

ICS 83.140.99
G 40



中华人民共和国国家标准

GB/T 39059—2020

运动场地合成材料面层有害物质释放量的 测定 环境测试舱法

Determination of harmful substance emissions from synthetic sports surfaces—
Environmental chambers method

2020-09-29 发布

2021-01-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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 原理	2
5 环境测试舱	2
6 试样的制备	3
7 步骤	4
8 结果的计算	6
9 检出限	6
10 精密度	7
11 检测报告	7
附录 A (资料性附录) 环境测试舱空气混合效率的测定	8
附录 B (资料性附录) 环境测试舱回收率的测定	9
附录 C (规范性附录) 样品的选取、包装、运输和存储	10
附录 D (规范性附录) 醛酮类目标物的采集分析方法	11
附录 E (规范性附录) 二硫化碳的采集分析方法	14
附录 F (规范性附录) 挥发性有机化合物(VOC)和总挥发性有机化合物(TVOC)的采集分析方法	17
参考文献	20

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国质量监管重点产品检验方法标准化技术委员会(SAC/TC 374)提出并归口。

本标准起草单位：上海建科检验有限公司、华纳通标(北京)认证有限公司、中检华纳(北京)质量技术中心有限公司、新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院、广东省测试分析研究所(中国广州分析测试中心)、河南省核工业放射性核素检测中心、陕西省建筑科学研究院有限公司、青岛科兴教育装备有限公司、东莞精准通检测认证股份有限公司、万华化学集团股份有限公司、西安国联质量检测技术股份有限公司、山东泰山体育工程有限公司、济南固丰建材科技有限公司、浙江堂正格塑胶科技有限公司、谱尼测试集团股份有限公司、济南海纳特科技有限公司、广西创新建筑工程质量检测咨询有限公司、上海秦沛环保科技有限公司、东莞市升微机电设备科技有限公司、江门市长河化工实业集团有限公司、山东一诺威聚氨酯股份有限公司、浙江绿能体育产业股份有限公司、湖北建科国际工程有限公司、上海市化学建材行业协会、江苏银河化轻有限公司。

本标准主要起草人：车燕萍、韩震雄、俞海勇、张滨、顾嘉赟、戚春元、沈忆菀、孟杰、郑存哲、李弘毅、冉文生、魏俊锋、荣耀、孙银生、尚亚妮、王茂旗、欧阳军、乙志静、孔瑞芳、周高怀、卞志勇、丁维铎、唐庆忠、宋薇、肖华、包海松、高启星、夏可瑜、赵文海、徐军、孙清峰、方丽、彭凯、余意、张云忠、陆军荣、宋伟、徐昌炜、王晓明、刘丽、盛露倩。

运动场地合成材料面层有害物质释放量的测定 环境测试舱法

1 范围

本标准规定了用环境测试舱测定运动场地合成材料面层有害物质释放量的方法。

本标准适用于室外运动场地合成材料面层有害物质释放量的测定,其他运动场地合成材料面层有害物质释放量的测定也可参照使用。

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 18204.2—2014 公共场所卫生检验方法 第2部分:化学污染物

GB/T 31107—2014 家具中挥发性有机化合物检测用气候舱通用技术条件

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

现浇型面层 in-situ casting surface

将高分子原料和其他原料在现场浇筑铺装的面层。

[GB 36246—2018,定义 3.2]

3.2

预制型面层 prefabricated surface

按一定的生产工艺流程将高分子合成材料预先制备成一定厚度的卷材或块材,至现场粘结或拼装的面层。

[GB 36246—2018,定义 3.3]

3.3

人造草面层 artificial turf surface

以类似天然草的合成纤维经机械编织固定于底布上所形成的合成材料面层。

[GB 36246—2018,定义 3.4]

3.4

空气交换率 air exchange rate

每小时进入环境测试舱的洁净空气体积与环境测试舱有效容积之比。

注:改写 GB 18587—2001,定义 3.2。

3.5

材料/舱负荷比 product loading factor

试样曝露表面积和舱内有效的容积之比。

[GB 18587—2001, 定义 3.3]

3.6

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。

[GB/T 18883—2002, 定义 3.3]

注:进行总挥发性有机化合物(TVOC)定量计算时,除苯、甲苯、对(间)二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、乙苯、乙酸丁酯、十一烷之外,其他物质以甲苯的响应因子计算。

3.7

背景浓度 background concentration

环境测试舱内不放试样,空载时目标化合物的浓度。

注:改写 GB/T 29899—2013,定义 3.15。

3.8

采运空白浓度 travel blank concentration

随采样吸附管进行存储、转移等操作且不进行空气采样的吸附管中目标物的分析质量与对应采样体积的比值。主要鉴别采样吸附管自身污染,及外部环境对采样吸附管的去塞、具塞、密闭转移期间的污染情况。

