



中华人民共和国国家标准

GB/T 39695—2020/ISO/TS 17796:2013

橡胶烟气中挥发性成分的鉴定 热脱附-气相色谱-质谱法

**Identification of volatile components of rubber fumes—
Thermodesorption and gas chromatographic method with mass
spectrometric detection**

[ISO/TS 17796:2013, Rubber—Trapping and identification of volatile components of rubber fumes with active sampling on a poly (2,6-diphenylphenylene oxide) type sorbent, using thermodesorption and gas chromatographic method with mass spectrometric detection, IDT]

2020-12-14 发布

2021-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO/TS 17796:2013《橡胶 采用聚 2,6-二苯基对苯醚型吸附剂吸附捕集并鉴别橡胶烟气中的挥发性成分(热脱附-气相色谱-质谱法)》。

本标准做了下列编辑性修改：

- 标准名称修改为《橡胶烟气中挥发性成分的鉴定 热脱附-气相色谱-质谱法》；
- 增加了警示语；
- 在“术语和定义”中，将“该分类依据世界卫生组织(WHO)的定义”作为整章的注；
- 为便于使用，增加了解释性的注(见第 3 章和 5.4.3)。

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(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位：北京市理化分析测试中心、山东玲珑轮胎股份有限公司、广州合成材料研究院有限公司、安徽佳通乘用车子午线轮胎有限公司、怡维怡橡胶研究院有限公司、三角轮胎股份有限公司、风神轮胎股份有限公司、赛轮集团股份有限公司、北京橡院橡胶轮胎检测技术服务有限公司、北京橡胶工业研究设计院有限公司。

本标准主要起草人：邵鹏、杨明、贾爱瑞、张丽杰、覃红阳、吴海边、刘雪姣、吕延延、倪淑杰、许秋焕、任绍文、刘晴晴、曾海唤、苍飞飞、丁晓英。

橡胶烟气中挥发性成分的鉴定 热脱附-气相色谱-质谱法

警告：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，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了一种采用 2,6-二苯基苯酚聚合树脂固体吸附剂捕集橡胶烟气中的挥发性成分，并采用热脱附-气相色谱-质谱法(TD-GC-MS)定性分析挥发性成分的方法。

本标准适用于橡胶加工车间和储存环境中橡胶排放物的筛查。

警告：本标准的操作人员宜熟悉气相色谱-质谱的检测分析程序。所有关于 GC-MS 的使用和参数设置的操作细节与设备制造商提供的操作手册一致，因此本标准中不含详细的仪器操作步骤。本标准规定的定性方法不适用于定量分析。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

注：该分类依据世界卫生组织(WHO)的定义。

2.1

半挥发性有机物 semi-volatile organic compound;SVOC

沸点介于(240~260)℃至(380~400)℃之间的有机物。

注：在大气压条件下，某些成分由于在达到沸点之前发生分解，很难或无法确定其沸点。蒸汽压是划分有机化合物挥发性的另一个评判标准，半挥发性有机物的蒸汽压在 10^{-2} kPa~ 10^{-8} kPa 之间。

2.2

挥发性有机物 volatile organic compound;VOC

沸点介于(50~100)℃至(240~260)℃之间的有机物。

注：在大气压条件下，某些成分由于在达到沸点之前发生分解，很难或无法确定其沸点。蒸汽压是划分有机化合物挥发性的另一个评判标准，一般挥发性有机物 25℃条件下的饱和蒸汽压大于 10^2 kPa。

2.3

易挥发有机物 very volatile organic compound;VVOC

沸点介于 0℃以下至(50~100)℃之间的有机物。

注：在大气压条件下，某些成分由于在达到沸点之前发生分解，很难或无法确定其沸点。蒸汽压是划分有机化合物挥发性的另一个评判标准，通常易挥发有机物的蒸汽压大于 15 kPa。

