



中华人民共和国国家标准

GB/T 32367—2015

胶鞋 整鞋挥发性有机物(VOC) 含量的测定

Rubber shoes—Determination of the emission of volatile organic compounds
from whole shoe

2015-12-31 发布

2017-01-01 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

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 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。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会胶鞋分技术委员会(SAC/TC 35/SC 9)归口。

本标准主要起草单位：中华人民共和国莆田出入境检验检疫局、中华人民共和国昆山出入境检验检疫局、南安市官桥美人桥鞋厂、上海回力鞋业有限公司、厦门中迅德检测技术有限公司、上海市质量监督检验技术研究院。

本标准主要起草人：童玉贵、黄萍、姚文斌、方光伟、马庆华、蔡志杰、张亚红、左鹏飞、费国平、吕培其、陈志强、林中、何建仁、程群、林碧芬。

胶鞋 整鞋挥发性有机物(VOC) 含量的测定

警告 1——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家的有关法律法规的规定。

警告 2——本标准的某些步骤中使用或生成的物质和废料可能对当地的环境有所损害。应制定适当的安全操作和使用后安全处理的有关文件。

1 范围

本标准规定了采用气相色谱-质谱法测定胶鞋整鞋挥发性有机物(VOC)向小型释放舱的释放量的方法。

本标准适用于胶鞋整鞋挥发性有机物(VOC)释放量的测定。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

目标挥发性有机物 target volatile organic compounds

待测整鞋样品释放出的挥发性有机物中被选择作为目标分析物的一些特定成分的挥发性有机物,包括 2-丁酮、环己酮、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、苯乙烯、苯乙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、2-苯基-2-丙醇 12 种化合物。

2.2

其他挥发性有机物 other volatile organic compounds except targets

待测整鞋样品释放出的挥发性有机物中除目标挥发性有机物外的挥发性有机物的总称。

2.3

整鞋 VOC 挥发装置 small emission test chamber for whole shoe

适合鞋类产品尺寸大小的、操作参数可调的用于测试整鞋 VOC 的小型密闭试验舱。

3 原理

胶鞋整鞋在规定的实验条件下释放出挥发性有机物(VOC),用 Tenax TA 填料吸附管采集一定体积的含 VOC 成分的混合气体,混合气体中的 VOC 成分被捕集于吸附管中,收集到的 VOC 成分通过热脱附仪解吸后进入气相色谱-质谱联用仪进行定性和定量测定。

4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为标准品或色谱纯试剂。

4.1 甲醇,色谱纯,不得含有干扰测试的杂质。

4.2 2-丁酮。

4.3 环己酮。

4.4 苯。

4.5 甲苯。

4.6 邻二甲苯。

4.7 间二甲苯。

4.8 对二甲苯。

4.9 乙苯。

4.10 苯乙烯。

4.11 苯乙酮。

4.12 *N,N*-二甲基甲酰胺。

4.13 2-苯基-2-丙醇。

4.14 单标标准储备液(1 g/L):分别准确称取适量的 2-丁酮、环己酮、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、苯乙烯、苯乙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、2-苯基-2-丙醇标准品于棕色容量瓶中,用甲醇(4.1)稀释配制成浓度为 1 g/L 的单标标准储备溶液。

4.15 混合标准溶液(200 mg/L):吸取适量体积的各目标成分的单标标准储备液(4.14)于棕色容量瓶中,用甲醇稀释配成各目标成分浓度均为 200 mg/L 的混合标准溶液。

4.16 混合标准工作溶液:使用时根据样品中目标成分的浓度高低,吸取适量的混合标准溶液(4.15),用甲醇稀释至适合的浓度系列,作为混合标准工作溶液。

4.17 Tenax TA 填料吸附管:规格通常为 $\phi 6 \times 89$ mm,内装 200 mg Tenax TA 吸附剂的不锈钢或玻璃管,使用前采用惰性气体(如氮气或氦气)高温净化,最高净化温度不得高于 320 °C,以防止吸附剂分解,使用前应检查其无干扰色谱峰存在。

