



中华人民共和国国家标准

GB/T 37840—2019

电子电气产品中挥发性有机 化合物的测定 气相色谱-质谱法

Determination of volatile organic compounds in electrical and
electronic products—Gas chromatography-mass spectrometry method

2019-08-30 发布

2020-03-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国电工电子产品与环境标准化技术委员会(SAC/TC 297)提出并归口。

本标准起草单位:深圳市检验检疫科学研究院、深圳出入境检验检疫局、深圳职业技术学院、中国电子技术标准化研究院、工业和信息化部电子第五研究所、东莞市升微机电设备科技有限公司。

本标准主要起草人:余淑媛、李彬、任聪、李勇、刘志红、冯均利、吴景武、谢堂堂、杨俊凡、张理、黄秋鑫、夏可瑜。

电子电气产品中挥发性有机化合物的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了电子电气产品中挥发性有机化合物的小型释放测试舱-气相色谱质谱(GC-MS)测试方法。

本标准适用于电子电气产品中挥发性有机化合物的测定。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

挥发性有机化合物 volatile organic compounds; VOC

使用 2,6 二苯吡喃多孔聚合物树脂(Tenax-TA)采样,利用极性指数小于 10 的气相色谱柱进行分析,保留时间在正己烷和正十六烷之间的有机化合物。

2.2

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

使用 Tenax-TA 采样,利用极性指数小于 10 的气相色谱柱进行分析,保留时间在正己烷和正十六烷之间的所有有机化合物总和。

[GB/T 18883—2002,定义 3.2]

2.3

空气交换率 air exchange rate

单位时间通入释放测试舱新鲜空气的体积与空载释放箱的容积之比。

注:单位为每小时(h^{-1})。

2.4

空气流速 air velocity

释放测试舱中所测的空气流动速度。

2.5

释放测试舱 small chamber

由舱体、空气循环装置、空气交换装置、空气净化装置、温度和相对湿度控制装置、监测装置等组成,具有受控的操作参数,用于模拟挥发性有机化合物释放环境的试验设备。

2.6

承载率 loading factor

测试用样品的体积与释放测试舱容积的比值。

3 原理

将电子电气产品置于一定条件(温度、湿度和空气流速)的释放测试舱中,电子电气产品释放的挥发性有机化合物(VOC)与进入释放测试舱的空气混合后从释放测试舱出口排出,用吸附管在释放测试舱

出口处采集一定体积量的气体试样,利用热解析装置——气相色谱-质谱仪,测定试样中的目标 VOC 和电子电气产品释放的总挥发性有机化合物 TVOC 的量。

本标准所测定的目标 VOC 为代表性的挥发性有机化合物,包括苯、甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯、乙苯、乙酸丁酯、苯乙烯和正十一烷九种 VOC。

4 试剂和材料

4.1 标准样品:苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、乙酸丁酯、苯乙烯、正己烷、正十一烷、正十六烷。

注:也可使用气体标样。

4.2 甲醇(色谱纯)。

4.3 标准溶液储备液:移取 5 mL 甲醇(见 4.2)于 100 mL 棕色容量瓶中,称取 VOC 标准品 0.2 g,用甲醇(见 4.2)溶解,定容至 100 mL 容量瓶中。

4.4 标准工作溶液:移取适量上述标准溶液储备液(见 4.3)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 $\mu\text{g/mL}$ 、500 $\mu\text{g/mL}$ 、200 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 和 2 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.5 吸附管:规格为 $\phi 6\text{ mm} \times 89\text{ mm}$,内装 200 mg 粒径为 60 目~80 目的 Tenax TA 吸附剂不锈钢或玻璃管,或其他同等类型吸附管。吸附管使用前采用惰性气体(如氮气)高温净化,最高净化温度 320 $^{\circ}\text{C}$,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。