注:改写 GB/T 29899—2013,定义 3.16。

3.9

释放量 emission factor; EF

在测试条件下,单位面积试样单位时间释放的目标物的质量。

4 原理

将试样置于指定温度、湿度和空气交换率等运行条件的环境测试舱中,经过一定的平衡时间之后通过检测舱内空气中有害物质浓度确定试样的有害物质释放量。

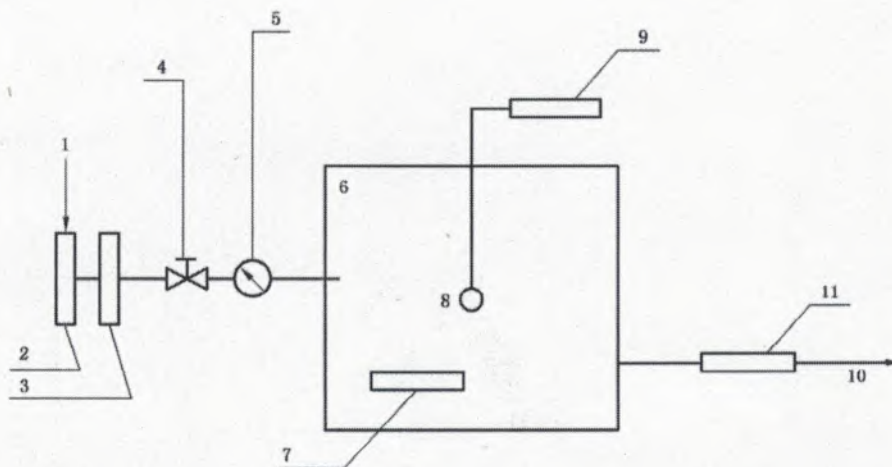
5 环境测试舱

5.1 环境测试舱基本结构

环境测试舱由密封舱体、洁净空气净化系统、空气温湿度调节控制及监控系统、流量调节控制装置、空气采样系统等部分组成,舱体的有效容积为 50 L~200 L(含 50 L 和 200 L),舱体内壁、风扇和密封件应由低释放和低吸附材料组成,舱壁及舱门应具有有效的热绝缘,以避免不可控制的热量交换,防止舱体内结露。

环境测试舱结构如图 1 所示。





说明：

- | | |
|---------------|----------------|
| 1——空气进气口； | 7——试样； |
| 2——空气过滤器； | 8——温度和湿度传感器； |
| 3——空气温湿度调节系统； | 9——温度和湿度的监测系统； |
| 4——空气气流调节器； | 10——排气口； |
| 5——空气流量调节器； | 11——空气取样的集气管。 |
| 6——密封舱； | |

图 1 环境测试舱示意图

5.2 环境测试舱压力要求

环境测试舱在运行的过程中密封舱应保持相对外界空气 (10 ± 5) Pa 的正压力。

5.3 环境测试舱密闭性要求

环境测试舱密闭性应符合 GB/T 31107—2014, 4.1.2 的规定。环境测试舱密闭性的测定参见 GB/T 31107—2014, 5.2.2。

5.4 环境测试舱空气混合效率要求

环境测试舱的空气混合效率应不小于 80%。环境测试舱空气混合效率的测定参见附录 A。

5.5 环境测试舱回收率要求

以甲苯和十二烷计, 环境测试舱的回收率应大于 80%。环境测试舱回收率的测定参见附录 B。

5.6 环境测试舱洁净空气要求

环境测试舱应配备空气净化装置, 所供给洁净空气中甲醛质量浓度不大于 $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 总挥发性有机化合物(TVOC)质量浓度不大于 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 其他单一目标污染物质量浓度不大于 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6 试样的制备

6.1 样品选取、包装、运输和存储应按附录 C 的规定进行。

6.2 试样制备时, 应避免交叉污染, 测试环境保持清洁通风。

- 6.3 对于现场挖取的样品,制样前应去除底层附着物,以避免基础层对面层试样可能的污染。
- 6.4 试样应从距样品边缘至少 20 mm 处按要求的面积进行截取,并将试样的切割表面及底面用铝箔包覆。
- 6.5 按式(1)计算试样的材料/舱负荷比 L ,保证其材料/舱负荷比为 $(0.4 \pm 0.02) \text{m}^2/\text{m}^3$ 。

$$L = A_s/V_c \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- L ——试样的材料/舱负荷比,单位为平方米每立方米(m^2/m^3);
- A_s ——试样的上表面曝露面积,单位为平方米(m^2);
- V_c ——环境测试舱的有效容积,单位为立方米(m^3)。

6.6 试样制备后应用密封袋密封后置于温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的环境中进行 24 h 的预平衡,之后置于环境测试舱内进行测试。

7 步骤

7.1 环境测试舱运行条件

环境测试舱运行条件如下:

- 空气温度 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$;
- 空气相对湿度 $(5 \pm 2)\%$;
- 空气交换速率 $(1 \pm 0.01) \text{h}^{-1}$;
- 试样表面空气流速 $0.1 \text{ m/s} \sim 0.3 \text{ m/s}$;
- 材料/舱负荷比 $(0.4 \pm 0.02) \text{m}^2/\text{m}^3$ 。

7.2 环境测试舱的准备

7.2.1 测试前对环境测试舱进行清洗,首先用碱性清洗剂($\text{pH} \geq 7.5$)清洗舱内壁,再用符合 GB/T 6682 规定的二级水擦洗舱内壁 2 次~3 次,敞开舱门,开启风扇至舱体风干。

