right) dt \quad \dots \dots \dots \text{(A. 3)}$$

式中：

- $\bar{\tau}$ ——平均空气交换时间,单位为小时(h);
- Q ——小气候箱的换气量,单位为立方米每小时(m^3/h);
- V ——小气候箱的空气体积,单位为立方米(m^3);
- t ——试验时间,单位为小时(h);
- $C_e(t)$ ——一定时间(t)时小气候箱出口空气中示踪气体浓度,单位为微克每立方米($\mu g/m^3$);
- C_s ——试验开始后示踪气体达到充分平衡时的平衡浓度,单位为微克每立方米($\mu g/m^3$)。

浓度递减法中平均空气交换时间($\bar{\tau}$)按式(A.4)计算：

$$\bar{\tau} = \frac{Q}{V} \int_0^\infty t \frac{C_e(t)}{C(0)} dt \quad \text{(A.4)}$$

式中：

- $\bar{\tau}$ ——平均空气交换时间,单位为小时(h);
- Q ——小气候箱的换气量,单位为立方米每小时(m^3/h);
- V ——小气候箱的空气体积,单位为立方米(m^3);
- t ——试验时间,单位为小时(h);
- $C_e(t)$ ——一定时间(t)时小气候箱出口空气中示踪气体浓度,单位为微克每立方米($\mu g/m^3$);
- $C(0)$ ——示踪气体初始浓度,单位为微克每立方米($\mu g/m^3$)。

A.3.5 回收率

将释放恒定且已知浓度甲苯和正十二烷气体的标准释放源置于气候箱中,实验开始后 72 h 由气候箱出口浓度确定甲苯和正十二烷的回收率。也可使用目标 VOC、甲醛和其他羰基化合物标准释放源测定回收率。

回收率测定时,释放源产生的目标物浓度应与测试试样的目标物释放浓度相似。

回收率测定时,可将两个或多个箱串联测试,通过出口浓度和人口气体浓度比较计算出平均回收率。

附录 B
(资料性附录)
挥发性有机化合物测定

B. 1 方法原理

Tenax TA 吸附管主动采集一定体积的小气候箱出口空气, 出口空气中挥发性有机化合物组分被捕集在吸附剂中, 被捕集的挥发性有机化合物经热脱附解析、再以色谱柱分离, 氢火焰离子化检测器(FID)或质量检测器(MSD)测定。

B. 2 材料和试剂

B. 2. 1 Tenax TA 吸附管: 规格通常为 $\phi 6\text{ mm} \times 89\text{ mm}$, 内装 200 mg 粒径为 $180\text{ }\mu\text{m} \sim 250\text{ }\mu\text{m}$ (60 目~80 目) Tenax TA 吸附剂的不锈钢或玻璃管, 使用前采用惰性气体(如氮气)高温净化, 最高净化温度不得高于 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以防止吸附剂分解, 净化时间不少于 30 min, 净化后或使用前应检查其无干扰色谱峰存在。

B. 2. 2 标准样品: 苯、甲苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、对-二氯苯、乙苯、苯乙烯和正十四烷, 以及其他目标物单体。

注: 也可使用气体标样。

B. 2. 3 试剂: 甲醇或二氯甲烷等, 色谱纯。

B. 2. 4 标准溶液储备液: 移取少量甲醇于 100 mL 棕色容量瓶中, 减量法分别称取 0.2 g(精确至 0.2 mg) 标准样品(B. 2. 2)于容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度。

注: 该标准溶液储备液在 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中密闭保存, 有效期为 4 周。

B. 2. 5 标准工作溶液: 移取适量上述标准溶液储备液(B. 2. 4)于 100 mL 棕色容量瓶中, 以甲醇稀释至刻度, 使标准工作溶液的浓度分别为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。分装于 2 mL 具塞样品瓶待用。

注: 该标准工作溶液在 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中密闭保存, 有效期为 2 周。

