

袁庆丹, 董雪梅, 关红艳, 等. 小型环境测试舱法测定聚氯乙烯卷材地板中 TVOC 的释放量[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2955-2958.  
YUAN Qingdan, DONG Xuemei, GUAN Hongyan, et al. Determination of TVOC emission from PVC floors by small environmental test chamber [J]. Environmental Chemistry, 2019, 39(10): 2955-2958.

## 小型环境测试舱法测定聚氯乙烯卷材地板中 TVOC 的释放量\*

袁庆丹<sup>1\*\*</sup> 董雪梅<sup>1</sup> 关红艳<sup>1</sup> 郭中宝<sup>1</sup> 田菲菲<sup>2</sup>

(1. 中国建材检验认证集团股份有限公司, 北京, 100024; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京, 100020)

**摘要** 采用小型环境舱模拟聚氯乙烯(PVC)卷材地板在实际使用过程中挥发性有机化合物(VOC)的释放过程, 利用热解析-气相色谱质谱联用(TD-GC-MS)法测定总挥发性有机化合物(TVOC)释放量. 各组分检出限为 0.2—0.4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (S/N=3), 定量限为 0.6—1.4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (S/N=10). 对 20 个 PVC 卷材地板的 TVOC 释放规律和主要污染物来源进行了分析.

**关键词** 聚氯乙烯卷材地板, 环境测试舱, TVOC 释放量.

## Determination of TVOC emission from PVC floors by small environmental test chamber

YUAN Qingdan<sup>1\*\*</sup> DONG Xuemei<sup>1</sup> GUAN Hongyan<sup>1</sup> GUO Zhongbao<sup>1</sup> TIAN Feifei<sup>2</sup>

(1. China Building Materials Test & Certification Group, Beijing, 100024, China;

2. Shimadzu Global COE for Application & Technical Development, Beijing, 100020, China)

**Abstract:** Small environment chambers were used to simulate the volatile organic compounds (VOC) release process of polyvinyl chloride (PVC) floors and the release of TVOC was determined by thermal desorption gas chromatography mass spectrometry (TD-GC-MS). The limits of detection and the limits of quantitation of 9 VOCs were 0.2—0.4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (S/N=3) and 0.6—1.4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (S/N=10). The release law of TVOC and main pollutant sources of 20 PVC floors were analyzed.

**Keywords:** PVC floor, environmental test chamber, TVOC emission.

聚氯乙烯卷材地板(以下简称 PVC 地板)是以聚氯乙烯树脂为主要原料, 加入填料、增塑剂、稳定剂、着色剂等辅料, 经涂敷、压延、复合工艺生产的发泡或不发泡, 有基材或无基材的地板. PVC 地板使用非常广泛, 比如家庭、医院、学校、办公楼、工厂、公共场所、超市、商业、等各种场所. 从结构上分主要有非同质透心型和同质透心型两种; 从形态上分为卷材地板和片材地板两种; 从耐磨程度上分为通用型和耐用型两种.

现行国标 GB 18586—2001<sup>[1]</sup>中对 PVC 地板中有害物质聚氯乙烯单体、可溶性重金属、挥发物含量进行了限量要求. 常温下, PVC 地板中挥发性有机化合物的主要成分为降粘剂、稀释剂的残留物、增塑剂、辅助增塑剂、稳定剂中易挥发性物质, 油墨中的混合溶剂在印刷层的少量残留物<sup>[2]</sup>. 对于挥发物含量的测试方法为重量法, 测定的是挥发物总量, 无法对 PVC 地板中的单一 VOC 进行定性定量分析.

本文采用小型环境测试舱法模拟 PVC 地板在实际使用中 VOC 的释放过程, 对 10 个厂家的 20 个 PVC 地板在不同释放时间的 TVOC 释放量进行了测定, 建立了一种测试 PVC 地板中 TVOC 释放量的分析方法.

### 1 实验部分(Experimental section)

#### 1.1 材料与试剂

VOC 混合标准溶液(甲醇中 9 种 VOC 混液, 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 环标创科); 配样瓶: 螺口刻度试管(带密封盖), 5 mL. 移液器: 100—1000  $\mu\text{L}$ , 1—5 mL(德国 Eppendorf). 混合标准溶液的配制: 准确移取适量 VOC 混合标准溶液, 用甲醇逐级稀释成质量浓度为 1000、500、200、100、50  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的系列标准溶液, 混合均匀, 待测.

