

热脱附/冷阱捕集/气相色谱-质谱法测定车内装饰材料挥发性有机物*

Determination of Volatile Organic Compound in Automobile Interior Decoration Materials by Thermal Desorption- Cold Trap-Gas Chromatography-Mass Spectrography

莫达松, 罗平, 苏云鹏, 梁勇

MO Da-song, LUO Ping, SU Yun-peng, LIANG Yong

(广西分析测试研究中心, 广西南宁 530022)

(Guangxi Research Center of Analysis and Testing, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:采用 GERSTEL 样品提取器提取出真皮皮革、超纤皮、灰色无纺布、海棉、塑料脚垫、地毯脚垫 6 种车内装饰材料释放的挥发性有机物,用 Tenax-TA 管富集,然后用热脱附/冷阱捕集/气相色谱-质谱法测定挥发性有机物含量。该方法检出限为 0.05~0.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,回收率为 86%~96%,相对标准偏差为 3.16%~4.97%。

关键词:有机物 装饰材料 热脱附/冷阱捕集 气相色谱-质谱法。

中图分类号:O657 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2010)03-0261-03

Abstract: The determination of volatile organic compound in automobile interior decoration materials by thermal desorption-cold trap-gas chromatography-mass spectrography was established. The method using GERSTEL sample extractor to collected the volatile organic compound in automobile interior decoration materials and enriched by Tenax-TA tube. Six samples including real leather, the ultra filament skin, grey nonwoven, sponge, plastic ottomans, carpet foot pad was tested. The detection limit was 0.05~0.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The recovery was 86%~96% and the relative standard deviations were 3.16%~4.97%.

Key words: organic, decoration materials, thermal desorption/cold trap, gas chromatography-mass spectrography

随着汽车消费的普及,汽车与人民群众的联系越来越密切,而车内空气污染问题日益为社会所关注,部分车内装饰材料由于会释放出挥发性有机化合物而损害车内人的身体健康。目前,国内已经出现了多起消费者由于车内有毒有害气体超标严重,损害了消费者身体健康而投诉汽车生产厂家的案例。车内装饰材料的环保问题已经引起政府有关部门的高度重视。研究车内不同装饰材料挥发性有机物的释放,进而对车内装饰材料进行质量控制,有利于从源头上保证车内空气质量。因此,对车内装饰材料挥

发性有机物的测定方法进行研究,并对材料检测数据进行分析是非常必要的。有关车内装饰材料挥发性有机物的监测方法,国外已有相关报道,如德国汽车工业协会推荐的方法^[1],以及汽车企业内部的测试方法^[2]。在这些方法中有直接将材料置于热解析管或顶空瓶中进行测定,也有用气袋进行样品处理、再用气相色谱进行测定。本文采用 GERSTEL 热提取器提取出车内装饰材料中释放的挥发性有机物,用 Tenax-TA 管富集,用热脱附/冷阱捕集/气相色谱-质谱(GC-MS)法进行测定分析不同车内装饰材料所释放挥发性有机物的含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N GC/5975 MS 气相色谱-质谱联

收稿日期:2010-06-21

作者简介:莫达松(1968-),男,工程师,主要从事化学检测工作。

* 基本科研业务费专项项目(合同编号:2008ACZ06)资助。

用仪(美国 Agilent 公司生产);TDS2 热脱附系统(德国 GERSTEL 公司生产);TE2 热提取器(德国 GERSTEL 公司生产);标准制备器(德国 GERSTEL 公司生产);Tenax-TA 吸附管及活化炉(德国 GERSTEL 公司生产);电子皂膜流量计。

VOC 混合标准:苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、苯乙烯、乙酸正丁酯、正十一烷的甲醇溶液,各化合物含量 1mg/ml(国家环保标准物质研究所提供)。