3 方法原理

用采样泵将橡胶烟气捕集于吸附材料上，通过热脱附使烟气成分从捕集阱中释放出来，并采用质谱检测器鉴别烟气成分。本方法可以测定除了苯以外的吸附成分。

排放物实际组分取决于橡胶制品所选用的胶料配方、加工和生产工艺。同时，环境湿度可能影响吸

附材料的吸附能力。

吸附管用于捕集 C6~C26 范围的挥发性和半挥发性有机物成分,这些成分在 200 ℃ 的解析温度时化学性质稳定。易挥发有机物在吸附剂上只有部分保留,测定时采用其他基于碳分子筛或多层吸附剂的吸附管更为合适。

检测到有机物的多少取决于所采用吸附剂的吸附能力、气相色谱柱和检测器的线性动态范围、分析仪器的分离能力。吸附能力以空气穿透体积计,采样时最大空气体积不应超过此值。

注 1: 吸附剂热脱附时会产生微量的苯。

注 2: 穿透体积为当恒定浓度的分析物质穿过吸附剂时,在吸附剂的后端能检出分析物质浓度的 5% 时进入吸附剂空气的总体积。

4 样品制备

4.1 仪器

4.1.1 吸附剂

质量为 180 mg~200 mg 的聚 2,6-二苯基对苯醚¹⁾,粒径为 0.18 mm~0.25 mm(60 目~80 目),比表面积为 20 m²/g~35 m²/g。或可选经试验证明等效的其他质量、粒径和比表面积的吸附剂。

4.1.2 吸附管

不锈钢管。

4.1.3 采样泵

采用经校准的流量计对连接好吸附管的采样泵进行校准。经校准的流量计的一端应保持在大气压条件下,以确保正常运行。

4.2 操作条件

4.2.1 吸附管

采样前,应对吸附管进行老化处理:在惰性气体环境中加热至 300 ℃ 并保持 1 h~8 h,采用 GC-MS 检查是否老化干净。处理好的吸附管两端立即用密封帽密封,放在气密的密封袋或密封盒中保存。密封袋或密封盒存放于装有活性炭的盒子或干燥器中,可存储四周。

4.2.2 采样流量

室温条件下,采样流量最大应为 100 mL/min。

4.2.3 采样体积

采样体积最大应为 6 L。

为避免捕集或分析过程出现失误,可在同一位置平行放置两个平行采样泵同时采集,应只分析其中一个吸附管。

4.3 采集过程

对于固定场所采样时,需要选择适合的采样点,采样位置应尽量靠近排放源,也可采集周围环境的

1) Tenax TA®是聚 2,6-二苯基对苯醚的一种,是一款适用于本方法的商业化产品。该信息是为了便于用户使用本标准,不代表 ISO 认可该产品。

空气。

安装采集管路,采样管路顺序为样品源、采样管、流量控制器和采样泵。采用塑料(PE 或 PTFE)或橡胶管连接采样泵与采样管以及管路连接。开启采样泵并调节流量,以便在有效时间内获得推荐的采样体积。本标准涉及的挥发性有机物(VOCs)推荐最大空气采样体积为 6 L,流量范围为 50 mL/min~100 mL/min。记录采集起始时间、温度,必要时记录大气压值。采样结束时记录流量或自动记录读数。关闭泵,记录时间、温度、大气压值。从采样管路中拆下采样管,并用带有 PTFE 密封垫圈的螺旋头封住两端。

如果采用单独的流量测量装置测定采样流量(如质量流量计),将采样管连接采样管路,开启采样泵,记录时间和流量或自动记录读数。记录温度,必要时记录大气压值。推荐的流量范围为 50 mL/min~100 mL/min。采样结束时记录流量或自动记录读数。关闭采样泵,记录或自动保存采样泵关闭的时间。从采样管路中拆下采样管,并用带有 PTFE 密封垫圈的螺旋头封住两端。