#### 1.2 仪器设备

气相色谱质谱联用仪: GCMS-QP2020, 日本岛津公司; 热解吸仪: 美国 CDS Analytical 公司; 吸附管: Tenax ; A 60—80 目, 填料

\* 国家重点研发计划项目(2016YFC0700600)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(2016YFC0700600).

\*\* 通讯联系人, Tel: 010-51167686, E-mail: yuanqingdan@ctc.ac.cn

Corresponding author, Tel: 010-51167686, E-mail: yuanqingdan@ctc.ac.cn

200 mg, 美国 Camsco 公司; 环境测试舱: 60 L, 东莞昇微机电设备有限公司; 采样器: 北京市劳动保护科学研究所。

### 1.3 仪器分析条件

GC-MS 条件 程序升温程序: 50 °C (5 min), 以 5 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 250 °C, 保持 10 min; 进样口温度: 300 °C; 进样方式: 分流, 分流比 30:1; 载气: 氦气. EI 源, 电离能量为 70 eV, 离子源温度: 230 °C; 接口温度: 300 °C; 采集方式: 全扫描, 40—350 m/z.

热解吸仪条件 解析温度: 280 °C; 解析时间: 5 min; 冷阱高温: 320 °C; 冷阱低温: 40 °C; 冷阱吸附剂: Tanax-TA; 传输线温度: 300 °C.

环境测试舱清洗 可采用高温清洁程序对舱进行清洁或者用碱性清洗剂清洗舱内壁, 再用去离子水或蒸馏水擦拭舱内壁, 敞开舱门, 开启风扇至舱体风干. 清洗后的测试舱背景浓度要求为: 舱内 TVOC 背景浓度不大于 20 μg·m<sup>-3</sup>, 其他单一 VOC 背景浓度不大于 2 μg·m<sup>-3</sup>.

环境测试舱测试 温度: (23±1) °C; 相对湿度: 50%±5%; 空气交换率: (0.5±0.01) 次·h<sup>-1</sup>; 空气流速: (0.2±0.1) m·s<sup>-1</sup>; 环境测试舱容积: 60 L. 舱背景浓度为: 舱内 TVOC 背景浓度不大于 20 μg·m<sup>-3</sup>, 其他单一 VOC 背景浓度不大于 2 μg·m<sup>-3</sup>.

### 1.4 样品前处理

打开样品包装, 从距离短边边缘至少 50 cm 处截取 20 cm×30 cm 的待测试样, 试样的下侧固定在惰性基底(玻璃或不锈钢)上, 使用铝箔胶带将四周边缘封闭; 或用铝箔胶带将四周边缘和底部密封后待测.

### 1.5 试验步骤

#### 1.5.1 标准曲线的建立

用甲醇将 VOC 混合标准溶液逐级稀释至 1000、500、200、100、50 μg·mL<sup>-1</sup>, 在 100 mL·min<sup>-1</sup> 的氮气吹扫下各抽取 1 μL 各浓度梯度标准溶液注入 Tenax-TA 吸附管中, 吹扫 3 min 后取下. 将制备好的标准系列吸附管置于热解析-气相色谱质谱仪中进行分析. 以各组分的含量为横坐标, 峰面积为纵坐标, 建立标准曲线.

#### 1.5.2 试样放置和分析

可采用高温清洁程序对舱进行清洁或者用碱性清洗剂清洗舱内壁, 再用去离子水或蒸馏水擦拭舱内壁, 敞开舱门, 开启风扇至舱体风干. 清洗后的测试舱背景浓度要求达到舱背景浓度的要求.

将按照“1.4”制备的试件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件表面通过, 并迅速关闭环境测试舱开始试验. 以试板放入环境测试舱的时刻为 0 时刻计, 试样在环境测试舱内平衡一定时间之后进行舱内空气采样分析, 采样流速不大于环境试验舱供气流量的 80%.

#### 1.5.3 结果计算

所采空气样品中有害物质浓度( $c_i$ )按式(1)计算:

$$c_i = \frac{m_i - m_{i0}}{V} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $m_i$  样品吸附管中  $i$  组分的含量(μg);  $m_{i0}$  空白吸附管中  $i$  组分的含量(μg);  $V$  采样体积(L).