7.2.2 亦可采用高温清洗的方式,使用经过清洁处理的空气对密封舱空间进行高温清洁,确保所有与密封舱空间大气发生接触的内表面温度均超过 180°C ,自达到加热温度起,反复换气清洁 4 h,以降低密封舱空间内残留污染物的浓度。

7.2.3 清洗完毕,关闭舱门,按 7.1 规定的条件运行环境测试舱,在环境测试舱运行 6 次换气之后,进行环境测试舱背景浓度的测定。

7.2.4 当舱内甲醛背景浓度不大于 $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$,总挥发性有机化合物(TVOC)背景浓度不大于 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其他单一目标污染物背景浓度不大于 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时方可进行下一步测试。

7.3 试样的平衡

7.3.1 将试样(6.6)放入环境测试舱居中位置,散发面应水平向上,使空气气流均匀地从试样表面通过,并迅速关闭环境测试舱舱门。

7.3.2 以试样放入环境测试舱的时刻为试样平衡开始时间。

7.4 舱内空气采样

7.4.1 试样在环境测试舱内平衡 $(24 \pm 1) \text{h}$ 之后进行舱内空气采样分析,应在 1 h 内完成所有空气采样。

7.4.2 将恒流大气采样器与吸附管或吸收瓶连接,吸附管或吸收瓶采样端与环境测试舱采样口连接,



使用恒流大气采样器采集环境测试舱内空气。

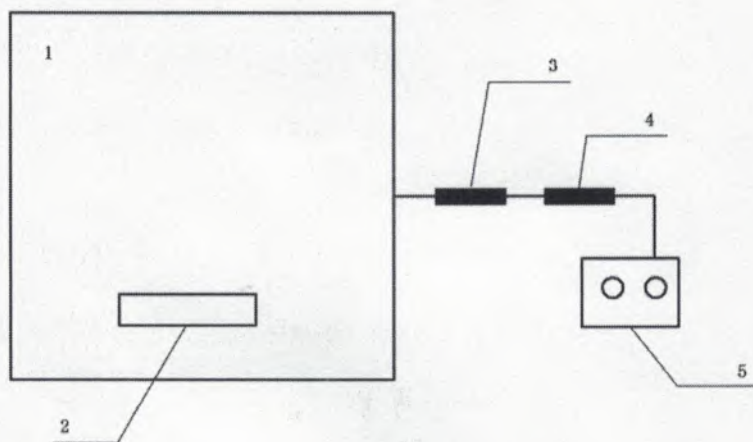
7.4.3 当用吸附管法采集环境测试舱内空气中的污染物时,应保证吸附管与环境测试舱的采样口直接相连,不应使二者之间存在连接管,以避免待测物在连接管中的吸附和冷凝。

7.4.4 当用吸收瓶采集环境测试舱内空气中的污染物而必须使用连接管时,应使吸收瓶与环境测试舱采样口之间连接管的长度尽量短,连接管应采用惰性材质,而且最长不应超过 10 cm。

7.4.5 采样流速不应大于环境测试舱供给气流的 80%,且应关注所用的吸附管或吸收瓶的吸附能力和吸附容量,以避免穿透或过载现象的发生。

7.4.6 在无法预测吸附剂是否被穿透或过载的情况下,应采用如图 2 所示的串联吸附管或吸收瓶的形式进行采样,以靠近舱体的吸附管或吸收瓶为主吸附管/吸收瓶,靠近采样器的吸附管或吸收瓶为副吸附管/吸收瓶。

用吸附管法采集环境测试舱内空气中的污染物时,应保证吸附管与环境测试舱的采样口直接相连,不应使二者之间存在连接管。



说明:

- 1——环境测试舱;
- 2——试样;
- 3——主吸附管/吸收瓶;
- 4——副吸附管/吸收瓶;
- 5——恒流大气采样器。

图 2 串联采样示意图

7.4.7 同批次采样过程中,应至少准备一只吸附管或吸收瓶,作为采运空白,若采运空白浓度大于环境测试舱背景浓度,应重新进行试验。

7.5 气体的采集分析

7.5.1 甲醛的采集分析

按 GB/T 18204.2—2014 或附录 D 的规定进行,仲裁时采用附录 D 中规定的方法。

7.5.2 除甲醛外的羰基化合物的采集分析

按附录 D 中的规定进行。

7.5.3 二硫化碳的采样分析

按附录 E 中的规定进行。

7.5.4 总挥发性有机化合物(TVOC)和其他单一挥发性有机化合物(VOC)的采集分析

按附录 F 中的规定进行。

8 结果的计算

8.1 串联采样的计算

8.1.1 按式(2)计算主吸附管或吸收瓶对目标化合物的吸附率 R ：

$$R = \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

R ——主吸附管或吸收瓶对目标化合物的吸附率；

ρ_1 ——主吸附管或吸收瓶中目标化合物的质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

ρ_2 ——副吸附管或吸收瓶中目标化合物的质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)。

8.1.2 当主吸附管或吸收瓶对目标化合物的吸附率 $R \geq 95\%$ 时，可认为无穿透或过载现象发生；当主吸附管或吸收瓶对目标化合物的吸附率 $80\% \leq R < 95\%$ 时，在计算时应将两个吸附管的目标物含量进行加和；当主吸附管或吸收瓶对目标化合物的吸附率 $R < 80\%$ 时，应调整采样体积或采样流速，重新进行测试。