4.18 氦气或氮气,纯度大于 99.999%。

5 仪器和装置

5.1 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击电离源(EI)。

5.2 热脱附仪:能对采样吸附管进行一级或二级热脱附,并能将脱附后的气体载入气相色谱-质谱仪。其脱附温度、时间、载气流速可调。本标准所用为一级热脱附仪。

5.3 整鞋 VOC 挥发装置:

- a) 试验舱要求:舱内有效容积为 25 L~35 L,并能放置整鞋样品的容器,舱体为圆筒型,以减少死角,提高测试结果稳定性;圆筒为横水平放置,鼓风机叶片位于筒底(后)部,舱门位于筒前部,整鞋样品迎着鼓风的方向置于舱内。
- b) 试验舱温度:可控温为 (35 ± 1) °C,舱内具备空气循环装置,以便舱内气体快速混合,温度均匀。
- c) 试验舱背景浓度要求:试验舱产生的总背景浓度为单组分 VOC $\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$,VOC 总和 $\leq 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$;舱内壁经惰性化喷涂处理、光滑、不吸附 VOC,试验前可以用高温负压清洁或水洗进行清洁。
- d) 进舱气吸附过滤清洁模块:挥发装置须具备此模块,以保证在气体采样等过程中补充进入试验舱的气体的 VOC 浓度小于背景浓度要求。
- e) 试验舱泄漏率:过压 1 000 Pa 条件下其每分钟的气体泄漏量小于舱容积的 0.5%。

5.4 恒流气体采样器:流量范围为 0 mL/min~500 mL/min,精度 $\pm 5\%$ 。

5.5 分析天平,精确至 0.1 mg。

5.6 微量进样针:1 μL 。

6 分析步骤

6.1 整鞋样品 VOC 挥发释放及采样

6.1.1 整鞋 VOC 挥发装置采样条件

- a) 温度: $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- b) 平衡时间: 24 h;
- c) 气体采样流量: $50\text{ mL/min} \sim 60\text{ mL/min}$, 使用时用气体流量计校准采样系统在采样前和采样后的流量, 流量误差应小于 5%;
- d) 样品气体采样量: 建议 $500\text{ mL} \sim 600\text{ mL}$, 最大不超过 3 L;
- e) 采样个数: 并列, 共两个样品。

6.1.2 整鞋样品 VOC 挥发释放与采样

6.1.2.1 待挥发装置达到 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件后, 将待测的胶鞋整鞋样品(一双或者一只)脱去包装填充物, 放入试验舱中, 关闭舱门, 释放平衡(24 ± 0.5)h。将恒流气体采样器与 Tenax TA 吸附管连接, 吸附管进样端与试验舱采样口连接, 按 6.1.1 采样条件采集采样口出口气体, 采样时间 10 min。采集完成后吸附管的两端立即戴上管套密封, 置于进样盘中待分析。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, 同采集过程操作暴露相同的时间间隔, 再上紧两端管套, 当做空白采集管。首次采样时应串联一支吸附管以确认是否被穿透。

6.1.2.2 挥发装置采样前, 首先要经过背景测试, 背景浓度应满足要求。

6.1.2.3 空白采集管浓度必须足够低, 不含有目标物。

6.1.2.4 采样流量、采样时间可根据测试样品所释放的 VOC 浓度确定, 采样总体积最大不应超过 3 L。

6.1.3 标准样品吸附管的制备

室温状态下, 用 $1\text{ }\mu\text{L}$ 微量进样针吸取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 混合标准工作溶液(4.16), 小心注入吸附管的吸附剂表面, 调节高纯氮气流量为 50 mL/min 吹入吸附管, 吹扫 10 min 后取下, 两端立即戴上管套密封, 置于进样盘中待分析。

6.2 仪器操作条件

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。

6.2.1 热脱附仪分析条件

- a) 采样管初始温度: $35\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- b) 采样管升温前干吹流速及时间: 50 mL/min , 0.5 min;
- c) 采样管升温速率: $500\text{ }^{\circ}\text{C/min}$;
- d) 采样管热脱附温度: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- e) 采样管热脱附时间: 2 min;
- f) 脱附气体流量: 50 mL/min ;
- g) 阀箱温度: $180\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- h) 传输线温度: $180\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- i) 载气: 高纯氮气。

