

汽车内饰用纺织品挥发性有机物和醛酮类 物质的测定 袋子法

**Determination of volatile organic compounds and carbonyl compounds of
textiles for automotive interior-bag method**

2018-03-26 发布

2018-04-01 实施

中国产业用纺织品行业协会 发布
中国产业用纺织品行业协会标准化技术委员会

前 言

本标准由中国产业用纺织品行业协会提出。

本标准由中国产业用纺织品行业协会标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：广州纤维产品检测研究院、怡星（无锡）汽车内饰件有限公司。

本标准主要起草人：刘霞、刘莲、朱锐钿、庄跃进、王宝荣。

本标准为首次发布。

汽车内饰用纺织品挥发性有机物和醛酮类物质的测定 袋子法

1 范围

本标准规定了汽车内饰用纺织品的挥发性有机物（苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、总挥发性有机物）和醛酮类物质（甲醛、乙醛、丙烯醛），采用袋子法进行测定的检测方法。

本标准适用于汽车内饰用纺织品及其制品，其他材料可参照采用。

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

HJ/T 400-2007 车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

总挥发性有机物 total volatile organic compounds (TVOC)

利用挥发性有机物（VOC）吸附剂采集，并用极性指数小于10的气相色谱柱分离，保留时间在正己烷到正十六烷之间的具有挥发性的有机化合物。

4 原理

待测试样密封于聚氟乙烯（PVF）采样袋，充以定量体积氮气，采样袋在规定温度下加热，一定时间后待测样品中VOC组分挥发于采集袋中，用采样管连接采样袋，通过采样泵以恒定流速采集袋中的气体，使气体中的挥发性有机物组分吸附于挥发性有机物采样管，利用热解析脱附系统在高温下脱附直接送入气-质联用仪，用外标法对其进行定量分析；气体中的醛酮类挥发物与DNPH管中的2,4-二硝基苯肼反应，衍生产物用乙腈溶剂洗脱后，进入高效液相色谱分析，采用外标法定量检测。

5 主要设备及材料

- 5.1 热脱附-气相色谱质谱联用仪（TDS/GC/MS）、挥发性有机物采样管：符合HJ/T 400-2007附录B要求。
- 5.2 具有二极管阵列检测器的高效液相色谱仪（HPLC-DAD）、DNPH采样管：符合HJ/T 400-2007附录C要求。
- 5.3 恒温环境舱：控温范围为室温~90℃，控制精度±2℃。
- 5.4 无油真空泵：抽气速度>10 L/min，极限压力小于0.1 MPa。
- 5.5 恒流空气采样泵：采样速率范围（100~2000）mL/min，控制误差在±5%。
- 5.6 气体流量校准计：校准范围（100~2000）mL/min，精确度±0.5%。

- 5.7 气体流量计：能即时读取瞬时流量和累积流量，累积流量精确到0.1 L以下。
- 5.8 挥发性有机物采样管老化炉：老化温度 $\geq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.9 标准管制备系统（TSPS）。
- 5.10 采样袋：10 L（或根据有关各方的协议选用其他容积），聚氟乙烯（PVF）材质，带至少2个聚四氟乙烯（PTFE）阀门接头。
- 5.11 连接导气管：聚四氟乙烯（PTFE）材质。
- 5.12 微量进样器：10 μL 。
- 5.13 棕色容量瓶：10 mL，50 mL。
- 5.14 分析天平：精确到0.1 mg。
- 5.15 移液枪：1000 μL 、200 μL 、100 μL 、20 μL 。
- 5.16 电热恒温鼓风干燥箱。
- 5.17 高纯氮气（ N_2 ）：99.999%。
- 5.18 滤膜：0.45 μm 有机滤膜：符合HJ/T 400-2007附录B要求。

6 试样准备

- 6.1 样品试验前应用铝箔包装，与样品直接接触时均应戴聚乙烯手套进行处理。
- 6.2 试验前样品预处理：在 $(23\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度 $(50\pm 5)\%$ 标准环境下放置 $(24\pm 1)\text{ h}$ 。
- 6.3 测试试样尺寸：面积 8000 mm^2 （ $80\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ ），或根据委托方的要求进行取样。

7 试剂和标准溶液

除非另有说明，所用试剂均为色谱纯，所用水符合GB/T 6682规定的三级水。

7.1 有机溶剂

乙腈、甲醇。

7.2 醛酮类标准溶液

7.2.1 标准物质清单见表 1。

表 1

序号	名称	英文名	CAS NO.
1	甲醛-2,4-二硝基苯腙	Formaldehyde,(2,4-dinitrophenyl)hydrazone	1081-15-8
2	乙醛-2,4-二硝基苯腙	Acetaldehyde,(2,4-dinitrophenyl)hydrazone	1019-57-4
3	丙烯醛-2,4-二硝基苯腙	2-Propenal,(2,4-dinitrophenyl)hydrazone	888-54-0