8.2 舱内有害物质质量浓度的标准化

所采空气样品中各组分目标物浓度按式(3)换算成标准状态下的质量浓度：

$$\rho_{si} = \rho_i \times \frac{101.3}{p} \times \frac{t + 273}{273} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

ρ_{si} ——标准状态下所采空气样品中 i 组分的质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

ρ_i ——所采空气样品中 i 组分的质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

p ——采样时采样点的大气压力，单位为千帕(kPa)；

t ——采样时采样点的温度，单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$)。

8.3 有害物质释放量

有害物质释放量(EF)按式(4)进行计算：

$$EF_i = \frac{\rho_{si} \times V \times N}{S} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

EF_i ——试样的有害物质释放量，单位为毫克每平方米小时[$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]；

ρ_{si} ——标准状态下环境测试舱内 i 组分质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

V ——环境测试舱的内体积，单位为立方米(m^3)；

N ——环境测试舱的空气交换率，单位为负一次方小时(h^{-1})；

S ——试样的释放表面积，单位为平方米(m^2)。

9 检出限

本方法的检出限由实验室确定。

10 精密度

10.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于10%。

10.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于20%。

11 检测报告

检测报告应至少包括以下内容：

- a) 本标准编号；
- b) 样品到达实验室时的状态；
- c) 其他样品信息，例如，样品厚度或固化时间；
- d) 试验日期；
- e) 与操作有关的信息以及使用设备的信息（当有需求的时候，必须从实验室得到的信息）；
- f) 每一个样品的试验结果，包括根据试验目的设定的目标物；
- g) 样品照片。

附录 A
(资料性附录)

环境测试舱空气混合效率的测定

A.1 运行条件

环境测试舱运行条件如下：

- 空气温度(60±2)℃；
- 空气相对湿度(5±2)%；
- 空气交换速率(1±0.01)h⁻¹；
- 试样表面空气流速 0.1 m/s~0.3 m/s；
- 材料/舱负荷比 (0.4±0.02)m²/m³。

A.2 步骤

A.2.1 按 A.1 运行环境测试舱，在环境测试舱空气进气口处注入质量浓度和流量稳定的示踪气体二氧化碳(CO₂)，使进气口中二氧化碳(CO₂)质量浓度连续并稳定，推荐为 4 000 mg/m³。

A.2.2 在环境测试舱排气口处每 5 min 检测一次二氧化碳(CO₂)质量浓度 ρ_A，计算相邻测量值 ρ_A 之间的质量浓度差 Δρ_A，直至连续 2 次质量浓度差 Δρ_A 均小于 50 mg/m³，视为排气口处二氧化碳(CO₂)质量浓度达到稳定。

A.2.3 待排气口处二氧化碳(CO₂)质量浓度稳定后停止注入二氧化碳(CO₂)，记停止注入二氧化碳(CO₂)的时刻为 0 时刻。

A.2.4 在环境测试舱排气口处每 5 min 检测一次二氧化碳(CO₂)质量浓度 ρ_A(t_i)，至少持续 1 h，记录质量浓度检测时刻 t_i，按式(A.1)计算舱内空气的混合效率：

$$\eta = \left\{ 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [|\rho_A(t_i) - \rho(t_i)| (t_i - t_{i-1})]}{\sum_{i=1}^n [\rho(t_i)(t_i - t_{i-1})]} \right\} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

- η ——环境测试舱的空气混合效率；
- ρ_A(t_i) ——t_i 时刻环境测试舱排气口处二氧化碳(CO₂)质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m³)；
- ρ(t_i) ——完全混合情况下 t_i 时刻环境测试舱排气口处二氧化碳(CO₂)质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m³)；
- t_i ——排气口处二氧化碳(CO₂)质量浓度检测时间，单位为小时(h)。

注：ρ_A(t_i)的计算应扣除环境测试舱洁净空气中二氧化碳(CO₂)。

A.2.5 完全混合情况下 t_i 时刻环境测试舱排气口处二氧化碳(CO₂)质量浓度 ρ(t_i)按式(A.2)计算：

$$\rho(t_i) = \rho_0 e^{-Nt} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

- ρ(t_i) ——完全混合情况下 t_i 时刻环境测试舱排气口处二氧化碳(CO₂)质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m³)；
- ρ₀ ——0 时刻环境测试舱排气口处二氧化碳(CO₂)质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m³)；
- N ——环境测试舱的空气交换率，单位为负一次方小时(h⁻¹)；
- t ——排气口处二氧化碳(CO₂)浓度检测时间，单位为小时(h)。

注：ρ₀ 的计算需扣除环境测试舱洁净空气中二氧化碳(CO₂)。

附录 B
(资料性附录)
环境测试舱回收率的测定

B.1 运行条件

环境测试舱运行条件如下：

- 空气温度 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ ；
- 空气相对湿度 $(5 \pm 2)\%$ ；
- 空气交换速率 $(1 \pm 0.01)\text{h}^{-1}$ ；
- 试样表面空气流速 $0.1\text{ m/s} \sim 0.3\text{ m/s}$ ；
- 材料/舱负荷比 $(0.4 \pm 0.02)\text{m}^2/\text{m}^3$ 。