B. 2. 6 微量进样针: 容量为 1 μL 、5 μL 、500 μL 。

B. 2. 7 棕色容量瓶: 容量为 10 mL、100 mL。

B. 2. 8 具塞样品瓶: 容量为 2 mL。

B. 2. 9 载气: 氮气、氦气, 纯度大于 99.999%。

B. 2. 10 燃烧气: 氢气, 纯度大于 99.999%。

B. 3 仪器和设备

B. 3. 1 气相色谱质谱联用仪: 配有离子化火焰检测器(FID)和质量选择检测器(MSD)。

B. 3. 2 热脱附装置: 能对采样管进行热脱附, 脱附后的气体可进入毛细管色谱柱。其脱附温度、时间、气体流速可调。

注: 当使用质量选择检测器(MSD)时, 应使用具有出口分流的热脱附装置。

B. 3. 3 热老化装置: 能在惰性气体条件下(如氮气)对吸附管进行热净化。净化温度、时间、气体流量可调, 通常温度可控制范围为:(室温+10 $^{\circ}\text{C}$)~350 $^{\circ}\text{C}$, 控温精度 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

B. 3. 4 电子气体流量计: 最大流量 500 mL/min, 精度 $\pm 5\%$ 。

B.3.5 恒流大气采样器:流量范围为0~500 mL/min,精度±5%。

B.3.6 分析天平:精度为0.000 2 g。

B.4 试验步骤

B.4.1 VOCs 的采样

将恒流采样器与Tenax TA 吸附管连接,吸附管进样端与气候箱采样口连接,采集气候箱出口空气中的VOCs。同时将一支与采样管同运输、储存条件的吸附管在采样现场打开管套后,略待片刻,再管套,用于测定采运空白浓度。

对于内装200 mg 吸附剂Tenax TA 的吸附管,通常最大采样量为10 L,采样流量为50 mL/s~200 mL/min。首次采样时应串联一支吸附管以确认是否被穿透。

B.4.2 标准样品吸附管的制备

室温状态下,调节热老化装置氮气流量为50 mL/s~100 mL/min,将净化好的吸附管采样端用连接软管与热老化装置出气端相连,用1 μL微量进样针分别吸取1 μL的标准工作溶液(B.2.5),由连接管微孔处缓慢注入吸附管吸附剂表面,载气吹扫5 min~6 min后,立即戴上管套,置于铝制金属盒中保存。

注:采用内标法时,可在注入标准工作溶液后,再注入1 μL~2 μL 内标溶液。

B.4.3 分析测试条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出分析条件的普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的。

B.4.3.1 热脱附装置分析条件如下:

- a) 采样管热脱附温度:250 °C~280 °C;
- b) 采样管热脱附时间:5 min~15 min;
- c) 脱附气体流量:30 mL/min~50 mL/min;
- d) 捕集管捕集温度:-30 °C~-10 °C;
- e) 捕集管加热速率:40 °C/s;
- f) 捕集管热脱附温度:280 °C~300 °C;
- g) 捕集管热脱附时间:5 min~10 min;
- h) 传输线温度:220 °C~250 °C;
- i) 分流比:根据样品实际浓度确定采样管和捕集管之间以及捕集管和毛细管色谱柱之间的分流比。

B.4.3.2 GC-FID 分析条件如下:

- a) 毛细管色谱柱:极性指数小于10,柱长50 m~60 m,内径0.25 mm,膜厚0.25 μm,或其相当者;
- b) 色谱柱温度:40 °C(1 min) $\xrightarrow{5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100 °C $\xrightarrow{10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 °C(10 min)
- c) 检测器温度:250 °C;
- d) 载气:高纯氮。

B.4.3.3 GC-MS 分析条件如下:

- a) 毛细管色谱柱:极性指数小于10,柱长50 m~60 m,内径0.25 mm,膜厚0.25 μm;
- b) 色谱柱温度:40 °C(1 min) $\xrightarrow{5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100 °C $\xrightarrow{10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 °C(10 min);