7.2.2 标准储备液的配制（500 mg/L）

准确称取约 25 mg（精确至 0.1 mg）的上述标准物质于 50 mL 的棕色容量瓶中，用乙腈（7.1）定容。该标准储备液在 $(0\sim 4)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中密闭保存，有效期为 2 周。

7.2.3 标准工作液的配制

从标准储备液（7.2.2）中移取适当体积的溶液，配制一系列合适浓度的标准工作液分别经高效液相色谱仪测定并绘制标准工作曲线，可根据样品实际情况对标准工作曲线浓度范围进行调整。应现配

现用。

7.3 挥发性有机物标准溶液

7.3.1 标准物质清单见表 2。

表 2

序号	名称	英文名	CAS NO.
1	苯	Benzene	71-43-2
2	甲苯	Toluene	108-88-3
3	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4
4	邻-二甲苯	o-Xylene	95-47-6
5	间-二甲苯	m-Xylene	108-38-3
6	对-二甲苯	p-Xylene	106-42-3
7	苯乙烯	Styrene	100-42-5
8	正己烷	n-Hexane	110-54-3
9	正十六烷	Hexadecane	544-76-3

7.3.2 标准储备液的配制

用甲醇将苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯、苯乙烯标准物质配制成浓度约为 10000 mg/L 的储备液。该储备液在 $(4\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 条件下避光保存，有效期 3 个月。

7.3.3 标准中间工作液的配制 (1000 mg/L)。

准确移取 1000 μL 混合标准储备液至 10 mL 的容量瓶，用甲醇 (7.1) 稀释定容到刻度，摇匀即得 1000 mg/L 的挥发性有机物标准中间工作液。该工作液在 $(4\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 条件下避光保存，有效期 3 个月。

7.3.4 标准工作液的配制

用甲醇配制一系列合适浓度的标准工作液分别经气相色谱质谱联用仪测定并绘制标准工作曲线，确保检测值落在标准工作曲线范围内，可根据样品实际情况对标准工作曲线浓度范围进行调整。应现配现用。

7.4 挥发性有机物标准管的配制

调节标准管制备系统 (TSPS) 流量为 100 mL/min，用 10 μL 微量注射器分别移取 1 μL 上表列出的标准曲线溶液，通过 TSPS 装置制备挥发性有机物标准管(采集时间 5 min)。

7.5 正己烷和正十六烷混标溶液的配制 (1000 mg/L)

用分析天平分别精确称取 (0.01 ± 0.001) g 的正己烷和正十六烷标准物质到 10 mL 容量瓶中，用甲醇(7.1)稀释定容到刻度。用 10 μL 的微量进样针移取 1 μL 该溶液，通过 TSPS 装置，气体流速 100 mL/min，采集 5 min，得到含量为 1000 ng 的标准管，用于计算 TVOC 时确定保留时间。该溶液于 $(4\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 条件下可保存一年。

8 试验步骤

8.1 采样前准备

8.1.1 连接导气管的老化

在 85°C 条件下处理约 50 h。

8.1.2 采样前处理

检漏：用恒流空气采样泵抽采样袋中空气至袋瘪，密封放置 10 min 后，观察袋是否瘪，若不瘪，说明袋子漏气，应重新选择采样袋进行检漏，直到确认采样袋不漏气再进行下一步操作。

处理：向采样袋中充入 4 L 左右的 N_2 并密封，在 $(80\pm 2)^\circ C$ 环境下放置 3 h 后，用真空泵迅速将袋内的 N_2 抽出，反复冲洗 5 次。

8.1.3 挥发性有机物采样管的处理

新的挥发性有机物采样管在使用前需在老化炉中经过高温老化，条件如下：温度 $300^\circ C$ ，时间 18 h， N_2 流速 100 mL/min；使用过的挥发性有机物采样管在使用前也需在老化炉中高温老化：温度 $300^\circ C$ 、时间 30 分钟、 N_2 流速 100 mL/min。

老化后，采样管应封好口，记录老化时间，用铝箔纸包好，置于室温环境下保存，备用。保存时间为 1 个月。

8.2 采样

8.2.1 待测样品的封装

取经过处理的采样袋，将待测试样装入袋中，用密封条密封袋口，封有样品的采样袋中填充 3 L 的 N_2 后，用泵将气体抽空（注意调整流速，防止操作过程中样品凸出物刺破采样袋），反复冲洗 3 次，然后在 $(25\pm 2)^\circ C$ 的环境温度下充入 4 L 的 N_2 。另取一空白采样袋，不放样品，执行以上步骤。