6.2.2 气相色谱-质谱仪分析条件

- a) 毛细管色谱柱:DB-WAX 或相当者,柱长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm ;
- b) 色谱柱温度:40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) $\xrightarrow{25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}\text{C}$ (8 min);
- c) 进样口温度:220 $^{\circ}\text{C}$;
- d) 色谱-质谱接口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 质量扫描范围和方式:扫描范围为 29 amu~350 amu,扫描方式为全扫描(SCAN)和选择离子模式(SIM);
- f) 载气:高纯氦气;
- g) 柱流速(恒流模式):1 mL/min;
- h) 离子化电压:70 eV;
- i) 离子源(EI)温度:230 $^{\circ}\text{C}$;
- j) 四级杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;
- k) 分流比:20 : 1。

6.3 测定

6.3.1 标准工作曲线绘制

按 6.2.1 和 6.2.2 条件设置热脱附仪和气相色谱-质谱联用仪工作参数,确认系统无干扰后,将标准样品吸附管系列装入热脱附仪进行测试。以目标挥发性有机物的质量(ng)为横坐标,以定量离子的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。

6.3.2 样品吸附管测定

同 6.3.1 把样品吸附管装入热脱附仪进行测试。应对色谱峰逐一识别,12 种目标挥发性有机物典型色谱图参见附录 A,根据保留时间定性,峰面积定量。同法对空白采集管进行空白测试。

7 结果计算

7.1 整鞋样品中目标挥发性有机物释放量的计算

整鞋样品中各目标挥发性有机物(2-丁酮、环己酮、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、苯乙烯、苯乙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、2-苯基-2-丙醇)的释放量 C_i 按式(1)计算:

$$C_i = \frac{(M_i - M_{ib}) \times V}{V_a \times 1\ 000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- C_i ——样品(一双或一只)中各目标挥发性有机物的释放量,单位为微克每双或微克每只($\mu\text{g}/\text{双}$, 或 $\mu\text{g}/\text{只}$);
- M_i ——从标准工作曲线计算得到的样品吸附管中各目标挥发性有机物的解析量,单位为纳克(ng);
- M_{ib} ——从标准工作曲线计算得到的空白采集管中各目标挥发性有机物的解析量,单位为纳克(ng);
- V ——试验舱的有效体积,单位为升(L);
- V_a ——采样体积,单位为升(L)。

7.2 整鞋样品中其他挥发性有机物释放量的计算

样品吸附管中各种其他挥发性有机物的解析量 M_k 按甲苯的标准工作曲线进行计算；整鞋样品中各种其他挥发性有机物的释放量 C_k 按式(2)计算：

$$C_k = \frac{(M_k - M_{kb}) \times V}{V_a \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

C_k ——样品(一双或一只)中各种其他挥发性有机物的释放量,单位为微克每双或微克每只($\mu\text{g}/\text{双}$,或 $\mu\text{g}/\text{只}$)；

M_k ——按甲苯的标准工作曲线计算得到的样品吸附管中各种其他挥发性有机物的解析量,单位为纳克(ng)；

M_{kb} ——按甲苯的标准工作曲线计算得到的空白采集管中各种其他挥发性有机物的解析量,单位为纳克(ng)；

V ——试验舱的有效体积,单位为升(L)；

V_a ——采样体积,单位为升(L)。

7.3 整鞋样品挥发性有机物释放量总和的计算

整鞋样品挥发性有机物释放量总和按式(3)计算：

$$C_T = \sum C_i + \sum C_k \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

C_T ——样品(一双或一只)中挥发性有机物的释放量总和,单位为微克每双或微克每只($\mu\text{g}/\text{双}$,或 $\mu\text{g}/\text{只}$)；

C_i ——样品(一双或一只)中各目标挥发性有机物的释放量,单位为微克每双或微克每只($\mu\text{g}/\text{双}$,或 $\mu\text{g}/\text{只}$)；

C_k ——样品(一双或一只)中各种其他挥发性有机物的释放量,单位为微克每双或微克每只($\mu\text{g}/\text{双}$,或 $\mu\text{g}/\text{只}$)。