采样后至样品分析期间,将密封的采样管置于无任何排放物的容器中室温保存。样品保存时间不准超过四周。

5 热脱附-气相色谱-质谱法

5.1 原理

通过加热使挥发性成分从吸附管脱附出来进行分析,各成分在气相色谱仪的毛细管柱中得到分离,质谱检测器检测。

5.2 试剂

5.2.1 捕集管冷冻剂:液氮或其他可选物(如半导体制冷装置),用于热解析装置中低温捕集管的制冷。二级吸附冷阱用于分析物的富集。

5.2.2 气相色谱-质谱载气:氮气。

5.3 仪器

5.3.1 热脱附仪器或等效装置:和气相色谱仪连接并能加热到 300 ℃。

5.3.2 气相色谱仪,满足以下条件:

- 毛细管色谱柱;
- 固定相:5% 联苯-95%聚二甲基硅氧烷,经验显示,采用 60 m×0.25 mm×0.2 μm 膜厚的色谱柱,1.2 mL/min 柱流量通常是适合的;
- 进样系统:热脱附系统进样;
- 分流比:依据所采集样品的量确定适合的分流比;
- 柱箱温度程序:建立能使各成分得到分离的程序。

5.3.3 质谱仪:带有电子轰击模式(EI)的四极杆质谱仪或其他满足要求的质谱仪,参数规定如下:

- 传输线温度:300 ℃;
- 离子源温度:230 ℃~300 ℃;
- 电离电压:70 eV;
- 扫描范围:25 m/z~600 m/z;
- 分析模式:全扫描。

5.4 操作步骤

5.4.1 原理

加热吸附管至 200 °C,并在-30 °C或更低温度条件下持续捕集加热脱附的挥发性有机物。被分析物经热脱附和冷阱富集后,进行 GC-MS 分析,获取气相色谱图和质谱图。

5.4.2 热脱附

采用二级吸附冷阱和装载 180 mg~200 mg 吸附剂的采样管,分析挥发性有机物的典型解析条件如下:

- 脱附温度:200 °C;
- 解析时间:30 min;
- 解析气体流量:50 mL/min;
- 冷阱最高温度:300 °C;
- 冷阱最低温度:-30 °C或更低;
- 传输线温度:不低于 250 °C;
- 分流比:可根据预计的气体浓度选择合适的分流比,包括样品管与二级捕集阱之间的分流比和二级捕集阱与分析色谱柱之间的分流比(若适用)(请参阅热脱附装置制造商手册)。

注:根据不同类型的仪器选择最佳测试条件。

5.4.3 分析

在全扫描模式下对目标成分的样品谱图进行分析鉴定。采用质谱的总离子流图和保留时间对样品中检测出的各成分进行定性分析。主要是通过将未知成分的质谱图与谱库中的参考质谱图进行匹配的方式鉴定成分。该过程由 GC-MS 工作站来完成。采用特定的匹配指数表示匹配情况。

注 1:一般情况下,以保留时间和质谱图作为参考标准,匹配指数大于 90%的结果可认为是正确的鉴别结果。

注 2:试验表明,测试结果与设备及设备使用的数据库有关,易选择合适的设备和数据库。

操作人员应对谱图库提出的物质鉴定和采纳情况进行验证。

5.4.4 系统的验证

5.4.4.1 空白试验

取一支样品吸附管,按照 4.2.1 的试验条件处理,采用 5.4.3 规定条件分析,结果谱图中应无色谱峰。

5.4.4.2 质控样品分析

应采用混合物质控样品分析来验证 TD-GC-MS 系统的适用性和灵敏度。该混合物是将典型成分溶解在适当的溶剂中。采用微量注射器应吸取一定体积的溶液,注入于吸附管中吸附材料的表面。然后,应按照 4.3 规定的采样步骤向吸附管中泵入规定体积的纯净空气。并在第一个采样管后串联一个采样管以检查穿透体积。两个采样管都应采用 5.4 规定的程序进行分析。