8.2.2 加热样品

将两个采样袋置于 $(65\pm 2)^\circ C$ 恒温环境舱中，保持 2 h，同时在每个采样袋上将两条导气管一端连接采样袋接口阀，一端连接到环境舱外并封口。

注：或根据委托方的要求确定加热的温度和时间。

8.2.3 采样

当样品按要求放置时间接近结束时，用气体流量校准计按照采样条件中的要求对采样管进行流速校正。

加热完成后，打开一端连接到环境舱外的导气管的封口、并连接到采样泵，预抽掉 100 mL 的气体，关闭袋阀门。再把挥发性有机物采样管和 DNPH 管与采样袋的两条导气管分别连接，注意采样管的安装方向要符合采样管要求的采气方向。

保持采样袋处于 $(65\pm 2)^\circ C$ 恒温，开始采样，挥发性有机物采样管的采集流量为 $(100\sim 200)$ mL/min，采集体积 1 L，DNPH 管的采集流量为 $(400\sim 500)$ mL/min，采集体积 2 L。采样完毕后，关闭阀门。取下采样管并迅速将管两端密封。

8.3 上机检测

挥发性有机物采样管应用自带的塑料套封好，DNPH 管用自身带的密封帽封好，写上编号，用铝箔纸包好，尽快送入仪器分析。挥发性有机物采样管用 TDS/GC/MS 分析；DNPH 管用乙腈将目标物洗脱后，用 $0.45\ \mu m$ 的滤膜过滤，定容至 10 mL，用 HPLC-DAD 分析。程序及参数分别参照 HJ/T 400-2007 附录 B、附录 C 执行。若无法立即分析，置于冰箱 $(4\pm 2)^\circ C$ 保存，保管期限最多为 7 天。

9 结果计算和表示

采用校准曲线外标法进行定量。

9.1 试样中醛酮类物质的计算

本方法测定结果以各种醛酮的检测结果分别表示，计算方法如下：

$$X_I = \frac{(C_i - C_{\text{空}}) \times V_{\text{溶}} \times f}{1000 \times V_{\text{气}}} \times 1000$$

式中:

X_I ——试样单个目标物的浓度, mg/m^3 , 结果修约到小数点后 2 位;

C_i ——样品溶液中脞含量, mg/L ;

$C_{\text{空}}$ ——空白试验中溶液脞含量, mg/L ;

$V_{\text{溶}}$ ——定容体积, 此处为 10mL;

f ——质量换算因子, 即脞与对应的甲醛、乙醛、丙烯醛质量的比值;

$V_{\text{气}}$ ——抽取至采样管中的气体体积, L;

9.2 试样中单个有机挥发化合物的计算

$$C_x = \frac{m_x - m_b}{V} \times 1000$$

式中:

C_x ——试样单个目标有机挥发物的浓度, mg/m^3 , 结果修约到小数点后 2 位;

m_x ——采样管采集到的单个有机挥发物的质量, mg ;

m_b ——空白管中总挥发性有机物的质量, mg ;

V ——采样体积, L;

9.3 试样中 TVOC 的计算

以最小面积拒绝值为 0.01 μg 甲苯的面积为基础, 对保留时间在正己烷和正十六烷之间的所有化合物进行分析积分, 得到总峰面积, 然后用甲苯 (TIC) 的线性方程进行计算。试样 TVOC 浓度计算见下式:

$$C_T = \frac{m_T - m_B}{V} \times 1000$$

式中:

C_T ——试样 TVOC 浓度, mg/m^3 , 结果修约到小数点后 2 位;

m_T ——采样管采集到的总挥发性有机物的质量, mg ;

m_B ——空白管中总挥发性有机物的质量, mg ;

V ——采样体积, L;

10 测定低限

本方法的测定低限: 甲醛、乙醛、丙烯醛、有机挥发物及总量的检出限均为 0.01 mg/m^3 。

11 试验报告

试验报告应包括至少以下内容:

- 本标准的编号;
- 试样名称、编号;
- 所用大气条件;
- 试样尺寸;

T/CNITA 16001-2018

- e) 加热温度、时间；
 - f) 采样流速、采样时间、采样体积；
 - g) 测试结果；
 - h) 试验日期；
 - i) 试验的异常情况以及任何偏离本标准的细节。
-