- c) 色谱质谱接口温度:250 °C;
 - d) 质量扫描范围和方式:扫描范围为 $25 \mu\sim 350 \text{ u}$, 扫描方式为全扫描;
 - e) 载气:高纯氮;
 - f) 电离能量:70 eV;
 - g) 离子源(EI)温度:250 °C。

B. 4. 4 分析测试

按上述条件设置热脱附装置和色谱工作参数，确认系统无干扰后，依次放入标准样品吸附管、采运空白浓度吸附管和样品吸附管进行测试。应对色谱峰逐一识别，根据保留时间定性，峰面积定量。如保留时间定性有疑问时，应根据质谱图定性。

B.5 数据处理

B.5.1 线性校准方程

根据标准样品吸附管中各有机化合物单体的质量及相应色谱峰面积,通过最小二乘法拟合得到线性校准方程见式(B.1),其线性相关系数 r^2 应大于0.995。

式中：

A_{ci} ——标准样品吸附管中单体 i 的色谱峰面积;

K_{ci} ——单体 i 的线性校准方程的斜率；

m_{ci} ——标准样品吸附管中单体 i 的质量, 单位为微克(μg);

b_{ci} ——单体 i 的线性校准方程在 Y 轴上的截距。

注：截距 b_a 应尽可能小。

B. 5.2 吸附管解析量的计算

B. 5.2.1 目标单体解析量的计算

吸附管中苯、甲苯、二甲苯等目标单体的解析量按式(B.2)计算：

式中：

$M_{c,i,t}$ —试验时间为 t 时, 吸附管中苯、甲苯、二甲苯等目标单体 i 的解析量, 单位为微克(μg);

$A'_{ci,t}$ ——试验时间为 t 时, 吸附管中苯、甲苯、二甲苯等目标单体 i 的色谱峰面积;

b_{ci} ——苯、甲苯、二甲苯等目标单体 i 线性校准方程在 Y 轴上的截距；

K_{ci} ——苯、甲苯、二甲苯等目标单体*i*线性校准方程的斜率。

B.5.2.2 总挥发性有机化合物解析量的计算

除苯、甲苯、二甲苯等目标单体外，其他挥发性有机化合物单体的解析量按甲苯的线性校准方程按式(B.1)计算，总挥发性有化合物按式(B.3)计算：

式中：

$M_{cT,t}$ ——试验时间为 t 时, 总挥发性有机化合物的解析量, 单位为微克(μg);

$M_{ck,t}$ ——试验时间为 t 时,除目标单体外其他单体的解析量, 单位为微克(μg);

$M_{c,t}$ ——试验时间为 t 时, 苯、甲苯、二甲苯等目标单体的解析量, 单位为微克(μg)。

B. 5. 3 释放浓度的计算

B. 5.3.1 目标单体释放浓度的计算

苯、甲苯、二甲苯等目标单体的释放浓度的按式(B.4)计算

試中：

$C_{ci,t}$ ——试验时间为 t 时, 苯、甲苯、二甲苯等目标单体 i 释放浓度, 单位为毫克每立方米(mg/m^3);

$M_{ci,t}$ ——试验时间为 t 时, 样品管中苯、甲苯、二甲苯等目标单体 i 的解析量, 单位为微克(μg);

$M_{ib,t}$ ——试验时间为 t 时,采运空白浓度中苯、甲苯、二甲苯等目标单体 i 的解析量,单位为微克(μg);

V_t ——试验时间为 t 时的采样体积, 单位为升(L);

$C_{ab,i}$ ——试验时间为 t 时,采运空白浓度中苯、甲苯、二甲苯等目标单体 i 释放浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3)。