4.6 微量进样针:1 μL 、5 μL 。

4.7 棕色容量瓶:100 mL。

4.8 载气:氮气、纯度大于 99.999%;氢气,纯度大于 99.99%。

5 仪器和装置

5.1 气相色谱仪:配有质量检测器(MSD)。

5.2 热解析装置:能对采样管进行热解析,解析后的气体可进入毛细管色谱柱。其解析温度、时间、气体流速可调。配备制备标准样品吸附管的可控制载气流量的装置。

5.3 小型释放测试舱:应符合附录 A 的要求。

5.4 恒流大气采样器:流量范围应为 0 mL/min~500 mL/min,流量稳定可调,精度 $\pm 5\%$ 。

6 样品的基本要求

6.1 样品抽取

被测样品应从正常生产的批次中抽取或从提交的产品中随机抽取。

6.2 样品的包装及运输

试样应避免受化学污染及温湿度的影响。每个试样用锡箔纸或铝箔材料包裹,封装在聚乙烯(PE)袋或内衬透明聚氟乙烯薄膜的袋中。试样的释放特性,受运输条件影响,运输时应注意温度的影响。

6.3 被测样品的贮存

被测样品应用上述材料(见 6.2)严格密封,被测样品应存放在稳定环境中,温度 21 $^{\circ}\text{C}$ ~25 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 40%~60%,风速不超过 0.3 m/s。应避免在保存期间内降解或污染,存储期宜为 7 天~14 天。

7 分析步骤

7.1 释放测试舱准备

7.1.1 释放测试舱的清洁

用蒸馏水清洗释放测试舱内壁,关闭舱门后将释放测试舱升至高温使舱壁表面的化学物质充分解析并排除后,再将释放测试舱冷却到预定的温度。清洁后的释放测试舱背景浓度应符合 7.2 的规定。

7.1.2 测试条件

选择释放测试舱温度、湿度、气体交换率参数,并使释放测试舱处于 (10 ± 5) Pa 的微正压状态,释放测试舱的工作条件及控制精度见表 1。

表 1 释放测试舱的工作条件

序号	释放测试舱参数	设定值	偏差
1	温度 /℃	23	± 2.0
2	相对湿度 /%	50	± 5.0
3	空气交换率 / (h^{-1})	0.5~1.5	$\pm 5\%$

7.2 背景浓度测试

待释放测试舱达到预定试验条件,按 7.4 采集一定量的释放测试舱出口空气,并按 7.7 进行测定。释放测试舱 TVOC 背景浓度应 $\leq 20\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,单体目标 VOC 背景浓度应 $\leq 2\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

7.3 样品放置

将样品尽快置于释放测试舱中,样品应放置于舱内的中央位置以保证空气气流均匀分布于测试样品的释放表面。关闭舱门,确认释放测试舱的气密性和气体流量。

承载率的范围应为 1:4~1:100。

7.4 VOC 的采样

试验开始后的 24 h 采集空气样品。将恒流采样器与 Tenax-TA 吸附管连接,吸附管采样端与释放测试舱采样口连接,使用恒流采样器采集释放测试舱出口空气中的 VOC。采样流量、采样时长根据舱内 VOC 浓度确定。

对于内装 200 mg 吸附剂 Tenax-TA 的吸附管,建议采样量为 3 L~8 L,采样流量为 50 mL/min~200 mL/min。首次采样时应串联一支吸附管以确认是否被穿透。

7.5 标准样品吸附管的制备

室温状态下,调节热解析仪所配标准样品吸附管制备装置的氮气流量为 100 mL/min,将净化好的吸附管采样端旋紧于该装置出气端,用 1 μL 微量进样针吸取 1 μL 的标准工作溶液(见 4.4),由该装置微孔处缓慢注入吸附管吸附剂表面,载气吹扫 5 min 后,立即戴上管套置于进样盘中待分析。

注:采用内标法时,可在注入标准工作溶液后,再注入适量的内标溶液。

7.6 仪器操作条件

7.6.1 测试结果取决于所使用的仪器,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。

7.6.2 热解析装置分析条件如下:

- a) 采样管热解析温度:250 °C ~ 300 °C;
- b) 采样管热解析时间:5 min ~ 20 min;
- c) 解析气体流量:25 mL/min ~ 75 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) 捕集管热解析温度:250 °C ~ 300 °C;
- g) 捕集管热解析时间:3 min ~ 10 min;
- h) 传输线温度:180 °C ~ 250 °C。

7.6.3 气相色谱-质谱仪分析条件如下:

- a) 毛细管色谱柱:固定相 5 %苯基-聚甲基硅氧烷,30 m × 0.25 mm(内径)× 0.25 μm(膜厚);
- b) 色谱柱温度:初始温度 35 °C,保持 6 min,5 °C/min 升至 50 °C,保持 10 min,20 °C/min 升至 230 °C,保持 5 min;
- c) 色谱质谱接口温度:280 °C;
- d) 质量扫描范围和方式:扫描范围为 35 u~350 u,扫描方式为全扫描(SCAN)和选择离子模式(SIM);
- e) 载气:高纯氮;
- f) 离子化电压:70 eV;
- g) 离子源(ED)温度:230 °C;
- h) 四极杆温度:150 °C;
- i) 分流比:根据 VOC 浓度确定分流比。

7.7 测定

按上述条件设置热解析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、空白样品吸附管和样品吸附管进行测试。利用正己烷和正十六烷确定总挥发性有机物的保留时间范围。对色谱峰逐一识别,根据特征离子和保留时间定性,峰面积或内标法定量。

9 种挥发性有机化合物典型色谱图及其特征离子参见附录 B。

8 结果计算与表示

8.1 总则

试验结果可以用释放浓度或释放速率进行表征,释放浓度计算与表示见 8.2,释放速率计算与表示见 8.3。

8.2 释放浓度计算与表示

8.2.1 线性校准方程

根据标准样品吸附管中各挥发性有机物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,见式(1),其线性相关系数 r^2 应大于 0.995。

$$A_{ci} = K_{ci} \times m_{ci} + b_{ci} \dots\dots\dots (1)$$

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。

8.2.2 吸附管解析量的计算

8.2.2.1 目标 VOC 单体解析量的计算

吸附管中苯、甲苯、二甲苯等目标 VOC 单体的解析量按式(2)计算：

$$M_{ci,t} = (A'_{ci,t} - b_{ci}) / K_{ci} \dots\dots\dots (2)$$

式中：
 $M_{ci,t}$ ——吸附管中各目标 VOC 单体*i*的解析量，单位为微克(μg)；
 $A'_{ci,t}$ ——吸附管中苯、甲苯、二甲苯等各目标 VOC 单体*i*的色谱峰面积；
 b_{ci} ——苯、甲苯、二甲苯等各目标 VOC 单体*i*线性校准方程在Y轴上的截距；
 K_{ci} ——苯、甲苯、二甲苯等各目标 VOC 单体*i*线性校准方程的斜率。

8.2.2.2 TVOC 解析量的计算

除苯、甲苯、二甲苯等各目标 VOC 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[见式(1)]计算，TVOC 的解析量按式(3)计算：

$$M_{cT,t} = \sum M_{ck,t} + \sum M_{ci,t} \dots\dots\dots (3)$$

式中：
 $M_{cT,t}$ ——TVOC 的解析量，单位为微克(μg)；
 $M_{ck,t}$ ——除目标 VOC 单体外其他有机物单体的解析量，单位为微克(μg)；
 $M_{ci,t}$ ——苯、甲苯、二甲苯等各目标 VOC 单体的解析量，单位为微克(μg)。