1.2 实验方法

取面积 2500 mm²(50mm×50mm)的样品,放入已升温到 50℃的 TE2 热提取器中,接上 Tenax-TA 吸附管,以 100 ml/min 的流速,采集气体 1h,用热脱附/气相色谱-质谱联用仪对 Tenax-TA 吸附管进行分析,样品中挥发性有机物可用保留时间、质谱图进行定性分析,以特征离子峰面积进行外标法定量。样品处理及采样方法如图 1 所示。

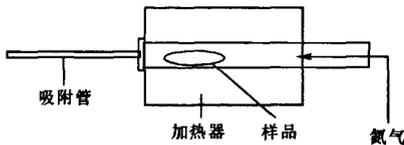


图 1 样品处理及采样方法示意

1.3 测试条件

热脱附条件:吸附管脱附温度 300℃,脱附时间 10 min;冷阱捕集温度 0℃,捕集时间 10 min。冷阱脱附温度 300℃,升温速度 12℃/s,脱附时间 3 min。

气相色谱-质谱条件:HP-5MS 色谱柱 30m×0.25mm×0.5μm;载气为高纯氮气(纯度 99.999%);流速 1 ml/min;进样口温度 250℃;进样方式为分流进样,分流比 100:1;柱箱升温程序为初始温度 50℃,保持 10 min,以 5℃/min 升至 250℃,保持 3 min;EI 电离,电子能量 70 eV;质谱接口温度 280℃;离子源温度 230℃;质谱扫描范围 35~400。

2 结果与分析

2.1 标准样品的色谱

采用实验条件测试含有 1μg 苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、苯乙烯、乙酸正丁酯、正十一烷标准物质的 Tenax-TA 吸附管,得到的总离子流色谱(TIC)如图 2 所示。

2.2 样品处理温度对测试结果的影响

选择某车内座椅皮革材料样品,分别在 30℃、40℃、50℃、60℃下,按 1.2 方法测试的结果表明,样

品处理温度越高,挥发性有机物释放量越大。考虑日常使用车内实际温度,本实验选择温度为 50℃。

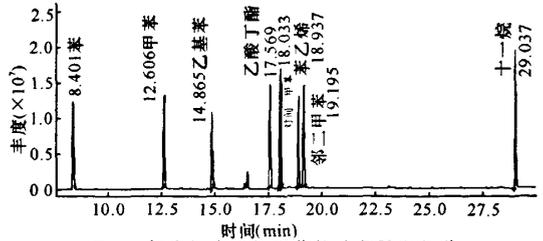


图 2 挥发性有机物组分的总离子流色谱

2.3 样品处理时间对测试结果的影响

选择某车内地毯样品,按 1.2 方法分别提取 0.5h、1h、1.5h、2h。测试结果表明,采样时间越长,得到的有机物释放量越大。由于测试温度高于使用温度,考虑到实际使用情况,本实验采样时间为 1h。

2.4 线性范围

将苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、苯乙烯、乙酸正丁酯、正十一烷的混合标准物质,用微量注射器抽取适量体积的标准溶液通过标准制备器吸附到 Tenax-TA 管中,配制成标准物质质量分别为 0.01μg、0.05μg、0.10μg、0.50μg、1.0μg 和 2.0μg 标准曲线系列管,将 Tenax-TA 管按标准物质含量从低到高以 1.3 节条件进行仪器分析,以标准物质的质量(μg)为横坐标,各标准物质特征离子峰面积为纵坐标,绘制成校准曲线。各挥发性有机物的定性、定量特征离子、回归方程和相关系数分别见表 1。

表 1 各化合物的定性定量离子、线性回归方程、相关系数

化合物	定性特征离子(m/z)	定量特征离子(m/z)	回归方程	相关系数
苯	78.74	78	$y=978646x+1778$	0.9992
甲苯	91.65,51	91	$y=1019436x+3187$	0.9994
乙苯	106.91	106	$y=1211707x+549$	0.9991
乙酸正丁酯	87.43,56	87	$y=100833x+3705$	0.9995
对间二甲苯	106.91	106	$y=954862x+1263$	0.9993
苯乙烯	104,78,51	104	$y=698827x+1309$	0.9991
邻二甲苯	106.91	106	$y=1025995x+1738$	0.9991
正十一烷	156,57,43	156	$y=987149x+1629$	0.9996