B. 5. 3. 2 总挥发性有机化合物的释放浓度

总挥发性有机化合物的释放浓度按式(B.5)计算：

$$C_{T,t} = \frac{\sum M_{ck,t} - \sum M_{kb,t}}{V_t} + \frac{\sum M_{ci,t} - \sum M_{ib,t}}{V_t} = \sum C_{k,t} + \sum C_{i,t} \quad \dots \dots \dots (B.5)$$

式中：

$C_{T,t}$ —试验时间为 t 时, 总挥发性有机化合物的释放浓度, 单位为毫克每立方米(mg/m^3);

$M_{ck,t}$ —试验时间为 t 时, 样品管中除目标单体外, 其他单体的解析量, 单位为微克(μg);

$M_{kb,t}$ —试验时间为 t 时,采运空白浓度中其他单体的解析量,单位为微克(μg);

$M_{ci,t}$ —试验时间为 t 时, 样品管中苯、甲苯、二甲苯等目标单体的解析量, 单位为微克(μg);

$M_{a,t}$ —试验时间为 t 时,采运空白浓度中苯、甲苯、二甲苯等目标单体的解析量,单位为微克(μg);

V_t ——试验时间为 t 时的采样体积, 单位为升(L);

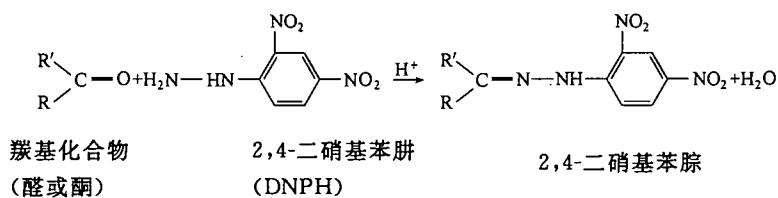
$C_{k,t}$ ——试验时间为 t 时,除目标单体外其他挥发性有机化合物单体的释放浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

$C_{i,t}$ —— 试验时间为 t 时, 苯、甲苯、二甲苯等目标单体的释放浓度, 单位为毫克每立方米(mg/m^3)。

附录 C
(资料性附录)
醛酮类化合物组分测定

C. 1 方法原理

2,4-二硝基苯肼(DNPH)的硅胶吸附管主动采集一定体积的气候箱出口空气,出口空气中醛酮类化合物组分与吸附管 DNPH 反应(见图 C.1),生成稳定的衍生化合物 2,4-二硝基苯腙,用乙腈洗脱后,反相液相色谱柱分离,配有紫外检测器或二级阵列管检测器高效液相色谱仪测定,外标法定量。



说明:

R——烷基或芳香基团(酮),或氢原子(醛);

R'——烷基或芳香基团(酮)。

图 C. 1 醛酮类化合物反应式

C. 2 试剂和材料

C. 2.1 除非另有说明,所用试剂均为色谱纯,所用水至少达到 GB/T 6682 规定的三级水。

C. 2.2 DNPH 衍生化采样管:管内至少填充有 350 mg 以 2,4-二硝基苯肼(DNPH)涂覆的硅胶,2,4-二硝基苯肼的含量不低于硅胶质量的 0.29 %,其衍生化采样管对甲醛的衍生化能力不低于 75 μg;空白管中各醛酮类单体的含量应小于 0.15 μg。

C. 2.3 乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$):HPLC 级。

C. 2.4 醛酮类单体-DNPH 衍生物的单组份液体标准品:各单组份液体标准品中醛酮类单体的浓度至少大于 15 μg/mL,乙腈为溶剂。

C. 2.5 14 种醛酮类单体-DNPH 衍生物见表 C. 1。

表 C. 1 典型醛酮类单体及其 DNPH 衍生物

序号	醛酮类单体				醛酮类-DNPH 衍生物	CAS 号	相对分子质量
	中文名称	英文名称	CAS 号	相对分子质量			
1	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	44	乙醛-DNPH	1019-57-4	224
2	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	56	丙烯醛-DNPH	888-54-0	236
3	丙酮	Acetone	67-64-1	58	丙酮-DNPH	1567-89-1	238
4	丙醛	Propionaldehyde	123-38-6	58	丙醛-DNPH	725-00-8	238
5	丁烯醛	Crotonaldehyde	4170-30-3	70	丁烯醛-DNPH	1527-96-4	250