B.2 步骤

B.2.1 按 B.1 运行环境测试舱 6 h 之后，测定环境测试舱内甲苯和正十二烷的背景浓度 (ρ_0) 。

B.2.2 将释放恒定且已知质量浓度的甲苯或正十二烷标准释放源置于环境测试舱中，或从环境测试舱的进气口以恒定的速率注入甲苯或正十二烷，记录单位时间内注入的甲苯或正十二烷质量 (m_0) 和单位时间内进入环境测试舱内的气体总体积 (V_0) 。

B.2.3 按式(B.1)计算甲苯和正十二烷的混合质量浓度 (ρ_1) ：

$$\rho_1 = m_0 / V_0 \quad \dots\dots\dots(\text{B.1})$$

式中：

- ρ_1 ——甲苯或正十二烷的混合质量浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3) ；
- m_0 ——单位时间内注入的甲苯或正十二烷质量，单位为毫克每小时 (mg/h) ；
- V_0 ——单位时间内进入环境测试舱内的气体总体积，单位为立方米每小时 (m^3/h) 。

B.2.4 分别采用甲苯或正十二烷在 $0.5\text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1.0\text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $1.5\text{ mg}/\text{m}^3$ 3 个不同的混合质量浓度进行测试，运行 24 h 后测试舱内质量浓度 (ρ_2) ，按式(B.2)计算回收率：

$$r = (\rho_2 - \rho_0) / \rho_1 \quad \dots\dots\dots(\text{B.2})$$

式中：

- r ——环境测试舱的回收率；
- ρ_2 ——24 h 后测定的甲苯或正十二烷质量浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3) ；
- ρ_0 ——甲苯或正十二烷的背景浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3) ；
- ρ_1 ——甲苯或正十二烷的混合质量浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3) 。

附 录 C

(规范性附录)

样品的选取、包装、运输和存储

C.1 样品的选取

C.1.1 预制型面层及人造草面层应从常规方式生产,经检验合格的包装中抽取。

C.1.2 现浇型面层应在施工条件下固化完全后选取。

C.1.3 人造草面层等组合铺设的面层产品选取时应按铺设比例同时选取足量的减震垫或填充颗粒等合成材料。

C.2 样品的包装、运输和存储

C.2.1 样品选取后应立即用聚乙烯袋或聚四氟乙烯袋密封,置于阴凉干燥处储存。每个袋子最多只能装一个样品。

C.2.2 样品运输过程中应避免受潮、化学污染或高温等改变样品的化学完整性。

C.2.3 受检样品到达实验室后应存放在温度为 $(25\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 的无污染环境中,并尽快进行检测。

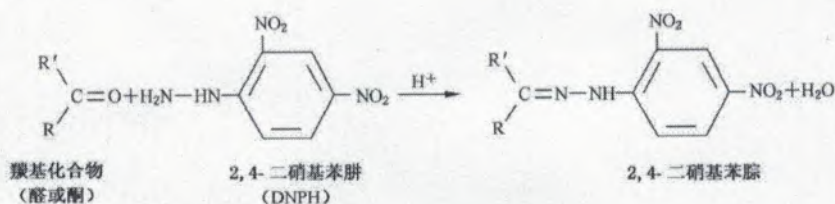
C.2.4 当实验室接收到的受检样品为湿样品时,应平放自然晾干至不滴水后,再进行检测。

附录 D (规范性附录)

醛酮类目标物的采集分析方法

D.1 方法原理

使用吸附管主动采集一定体积的环境测试舱内空气,使空气中醛酮类化合物组分与吸附管中的 2,4-二硝基苯肼(DNPH)反应生成稳定的衍生化合物,该衍生物用乙腈洗脱后用高效液相色谱柱分离检测。反应式见图 D.1。



说明:

R —— 烷基、芳香基团或氢原子;

R' —— 烷基或芳香基团。

图 D.1 醛酮类化合物与 2,4-二硝基苯肼(DNPH)反应的反应式

D.2 试剂和材料

除非另有说明,仅使用色谱纯试剂。

D.2.1 水:GB/T 6682,二级水。

D.2.2 2,4-二硝基苯肼(DNPH)吸附管:管内至少填充有 350 mg 涂覆 2,4-二硝基苯肼(DNPH)的硅胶,其对甲醛的衍生化能力不低于 75 μg。

D.2.3 乙腈(C₂H₃N):HPLC 级。

D.2.4 醛酮-2,4-二硝基苯腙标准试剂:包括乙醛、丙酮、苯甲醛、丁醛、己醛、2,5-二甲基苯甲醛、甲醛、异戊醛、丙醛、间-甲基苯甲醛、邻-甲基苯甲醛、对-甲基苯甲醛、戊醛的 2,4-二硝基苯腙标准试剂。

D.2.5 醛酮-2,4-二硝基苯腙标准工作溶液:分别移取适量醛酮-2,4-二硝基苯腙标准试剂(D.2.4)于容量瓶中,以乙腈(D.2.3)稀释至刻度,之后逐级稀释至适当的浓度,如 1 μg/mL、0.5 μg/mL、0.1 μg/mL、0.05 μg/mL 和 0.01 μg/mL,分装于 2 mL 样品瓶中,密封待用。