TD-GC-MS 谱图中应显示所有质控成分的色谱峰,应将 3 倍的信噪比作为最小检出量。

针对某些特殊目标成分的检测,应适当调整质控混合物的成分。

注 1:表 1 中的成分溶解于适当的溶剂中,用于系统核查。

注 2:Grob 试剂也可用于系统核查。

表 1 质控混合物成分

苯	正十一烷
正庚烷	2,6-二甲苯酚
甲苯	正十二烷
正辛烷	正十三烷
对二甲苯	正十四烷
邻二甲苯	二环己基胺
正壬烷	正十五烷
正癸烷	正十六烷
2-乙基己醇	己二酸二-2-乙基己基酯

6 试验报告

检验报告应包括以下内容：

- a) 样品详细信息：采样条件(日期、地点、采样时间、采样体积、流量、温度、相对湿度)；
- b) 检测方法：
 - 所采用的检测方法，即本标准编号；
 - 脱附温度和时间、色谱柱类型、升温程序、分流情况、谱图参数；
 - 所用 TD-GC-MS 设备的型号；
- c) 试验详细信息：本标准中未规定的任何试验步骤的详细信息(如有)；
- d) 检测结果：
 - 样品色谱图、实验室内空白色谱图、混合物质控样品色谱图；
 - 报告所识别成分的 CAS 注册号和保留时间；
 - 主要未识别成分的保留时间、质谱图和可能经验分子式的建议；
- e) 检测日期。

附 录 A

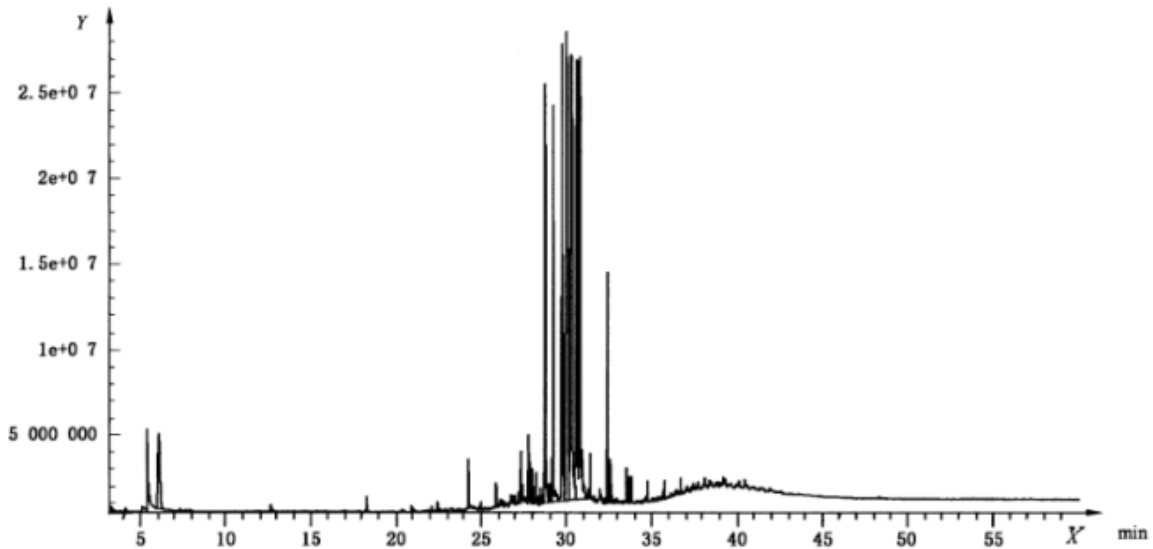
(资料性附录)

EPDM/过氧化物混合物样品的应用示例

EPDM/过氧化物混合物样品的应用示例,见表 A.1、表 A.2、图 A.1。

表 A.1 配方

EPDM/ EPDM 过氧混合物	质量份数
EPDM (Vistalon 2504)	100.00
炭黑 N550	30.00
煅烧高岭土	20.00
石蜡油(Flexon 845)	30.00
氧化锌	3.00
硬脂酸	1.50
聚乙二醇	1.50
二氧化硅	20.00
硅烷	0.50
二(叔丁基过氧化异丙基)苯(PeroximonF40)	8.00
三烯丙基异氰脲酸酯(Diak 7)	1.50
2,2,4-三甲基-1-氢喹啉(Permanax TQ)	2.00