表 C. 1 (续)

序号	醛酮类单体				醛酮类-DNPH 衍生物	CAS 号	相对分子质量
	中文名称	英文名称	CAS 号	相对分子质量			
6	丁醛	Butyraldehyde	123-72-8	72	丁醛-DNPH	1527-98-6	252
7	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	106	苯甲醛-DNPH	1157-84-2	286
8	异戊醛	Isovaleraldehyde	590-86-3	86	异戊醛-DNPH	2256-01-1	266
9	戊醛	Valeraldehyde	110-62-3	86	戊醛-DNPH	2057-84-3	266
10	邻-甲苯甲醛	o-Tolualdehyde	529-20-4	120	邻-甲苯甲醛-DNPH	1773-44-0	300
11	间-甲苯甲醛	m-Tolualdehyde	620-23-5	120	间-甲苯甲醛-DNPH	2880-05-9	300
12	对-甲苯甲醛	p-Tolualdehyde	104-87-0	120	对-甲苯甲醛-DNPH	2571-00-8	300
13	己醛	Hexaldehyde	66-25-1	100	己醛-DNPH	1527-97-5	280
14	2,5-二甲基苯甲醛	2,5-Dimethylbenzaldehyde	5779-94-2	134	2,5-二甲基苯甲醛-DNPH	152477-96-8	314

C. 2.6 醛酮类单体-DNPH 衍生物的标准工作溶液: 分别移取适量醛酮类单体-DNPH 衍生物标准品(C. 2.3)于 5 mL 棕色容量瓶中, 以乙腈(C. 2.2)稀释至刻度, 使各醛酮类单体的标准工作溶液浓度分别为 10 μg/mL、4 μg/mL、1 μg/mL、0.4 μg/mL 和 0.1 μg/mL, 分装于 2 mL 样品瓶中, 具塞待用。

C. 3 仪器和设备

C. 3.1 高效液相色谱仪: 配有紫外检测器或二级管阵列检测。

C. 3.2 微量进样器: 10 μL、50 μL。

C. 3.3 移液管: 5 mL、10 mL。

C. 3.4 注射器: 5 mL。

C. 3.5 具塞样品瓶: 2 mL、4 mL。

C. 3.6 棕色容量瓶: 5 mL。

C. 4 分析步骤

C. 4.1 醛酮类化合物的采样

将恒流采样器与 DNPH 衍生化采样管连接, 衍生化采样管另一端与气候箱采样口连接采集气候箱出口空气中的醛酮类化合物。

通常最大采样量为 5 L, 采样流量为 50 mL/min~200 mL/min。首次采样时应串联一支衍生化采样管以确认是否被穿透。

C. 4.2 醛酮类衍生物的洗脱

用 5 mL 注射器吸取 2 mL~3 mL 的乙腈溶剂, 注入 DNPH 衍生化采样管中, 将羰基衍生物与未反应的 DNPH 洗脱至 5 mL 的棕色容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 装于 2 mL 样品瓶中, 具塞待测。洗脱时, 溶剂乙腈的流向应与采样时的气流方向相同, 以防采样管中颗粒物随洗脱液流出。

注: 通常一支干燥的采样管的乙腈保留体积一般不超过 1 mL。

C. 4.3 分析测试条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出分析条件的普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的。

- a) 色谱柱:ZORBAX ODS-C18, 5 μm , 4.6 mm \times 250 mm 或相当者;
- b) 流速:1.0 mL/min;
- c) 柱温:35 °C;
- d) 检测波长:360 nm;
- e) 进样量:25 μL ;
- f) 流动相:乙腈(A)和水(B);
- g) 洗脱:恒流洗脱或程序洗脱(表 C. 2)。