D.3 仪器和设备

D.3.1 高效液相色谱仪:配有紫外检测器或二极管阵列检测器。

D.3.2 微量进样器:10 μL、50 μL。

D.3.3 移液管:1 mL、2 mL、5 mL、10 mL。

D.3.4 注射器:5 mL。

D.3.5 棕色容量瓶:5 mL、10 mL。

D.3.6 恒流大气采样器:流量范围 0.1 L/min~0.5 L/min,精度±5%。

D.4 步骤

D.4.1 醛酮类化合物的采样

将恒流大气采样器与 2,4-二硝基苯肼(DNPH)吸附管连接,吸附管另一端与环境测试舱采样口连接,采集环境测试舱空气中的醛酮类化合物。通常采样流量为 0.2 L/min~0.3 L/min,最大采样量为 5 L。

D.4.2 醛酮-2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生物的洗脱

用 5 mL 注射器(D.3.4)吸取 4 mL~5 mL 乙腈(D.2.3),注入采样后的 2,4-二硝基苯肼(DNPH)吸附管(D.2.2)中,将醛酮-2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生物与未反应的 2,4-二硝基苯肼(DNPH)洗脱至 5 mL 的棕色容量瓶中,洗脱时,乙腈流向应与采样时的气流方向相反,并对流出的洗脱液进行过滤。洗脱后,用乙腈(D.2.3)稀释至刻度,混匀,分装于 2 mL 样品瓶中,密封待测。

注:通常一支干燥的吸附管其乙腈的保留体积不超过 1 mL。

D.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:反向-C18,4.6 mm×250 mm、粒度 5 μm;
- 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) 洗脱程序:在 36 min 内组成由体积分数 60%的乙腈和 40%的水调整到体积分数 75%的乙腈和 25%的水;在 20 min 内将乙腈体积分数提升至 100%,然后 100%乙腈保持 5 min;在 1 min 内从体积分数 100%的乙腈调整到体积分数 60%的乙腈和 40%的水;然后保持 15 min。

D.4.4 分析步骤

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-2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生物的洗脱液(D.4.2)进行测试。根据保留时间定性,峰面积或峰高定量。

D.5 结果的计算

D.5.1 线性校准方程

根据标准工作溶液(D.2.5)中醛酮类化合物中单体 j 的量及相应 2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生物色谱峰面积,通过最小二乘法拟合得到线性校准方程式(D.1),其线性相关系数应大于 0.995。

$$A_j = K_j \times m_j + b_j \quad \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

A_j ——标准工作溶液中醛酮类化合物中单体 j 的 2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生物峰面积;

K_j ——醛酮类化合物中单体 j 线性校准方程的斜率;

m_j ——标准工作溶液中醛酮单体 j 的相当量,单位为微克(μg);

b_j ——醛酮类化合物中单体 j 线性校准方程在 Y 轴上的截距。

D.5.2 醛酮类化合物量的计算

D.5.2.1 醛酮类化合物单体量的计算

吸附管中醛酮-2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生物被洗脱后,其乙醛、丙酮等目标单体的相当量按式(D.2)计算:

$$m'_j = (A_j - b_j) / K_j \quad \dots\dots\dots (D.2)$$

式中:

m'_j ——吸附管中乙醛、丙酮等目标单体 j 的相当量,单位为微克(μg);

A_j ——乙醛、丙酮等目标单体 j 的 2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生物色谱峰面积;

b_j ——单体 j 线性校准方程在 Y 轴上的截距;

K_j ——单体 j 线性校准方程的斜率。

D.5.2.2 总醛酮化合物量的计算

吸附管中醛酮-2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生物被洗脱后,其总醛酮化合物相当量按式(D.3)计算:

$$m_i = \sum m'_j \quad \dots\dots\dots (D.3)$$

式中:

m_i ——吸附管中总醛酮化合物的相当量,单位为微克(μg);

m'_j ——吸附管中乙醛、丙酮等目标单体 j 的相当量,单位为微克(μg)。

D.5.3 醛酮类化合物单体和总醛酮化合物质量浓度的计算

醛酮类化合物单体和总醛酮化合物质量浓度按式(D.4)计算:

$$\rho_i = m_i / V \quad \dots\dots\dots (D.4)$$

式中:

ρ_i ——醛酮类化合物单体和总醛酮化合物质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

m_i ——醛酮类化合物单体和总醛酮化合物质量,单位为微克(μg);

V ——空气采样体积,单位为升(L)。

附录 E

(规范性附录)

二硫化碳的采集分析方法

E.1 方法原理

用含活性炭的吸附管采集环境测试舱空气中的二硫化碳(CS_2),然后用热解吸仪解吸,用气相色谱仪或气相色谱-质谱联用仪分析,保留时间定性,峰面积定量。

E.2 仪器设备

E.2.1 活性炭吸附管:用与热解吸匹配的不锈钢管,装入 200 mg 活性炭,两端用少量玻璃棉固定,装好后的管用纯氮气于 300 °C~350 °C 温度条件下吹扫 1 h,然后套上管帽封紧管的两端,干燥器中可保存 5 d。也可采用市售的吸附管。