说明:
X —— 保留时间;
Y —— 丰度。

图 A.1 重建离子流色谱图

表 A.2 EPDM/过氧化物硫化过程中采样 1 h 检测到的成分(300 ℃ 热解析 30 min)

保留时间/min	成分名称	CAS 号
5.08	乙醇	64-17-5
5.36	丙酮	67-64-1
6.05	2-甲基-2-丙醇	75-65-0
7.63	2-甲氧基-2-甲基丙烷	1634-04-4
21.13	2,6-二甲基辛烷	2051-30-1
22.46	癸烷	124-18-5
24.26	α,α -二甲基苄醇	617-94-7
25.00	3,5,5-三甲基环己-2-烯酮	78-59-1
25.46	3-甲基十一烷	1002-43-3
25.89	1,2,3-三甲基-1H-茚	4773-83-5
26.13	2,5-二甲基十一烷	17301-22-3
26.75	5-丁基壬烷	17132-63-9
26.83	4-甲基十二烷	6117-97-1
27.02	3-甲基十二烷	17312-57-1
27.34	1,3-二(1-甲基乙烯基)苯	3748-13-8
27.43	正十三烷	629-50-5
27.85	1,4-二(1-甲基乙烯基)苯	1605-18-1
28.03	4-异丙基苯乙酮	645-13-6
28.24	α,α -二甲基对异丙基苄醇	3445-42-9
28.75	1-异丙基-3-叔丁基苯	20033-12-9
29.23	对叔丁基苯乙酮	943-27-1
29.75	1,4-二乙酰苯	1009-61-6
29.87	苯乙酮-2'-三甲硅基醚	33342-85-7
29.97	Phenylenebis-ethanone	
30.29	4-(2-羟基异丙基)苯乙酮	54549-72-3
30.60	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-1,3-苯二甲醇	1999-85-5
30.78	羟甲基乙基苯乙酮	
31.41	十六烷	544-76-3
31.99	2,6,10-三甲基十五烷	3892-00-0
32.42	三烯丙基异氰尿酸酯	1025-15-6
32.59	Heptadecane 正十七烷	629-78-7
32.66	2,6,10,14-四甲基十五烷	1921-70-6
33.70	正十八烷	593-45-3
34.76	正十九烷	629-92-5

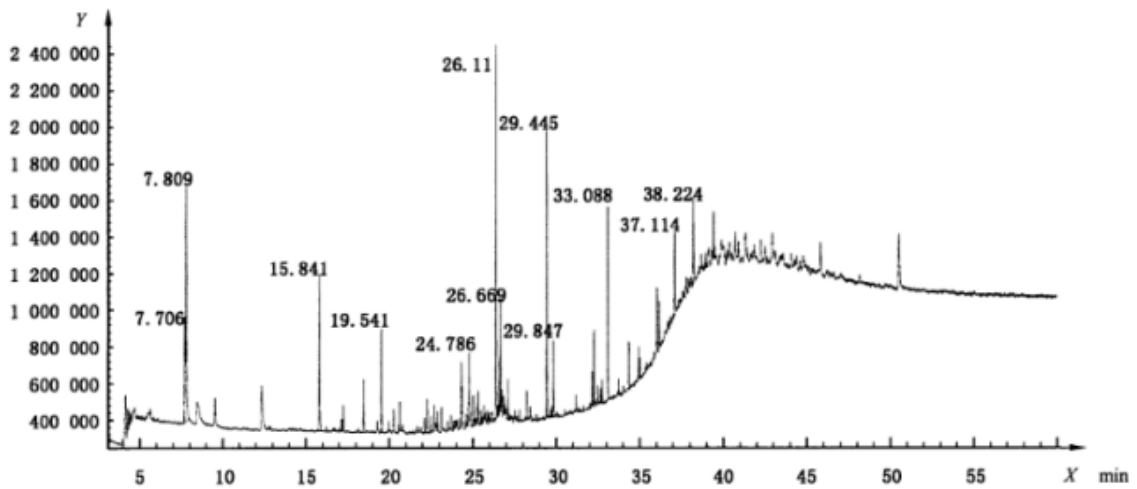
附 录 B
(资料性附录)