所采空气样品中各组分有害物质浓度按式(2)换算成标准状态下的浓度( $c_{si}$ ):

$$c_{si} = c_i \times \frac{101.3}{P} \times \frac{t+273}{273} \quad (2)$$

式中,  $c_i$  所采空气样品中  $i$  组分的浓度(μg·m<sup>-3</sup>);  $P$  采样时采样点的大气压力(kPa);  $t$  采样点的温度(°C).

总挥发性有机化合物(TVOC)的浓度( $c_{\text{TVOC}}$ )按(3)计算.

$$c_{\text{TVOC(TSVOC)}} = \sum_{i=1}^{i=n} c_{si} \quad (3)$$

有害物质  $i$  的释放量(EF)按(4)计算.

$$\text{EF} = \frac{c_{si} \times N}{L} \quad (4)$$

式中,  $N$  舱空气交换率(次·h<sup>-1</sup>);  $L$  材料/舱载荷比(m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>).

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 重复性试验

在同一卷 PVC 卷材样品中同时制备 2 个待测试样, 对两个 PVC 地板进行重复性试验. 从测试结果可知, 2 个样品的重复性好, 28 d 测试数据的相对偏差均小于 4.0%.

### 2.2 主要污染物统计

对 20 个 PVC 地板中的主要污染物进行统计, 16 种污染物的主要类别为烷烃类、醇类和酮类, 测试结果见表 1. 主要

污染物中烷烃类、醇类和酮类的可能来源分别为 PVC 卷材用油墨、增塑剂和热稳定剂,其中检出率较高的物质是 2-乙基己醇、1-壬醇、乙酰丙酮、苯酚和正十四烷。

醇类物质中异辛醇的检出率最高,达到了 50%。通过对 PVC 卷材的配方进行分析发现异辛醇的来源最大可能为卷材中增加的增塑剂邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)。DEHP 是目前国内外使用量最大的增塑剂之一<sup>[3-4]</sup>,通过酯化反应生产,反应过程中要保持醇过量来增加反应物浓度,使反应向生成双酯的方向移动<sup>[5]</sup>,因此卷材产品中可能会残留一些未反应的原料异辛醇,这部分异辛醇会在 PVC 卷材的使用过程中缓慢释放出来。同理,1-壬醇的主要来源可能是样品中使用的增塑剂邻苯二甲酸二壬酯(DNP/DNNP)。

酮类物质中乙酰丙酮的检出率达到了 30%,其主要来源可能是 PVC 卷材生产过程中使用的热稳定剂。

表 1 主要污染物统计

Table 1 Statistics of main pollutants

主要污染物	CAS 号	污染物类别	检出率/%
正十四烷	629-59-4	烷烃类	35
正十二烷	112-40-3	烷烃类	15
正十一烷	1120-21-4	烷烃类	15
正十五烷	629-62-9	烷烃类	10
正十三烷	629-50-5	烷烃类	10
2-乙基己醇	104-76-7	醇类	50
1-壬醇	143-08-8	醇类	30
1-(2-丁氧基乙氧基)乙醇	54446-78-5	醇类	10
2-丙基-1-庚醇	10042-59-8	醇类	5
乙酰丙酮	123-54-6	酮类	30
环己酮	108-94-1	酮类	10
苯乙酮	98-86-2	酮类	10
乙酸丁酯	123-86-4	酯类	15
甲苯	108-88-3	芳香烃类	5
苯酚	108-95-2	酚类	30
甲醚	115-10-6	醚类	5

### 2.3 TVOC 释放规律

对编号为 PVC-1、PVC-2、PVC-3、PVC-4 的 4 个 PVC 卷材样品的 TVOC 释放量连续测试 28 d,可以看出,前 7 d 样品中 TVOC 衰减最快,第 7 天到 14 d 衰减量次之,20 d 之后,TVOC 释放量基本趋于平衡。

### 2.4 标准曲线与检出限

对系列标准 Tenax-TA 吸附管采用热解析-气相色谱质谱法进行分析,以各组分的浓度为横坐标,峰面积为纵坐标制备标准曲线,标准曲线线性方程和相关系数( $R^2$ )见表 3。各组分  $R^2$  均大于 0.999,线性良好。

对标准溶液浓度为  $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的吸附管进行分析,以 3 倍信噪比计算方法检出限,以 10 倍信噪比(peak to peak)计算方法定量限,当采气量为 10 L 时,各组分检出限范围为  $0.2\text{--}0.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,定量限范围为  $0.6\text{--}1.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,结果如表 2 所示。