7.4 结果表示

单组分挥发性有机物释放量的计算结果保留到小数点后一位。挥发性有机物释放量总和的计算结果小于 $100(\mu\text{g}/\text{双}$ 或 $\mu\text{g}/\text{只})$ 时,保留到小数点后一位；大于等于 $100(\mu\text{g}/\text{双}$ 或 $\mu\text{g}/\text{只})$ 时,保留到个位。

8 测定低限和精密度

8.1 测定低限

每双(或每只)整鞋样品采样体积为 500 mL 时,各目标挥发性有机物的测定低限为 $0.3\ \mu\text{g}$ 。

8.2 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次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 15% 。

9 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 本标准的编号和名称；
- b) 测试样品的详细说明(必须说明样品是一双还是一只)；
- c) 试验温度(35 °C)与试样中挥发性有机物的释放量($\mu\text{g}/\text{双}$,或 $\mu\text{g}/\text{只}$)；
- d) 与规定的分析步骤的差异；
- e) 在试验中观察到的异常现象；
- f) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)

12 种目标挥发性有机物典型色谱图

12 种目标挥发性有机物的总离子流色谱图见图 A.1, 12 种目标化合物特征目标检测离子见表 A.1。

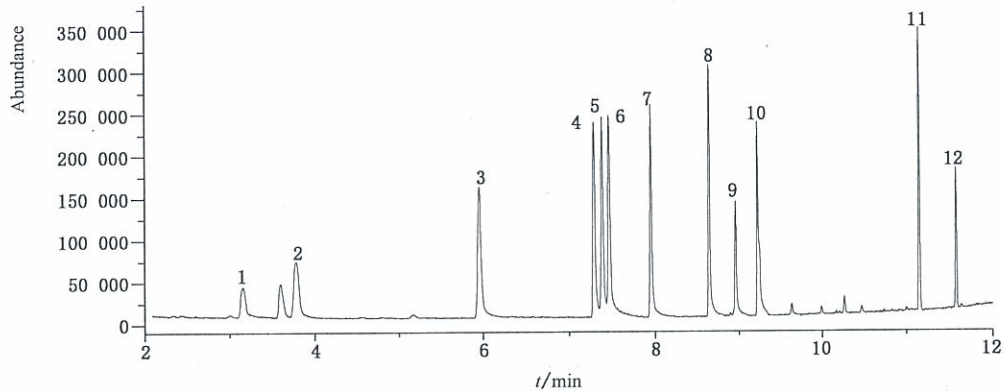


图 A.1 12 种目标挥发性有机物的总离子流色谱图

表 A.1 12 种目标化合物特征目标检测离子

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 min	特征离子	定量离子
1	2-丁酮	2-butanone	78-93-3	3.162	43, 72, 57	43
2	苯	benzene	71-43-2	3.780	78, 51, 39	78
3	甲苯	toluene	108-88-3	5.960	91, 92, 65	91
4	乙苯	ethylbenzene	100-41-4	7.292	91, 106, 51	91
5	对二甲苯	<i>p</i> -xylene	106-42-3	7.385	91, 106, 105	91
6	间二甲苯	<i>m</i> -xylene	108-38-3	7.466	91, 106, 105	91
7	邻二甲苯	<i>o</i> -xylene	95-47-6	7.955	91, 106, 105	91
8	苯乙烯	styrene	100-42-5	8.645	104, 78, 51	104
9	环己酮	cyclohexanone	108-94-1	8.965	55, 42, 98	55
10	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	<i>N,N</i> -dimethylformamide	68-12-2	9.252	73, 44, 42	73
11	苯乙酮	acetophenone	98-86-2	11.162	105, 77, 51	105
12	2-苯基-2-丙醇	2-phenyl-2-propanol	617-94-7	11.591	121, 43, 77	121

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
胶鞋 整鞋挥发性有机物(VOC)
含量的测定

GB/T 32367—2015

*

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(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

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 0.75 字数 16 千字
2016年2月第一版 2016年2月第一次印刷

*

书号: 155066·1-52330 定价 16.00 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 32367—2015