实验室天然橡胶混合物样品的应用示例

实验室天然橡胶混合物样品的应用示例,见表 B.1、表 B.2、图 B.1。

表 B.1 配方

NR mixture 天然橡胶混合物	质量份数
天然橡胶(TSR 10CV60)	100.00
炭黑 N660	30.00
橡胶防老剂(6PPD)	2.00
微晶蜡(Antilux 500)	1.00
氧化锌	3.00
硬脂酸	2.00
硫磺	1.00
促进剂 TBBS	4.00



说明:
X —— 保留时间;
Y —— 丰度。

图 B.1 重建离子流色谱图

表 B.2 天然橡胶加工过程中采样 1 h 检测到的成分(300 ℃热解析 30 min)

保留时间/min	成分名称	CAS 号
7.70	丙酮	67-64-1
7.81	异丙醇	67-63-0
8.45	叔丁胺	75-64-9
9.54	二氟甲烷 ^a	75-09-2
12.35	2-甲基吡咯烷	765-38-8
15.84	苯 ^a	71-43-2
17.15	正庚烷	142-82-5
17.25	三氯乙烯 ^a	79-01-6
18.49	4-甲基-2-戊酮	108-10-1
19.54	甲苯	108-88-3
20.02	3-亚甲基庚烷	1632-16-2
21.45	乙基环己烷	1678-91-7
21.69	叔丁基异硫氰酸酯	590-42-1
22.11	乙基苯	100-41-4
22.29	邻二甲苯	95-47-6
22.51	N-叔丁基甲胺	2425-74-3
22.73	正壬烷	111-84-2
22.89	二甲苯	
23.13	4-羟基丁酸乙酯	591-81-1
23.50	2,6-二甲基辛烷	2051-30-1
23.71	正丙基环己烷	1678-92-8
24.63	苯胺	62-53-3
24.78	癸烷	124-18-5
25.02	Benzene, 1,3,5-trimethyl 均三甲苯	108-67-8
26.41	苯乙酮	98-86-2
26.59	十一烷	1120-21-4
26.66	α,α -二甲基苄醇	617-94-7
28.24	十二烷	112-40-3
28.42	癸醛	112-31-2
28.82	萘	91-20-3

表 B.2 (续)

保留时间/min	成分名称	CAS 号
29.44	苯并噻唑	95-16-9
29.85	十二甲基环六硅氧烷*	540-97-6
33.09	2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)	128-37-0
33.75	十五烷	629-62-9
34~39	烷类	
50.54	十氢苯并[E]芘	92387-50-3
* 从色谱图中被检测出来的某些化学成分在一般橡胶烟气中可能不存在。这些成分可能有其他的来源,如: ——聚 2,6-二苯基对苯醚吸附剂的老化,如苯等。 ——引入的污染,或来源于处理步骤、实验器具的清洗(如十二甲基环六硅氧烷、三氯乙烯、二氟甲烷)。		

参 考 文 献

- [1] ISO 1382 Rubber—Vocabulary
 - [2] ISO 16000-6 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
 - [3] ISO 16017-1 Indoor, ambient and workplace air—Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography—Part 1: Pumped sampling
 - [4] Indoor air quality: Organic pollutants. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 1989, p. 70 (EURO Reports and Studies No. 111.) Available (viewed 2013-04-26) at: http://whqlibdoc.who.int/euro/r&s/EURO_R&S_111.pdf.
-