E.2.2 恒流大气采样器:流量范围 0.1 L/min~0.5 L/min,精度 $\pm 5\%$ 。

E.2.3 气相色谱仪:配备火焰光度检测器(394 nm 硫滤光片)、质谱检测器或其他合适的检测器。

E.3 采样和吸附管保存

在采样地点打开活性炭吸附管,使其与环境测试舱采样口直接相连,以 0.2 L/min~0.5 L/min 的流速,抽取 1 L~10 L 舱内空气。采样后,将管的两端套上塑料帽,记录采样时的温度和大气压力,尽快分析。

E.4 步骤

E.4.1 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) 样品解吸条件:

- 1) 解吸温度:300 °C;
- 2) 解吸时间:10 min;
- 3) 解吸气流量:30 mL/min~50 mL/min;
- 4) 冷阱制冷温度:2 °C;
- 5) 冷阱加热温度:280 °C。

b) 色谱分析条件:

- 1) 色谱柱:DB-5,60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm 毛细管柱或其他等效色谱柱;
- 2) 升温程序:初始温度 50 °C 保持 5 min,以 25 °C/min 的速率升至 250 °C,保持 10 min;
- 3) 进样口温度:250 °C;
- 4) 其他仪器条件根据使用的检测器的不同自行确认。

E.4.2 标准曲线的绘制

E.4.2.1 总则

标准曲线的绘制分为气体外标法和液体外标法。

E.4.2.2 气体外标法

用泵准确抽取浓度约 10 mg/m^3 的标准气体 100 mL、200 mL、400 mL、1 000 mL、2 000 mL 通过吸附管,为标准系列。

E.4.2.3 液体外标法

用注射装置分别取 $1 \mu\text{L} \sim 10 \mu\text{L}$,含液体组分约 $2\,000 \text{ mg/L}$ 的标准溶液注入活性炭吸附管,同时用 100 mL/min 的惰性气体通过活性炭吸附管,5 min 后取下吸附管密封,至少配制 4 个不同含量作为标准系列。

二硫化碳标准溶液配制的参考步骤:在 25 mL 容量瓶中加入无水乙醇(或甲醇)约 15 mL,盖塞称重(精确至 0.1 mg),然后加入二硫化碳(色谱纯)约 50 mg(精确至 0.1 mg)。用无水乙醇(或甲醇)稀释至标线,计算其中二硫化碳的准确浓度。

E.4.3 分析步骤

按上述条件设置热脱附装置和色谱工作参数,系统稳定后,依次放入标准系列吸附管、采运空白吸附管和样品吸附管进行测试。

E.5 结果的计算

E.5.1 线性校准方程

根据标准系列吸附管中二硫化碳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式(E.1),其线性相关系数应大于 0.995。

$$A = K \times m + b \quad \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

A ——标准系列吸附管中二硫化碳的色谱峰面积;

K ——线性校准方程的斜率;

m ——标准系列吸附管中二硫化碳的质量,单位为微克(μg);

b ——线性校准方程的截距。

E.5.2 二硫化碳的质量

吸附管中二硫化碳的质量按式(E.2)计算:

$$m' = (A - b) / K \quad \dots\dots\dots (E.2)$$

式中:

m' ——吸附管中二硫化碳的质量,单位为微克(μg);

A ——吸附管中二硫化碳的色谱峰面积;

b ——二硫化碳线性校准方程的截距;

K ——二硫化碳线性校准方程的斜率。

E.5.3 二硫化碳的质量浓度

二硫化碳的质量浓度按式(E.3)计算：

$$\rho_i = m' / V \quad \dots\dots\dots (E.3)$$

式中：

ρ_i ——二硫化碳的质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

m' ——吸附管中二硫化碳的质量,单位为微克(μg)；

V ——空气采样体积,单位为升(L)。



附录 F

(规范性附录)

挥发性有机化合物(VOC)和总挥发性有机化合物(TVOC)的采集分析方法

F.1 方法原理

用 Tenax GC 或 Tenax TA 吸附管主动采集一定体积的环境测试舱内空气,使吸附管中的吸附剂捕集环境测试舱内空气中挥发性有机化合物组分,被捕集的挥发性有机化合物经热脱附解吸,再以气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定。

F.2 试剂和材料

F.2.1 标准物质:苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、乙苯、乙酸丁酯、十一烷以及其他目标物质。

F.2.2 试剂:甲醇或其他合适的溶剂,色谱纯。

F.3 仪器设备

F.3.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

F.3.2 热脱附仪,与气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)配合使用,具有分流进样功能。

F.3.3 恒流大气采样仪,流量范围 0.1 L/min~0.5 L/min,精度±5%。

F.3.4 填充 Tenax GC 或 Tenax TA 的吸附管,使用前用惰性气体(如:氮气)高温净化。

F.3.5 分析天平,精确到 0.1 mg。

F.4 步骤

F.4.1 标准工作曲线的配制

F.4.1.1 标准储备溶液的配制

移取少量甲醇于 100 mL 容量瓶中,减量法分别称取 0.2 g(精确至 0.1 mg)标准物质(F.2.1)于容量瓶中,用甲醇稀释至刻度。

F.4.1.2 标准工作溶液的配制

移取适量上述标准储备溶液(F.4.1.1)于 100 mL 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 $\mu\text{g/mL}$ 、500 $\mu\text{g/mL}$ 、200 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 和 50 $\mu\text{g/mL}$ 。