8.2.3 释放浓度的计算

8.2.3.1 目标 VOC 单体释放浓度的计算

苯、甲苯、二甲苯等目标 VOC 单体的释放浓度的按式(4)计算：

$$c_{i,t} = \frac{M_{ci,t} - M_{ib,t}}{V_t} \dots\dots\dots (4)$$

式中：
 $c_{i,t}$ ——苯、甲苯、二甲苯等目标 VOC 单体*i*释放浓度，单位为微克每立方米(μg /m³)；
 $M_{ci,t}$ ——样品管中苯、甲苯、二甲苯等目标 VOC 单体*i*的解析量，单位为微克(μg)；
 $M_{ib,t}$ ——背景浓度中苯、甲苯、二甲苯等目标 VOC 单体*i*的解析量，单位为微克(μg)；
 V_t ——采样体积，单位为立方米(m³)。

8.2.3.2 TVOC 的释放浓度

TVOC 的释放浓度按式(5)计算：

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

式中:

$c_{T,t}$ ——TVOC 的释放浓度,单位为微克每立方米($\mu\text{g}/\text{m}^3$);

$M_{\text{sk},t}$ ——样品管中除目标 VOC 单体外,其他单体的解析量,单位为微克(μg);

$M_{\text{bb},t}$ ——背景浓度中除目标 VOC 单体外,其他单体的解析量,单位为微克(μg);

$M_{\text{et},t}$ ——样品管中苯、甲苯、二甲苯等目标 VOC 单体的解析量,单位为微克(μg);

$M_{\text{ib},t}$ ——背景浓度中苯、甲苯、二甲苯等目标 VOC 单体的解析量,单位为微克(μg);

V_t ——采样体积,单位为立方米(m^3);

$c_{k,t}$ ——除目标 VOC 单体外其他挥发性有机物单体的释放浓度,单位为微克每立方米($\mu\text{g}/\text{m}^3$);

$c_{i,t}$ ——苯、甲苯、二甲苯等目标 VOC 单体 i 的释放浓度,单位为微克每立方米($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

8.3 释放速率计算与表示

根据产品特性,可选用体积释放速率或单元释放速率表示试验结果。

挥发性有机化合物体积释放速率或单元释放速率与释放浓度($c_{x,t}$)、空气交换率(n)、释放测试舱体积(V)关系见式(6)、式(7)。

$$EF_{x,v,t} = \frac{c_{x,t} \times nV}{v} \dots\dots\dots (6)$$

$$EF_{x,u,t} = \frac{c_{x,t} \times nV}{u} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$EF_{x,v,t}$ ——挥发性有机化合物如目标 VOC、TVOC 的体积释放速率,单位为微克每立方米小时 [$\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$];

$c_{x,t}$ ——挥发性有机化合物如目标 VOC、TVOC 的释放浓度,单位为微克每立方米($\mu\text{g}/\text{m}^3$);

n ——小型释放测试舱的空气交换率,单位为每小时(h^{-1});

V ——小型释放测试舱的空气体积,单位为立方米(m^3);

v ——小型释放测试舱中测试样品的体积,单位为立方米(m^3);

$EF_{x,u,t}$ ——挥发性有机化合物如目标 VOC、TVOC 的单元释放速率,单位为微克每单元小时;

u ——小型释放测试舱中测试样品的数目,单位为件。

9 定量限

采样量为 6 L 时,各目标 VOC 单体的定量限为 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, TVOC 的定量限为 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

10 精密度

在重复性条件下,两次测定结果的绝对差值不得超过算数平均值的 20%。

附 录 A
(规范性附录)
释放测试舱技术要求

释放测试舱应符合下列技术要求：

- 有效容积： 1 m^3 ，公称值 $\pm 5\%$ ；
- 温度：范围 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，波动度 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 相对湿度： $20\%\sim 80\%$ ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)，波动度 $\pm 5\%$ ；
- 舱内压力：微正压 (10 ± 5)Pa；
- 空气交换率： $0.5\text{ h}^{-1}\sim 5\text{ h}^{-1}$ 、允许误差 $\pm 5\%$ ；
- 背景浓度：释放测试舱与交换气体产生的背景浓度为单体 $\text{VOC}\leq 2\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{TVOC}\leq 20\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；
- 回收率：甲苯和正十二烷的平均回收率不小于 80% ；
- 泄漏率： $1\text{ }000\text{ Pa}$ 条件下其泄漏率小于测试舱容积的 0.5% 或不大于交换气体量的 5% ；
- 空气流速：试件表面风速为 $0.1\text{ m/s}\sim 0.3\text{ m/s}$ ；
- 空气交换系数：不小于 90% 。