表 2 9 种 VOC 的标准曲线、检出限及定量限

Table 2 Standard curve, detection limit and quantitative limit of 9 VOC

编号	VOC	标准曲线	相关系数 $R^2$	检出限/ $\mu\text{g}$	定量限/ $\mu\text{g}$
1	苯	$Y = 7792280X - 141177.6$	0.999	0.004	0.012
2	甲苯	$Y = 8247764X - 254433.0$	0.999	0.003	0.010
3	乙酸正丁酯	$Y = 6300621X - 153670.8$	0.999	0.004	0.014
4	乙苯	$Y = 9215542X - 287881.9$	0.999	0.004	0.012
5	邻二甲苯	$Y = 9226998X - 287899.8$	0.999	0.004	0.012
6	间二甲苯	$Y = 15318100X - 434769.8$	0.999	0.004	0.012
7	苯乙烯	$Y = 6414561X - 178833.5$	0.999	0.003	0.009
8	对二甲苯	$Y = 7698940X - 202336.5$	0.999	0.002	0.008
9	正十一烷	$Y = 5952417X - 199755.7$	0.999	0.002	0.006

## 2.5 样品测试

对 20 个 PVC 卷材样品按照上述方法进行测定,对释放第 1 天(24 h)、第 3 天(72 h)、第 7 天(168 h)、第 14 天(336 h)、第 28 天(672 h)的释放量进行统计.从数据可以看出,20 个 PVC 卷材释放量数据差别较大,前 7 天释放量衰减明显,同质 PVC 地板的释放量整体低于非同质 PVC 地板.对平均衰减率进行统计,前 3 天、7 天、14 天、28 天 TVOC 释放量平均衰减率分别为 24.1%、43.4%、54.6%和 62.8%.

## 3 结论(Conclusion)

本文采用了小型环境舱法对 20 个 PVC 地板的 TVOC 释放量连续进行 28 d 采样检测,对其释放规律进行了研究.20 个样品的主要污染物释放规律与 TVOC 释放规律一致,各样品 TVOC 释放数据差别较大,前 7 天释放量衰减明显,同质 PVC 地板的释放量整体低于非同质 PVC 地板.PVC 地板中的主要污染物为烷烃类、醇类和酮类,其可能来源分别为 PVC 卷材用油墨、增塑剂和热稳定剂.此方法可满足 PVC 地板 TVOC 释放量的日常检测.

## 参考文献(References)

- [ 1 ] GB 18586—2001《室内装饰装修材料中聚氯乙烯卷材地板有害物质限量》[J]. 上海标准化, 2002(Z2):29-31.  
GB 18586—2001 limit of harmful substances in PVC roll flooring in interior decoration materials [J]. Shanghai Standardization, 2002 (z2): 29-31 (in Chinese).
- [ 2 ] 李洁涛, 曾新榕.《室内建筑装饰装修材料有害物质限量—聚氯乙烯卷材地板》实施指南[J]. 中国标准化, 2003(7):68-69.  
LI J T ,ZENG X R. Guidelines for the implementation of limits of harmful substances in interior building decoration materials-polyvinyl chloride coil flooring. Chinese Journal of Standardization, 2003 (7) : 68-69(in Chinese).
- [ 3 ] 姚志臣, 刘卫红, 牛双双. 邻苯二甲酸二辛酯增塑剂合成催化剂与工艺条件研究[J]. 精细石油化工进展, 2006(11):19-22.  
YAO Z C, LIU W H, NIUS S. Study on catalyst and process conditions for synthesis of dioctyl phthalate plasticizer[J]. Progress in Fine Petrochemical Industry, 2006 (11) : 19-22(in Chinese).
- [ 4 ] 汪蓓蓓, 周玲玲, 肖陆飞, 等. 环境友好型增塑剂在聚氯乙烯中的研究进展[J]. 湖南文理学院学报:自然科学版, 2020(2):45-48.  
WANG B B, ZHOU L L, XIAO L F, et al. Research progress of environmentally friendly plasticizers in PVC [J]. Journal of Hunan University of Arts and Sciences: Natural Science Edition, 2020 (2) : 45-48 (in Chinese).
- [ 5 ] 王本武. 邻苯二甲酸二辛酯增塑剂酯化反应稳定控制[J]. 河北化工, 2008, 31(2): 52-53.  
WANG B W. Stable control of esterification reaction of dioctyl phthalate plasticizer [J]. Hebei Chemical Engineering, 2008, 31 (2) : 52-53(in Chinese).