F.4.1.3 标准系列吸附管的制备

将净化好的吸附管用软管与载气管路相连,调节载气流速为 100 mL/min,吸取 1 μL 标准工作溶液(F.4.1.2),由连接管微孔处缓慢注入到吸附管中,载气吹扫 5 min~6 min 后停止,立即取下吸附管套上管帽。

F.4.2 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) 热脱附仪工作条件:
 - 1) 脱附温度:250 °C~280 °C;
 - 2) 脱附时间:5 min~15 min;
 - 3) 气体流量:30 mL/min~50 mL/min;
 - 4) 冷阱温度:-30 °C~-10 °C;
 - 5) 冷阱加热速率:40 °C/min;
 - 6) 冷阱脱附温度:280 °C~300 °C;
 - 7) 冷阱脱附时间:5 min~10 min;
 - 8) 传输线温度:220 °C~250 °C。
- b) 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析条件:
 - 1) 色谱柱:极性指数小于 10 的毛细管色谱柱,60 m×0.25 mm×0.25 μm;
 - 2) 升温程序:40 °C 保持 1 min,然后以 5 °C/min 的速度升温到 100 °C,再以 10 °C/min 的速度升温到 250 °C,保持 10 min;
 - 3) 载气:氦气,纯度大于 99.999%;
 - 4) 扫描方式:全扫描;
 - 5) 电离能量:70 eV;
 - 6) 离子化温度:250 °C。

F.4.3 分析步骤

按上述条件设置热脱附装置和色谱工作参数,系统稳定后,依次放入标准系列吸附管、采运空白吸附管和样品吸附管进行测试,对色谱峰逐一识别,根据质谱图和保留时间定性定量。

F.5 结果的计算

F.5.1 线性校准方程

根据标准系列吸附管中有机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式(F.1),其线性相关系数应大于 0.995。

$$A = K \times m + b \quad \dots\dots\dots(F.1)$$

式中:

- A ——标准系列吸附管中目标物的色谱峰面积;
- K ——线性校准方程的斜率;
- m ——标准系列吸附管中目标物的质量,单位为微克(μg);
- b ——线性校准方程的截距。

F.5.2 单一挥发性有机化合物(VOC)的质量

吸附管中单一挥发性有机化合物(VOC)的质量按式(F.2)计算:

$$m = (A - b) / K \quad \dots\dots\dots(F.2)$$

式中:

- m ——吸附管中单一挥发性有机化合物(VOC)的质量,单位为微克(μg);

A —— 吸附管中单一挥发性有机化合物(VOC)的色谱峰面积;

b —— 单一挥发性有机化合物(VOC)线性校准方程的截距;

K —— 单一挥发性有机化合物(VOC)线性校准方程的斜率。

F.5.3 总挥发性有机化合物(TVOC)的质量

除苯、甲苯、对(间)二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、乙苯、乙酸丁酯、十一烷外,其他物质以甲苯的线性校准方程计算,然后按式(F.3)计算总挥发性有机化合物(TVOC)质量:

$$m_t = \sum m_i \quad \dots\dots\dots (F.3)$$

式中:

m_t —— 吸附管中总挥发性有机化合物(TVOC)的质量,单位为微克(μg);

m_i —— 吸附管中单一挥发性有机化合物(VOC)的质量,单位为微克(μg)。

F.5.4 单一挥发性有机化合物(VOC)或总挥发性有机化合物(TVOC)的质量浓度

单一挥发性有机化合物(VOC)或总挥发性有机化合物(TVOC)的质量浓度按式(F.4)计算:

$$\rho_i = m_i / V \quad \dots\dots\dots (F.4)$$

式中:

ρ_i —— 挥发性有机化合物(VOC)或总挥发性有机化合物(TVOC)的质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

m_i —— 吸附管中单一挥发性有机化合物(VOC)或总挥发性有机化合物(TVOC)的质量,单位为微克(μg);

V —— 空气采样体积,单位为升(L)。

参 考 文 献

- [1] GB 18587—2001 室内装饰装修材料 地毯、地毯衬垫及地毯胶粘剂有害物质释放限量
 - [2] GB/T 18801—2015 空气净化器
 - [3] GB/T 18883—2002 室内空气质量标准
 - [4] GB/T 29899—2013 人造板及其制品中挥发性有机化合物释放量试验方法 小型释放舱法
 - [5] GB 36246—2018 中小学合成材料面层运动场地
 - [6] GB 50325—2010 民用建筑工程室内环境污染控制规范
 - [7] T/SHHJ 000003—2018 学校运动场地合成材料面层有害物质限量
 - [8] ISO 16000-3:2011 Indoor air—Part 3;Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air—Active sampling method
 - [9] ISO 16000-6:2011 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
 - [10] ISO 16000-9:2006 Indoor air—Part 9;Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing—Emission test chamber method
 - [11] ISO 16000-11:2006 Indoor air—Part 11;Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing—Sampling, storage of samples and preparation of test specimens
 - [12] ASTM D5116:2017 Standard guide for small-scale environmental chamber determinations of organic emissions from indoor materials/products
 - [13] ASTM D7339:2018 Standard test method for determination of volatile organic compounds emitted from carpet using a specific sorbent tube and thermal desorption/gas chromatography
-