附录 B
(资料性附录)

9 种挥发性有机化合物典型色谱图及其特征离子

9 种挥发性有机化合物的总离子流色谱见图 B.1,特征离子见表 B.1。

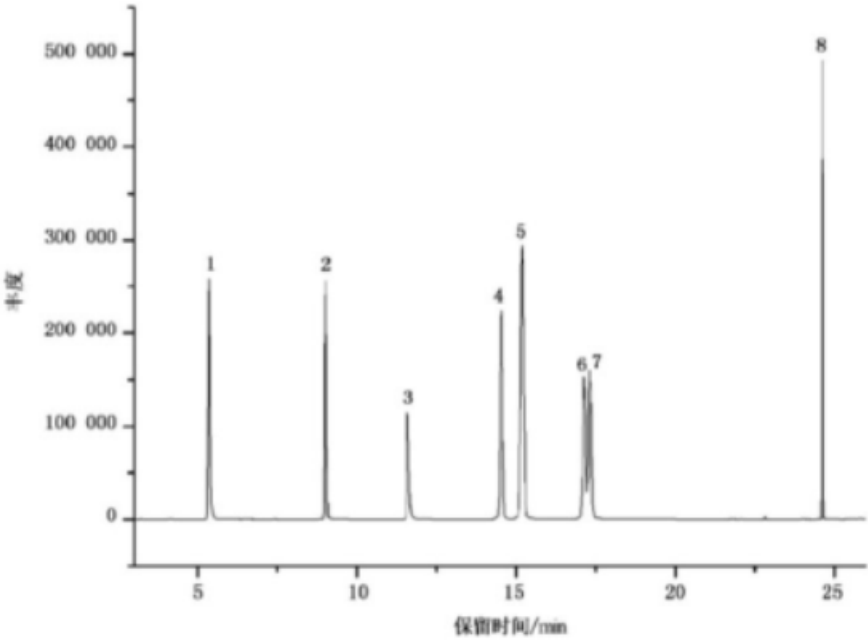


图 B.1 9 种挥发性有机化合物的总离子流色谱图

表 B.1 9 种挥发性有机化合物的特征离子

序号	中文名称	英文名称	CAS No.	特征离子	定量离子
1	苯	benzene	71-43-2	78,51,39	78
2	甲苯	toluene	108-88-3	91,65,39	91
3	乙酸丁酯	<i>n</i> -butylacetate	123-86-4	43,56,73	43
4	乙苯	ethylenzene	100-41-4	91,106,51	91
5	间二甲苯、 对二甲苯	<i>m</i> -xylene	108-38-3	91,106,77	106
		<i>p</i> -xylene	106-42-3		
6	苯乙烯	styrene	100-42-5	104,78,51	104
7	邻二甲苯	<i>o</i> -xylene	95-47-6	91,106,77	106
8	正十一烷	<i>n</i> -undecane	120-21-4	57,71,85	57

参 考 文 献

- [1] GB/T 18883—2002 室内空气质量标准
- [2] HJ/T 424—2008 环境标志产品技术要求数字式多功能复印设备
- [3] ISO 16000-6 室内空气 第6部分: Tenax TA 吸附剂主动采样、热解析和 MS/FID 气相色谱法测定室内和测试舱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)
- [4] ISO 16000-9 室内空气 第9部分: 建筑装饰材料中有机挥发物释放量的测定 释放测试舱法 (Indoor air—Part 9: Determination of volatile organic compounds from building products and furnishing—Emission test chamber method)
-



www.bzxz.net

免费标准下载网