表 C. 2 HPLC 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	60	40
20	75	25
30	60	40

C. 4.4 分析测试

按上述条件设置高效液相色谱工作参数,确认系统无干扰后,依次放入标准工作溶液、醛酮类衍生物的洗脱液进行测试。根据保留时间定性,峰面积或峰高定量。14 种典型醛酮类-DNPH 衍生物色谱流出图见图 C. 2。

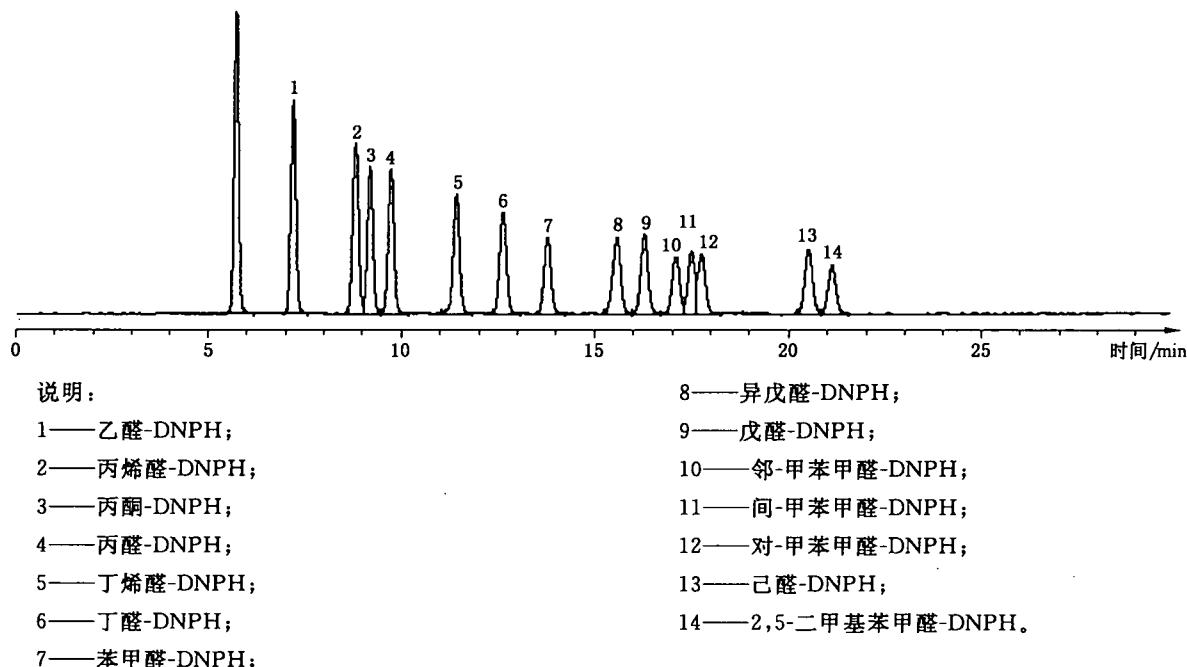


图 C. 2 典型醛酮类-DNPH 衍生物色谱流出图

式中：

$C_{b,t}$ ——试验时间为 t 时, 总醛酮类化合物的释放浓度, 单位为毫克每立方米(mg/m^3);

$M_{b,t}$ ——试验时间为 t 时, 总醛酮类化合物的洗脱量, 单位为微克(μg);

$V_{h,t}$ ——试验时间为 t 时的采样体积, 单位为升(L)。

中华人民共和国
国家标 准
**建筑胶黏剂挥发性有机化合物(VOC)及
醛类化合物释放量的测定方法**

GB/T 29592—2013

*

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(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*
开本 880×1230 1/16 印张 1.75 字数 40 千字
2013年10月第一版 2013年10月第一次印刷

*
书号: 155066·1-47522 定价 27.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 29592-2013