2.5 方法的精密性及检出限

选择挥发性有机物测试结果均为未检出的车内装饰材料无纺布,剪成 8 块 50 mm×50 mm 的样品,分别用微量注射器抽取质量为 1μg 的混合标准溶液分别滴涂到这 5 块无纺布上,按照 1.2 节方法对 8 个加标样品进行测试。以 3 倍信噪比($S/N=3$)计算检出限。表 2 结果表明,在测试条件下各挥发性有机物的回收率为 86%~96%,相对标准偏差为 3.16%~4.97%,检出限为 0.05~0.30μg/m³,

说明方法的精密度良好,灵敏度高。

表2 各挥发性有机物的回收率、相对标准偏差及检出限

化合物	回收率 (%)	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
苯	92	3.16	0.05
甲苯	95	3.71	0.05
乙苯	89	4.39	0.1
乙酸正丁酯	86	4.45	0.2
对间二甲苯	97	3.66	0.05
苯乙烯	92	4.83	0.05
邻二甲苯	96	3.27	0.05
正十一烷	89	4.97	0.3

2.6 样品分析

应用本方法对真皮皮革、超纤皮、灰色无纺布、海棉、塑料脚垫、地毯脚垫6种车内装饰材料样品进行测试。表3结果表明,不同车内装饰材料中挥发性

表3 各种车内装饰材料样品测试结果

化合物	挥发性有机物含量(mg/m^3)					
	真皮皮革	超纤皮	无纺布	海棉	塑料脚垫	地毯脚垫
苯	0.051	0.094	未检出	0.019	0.122	0.022
甲苯	0.212	0.132	未检出	0.017	0.284	0.095
乙苯	0.025	0.016	未检出	未检出	0.066	0.141
乙酸正丁酯	未检出	0.058	未检出	未检出	0.163	0.074
对间二甲苯	0.027	0.013	未检出	未检出	0.024	0.037
苯乙烯	0.019	0.027	未检出	0.076	0.017	未检出
邻二甲苯	0.031	0.012	未检出	未检出	0.031	0.024
正十一烷	未检出	未检出	未检出	未检出	0.115	0.053

有机物含量各有不同,所以建立有效的挥发性有机物检测方法,对选择环保的车内装饰材料具有现实意义。

3 结束语

本文采用 GERSTEL 样品提取器提取出车内装饰材料中释放的挥发性有机物,用 Tenax-TA 管富集,然后用热脱附/冷阱捕集/气相色谱-质谱法进行测试,并分析不同车内装饰材料所释放挥发性有机物的含量。该方法方法检出限为 $0.05\sim 0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$,回收率为 $86\%\sim 96\%$,相对标准偏差为 $3.16\%\sim 4.97\%$ 。该方法快速、简单、灵敏度高、检出限低,可以为车内装饰材料质量控制提供可靠的参考依据。

参考文献:

- [1] VDA278. Thermo desorption analysis of volatile organic compounds emissions for the characterization of non-metallic auto. mobile interior materials[S]. 2002-09.
- [2] VDA 277. Determination of emission of volatile organic compounds of non. metallic materials from vehicles interior[S]. 1995-01.

(责任编辑:韦廷宗)

(上接第260页)

- [5] 白丽琴,王继望,傅文,等. 云南省丁丙诺啡片与安定、盐酸异丙嗪等多种药物混合滥用的潜力分析[J]. 中国药物依赖性杂志,2009,18(3):215-219.
- [6] Kobayashi K, Yamamoto T, Chiba K, et al. Human buprenorphine N-dealkylation is catalyzed by cytochrome P450 3A4[J]. Drug Metab Dispos, 1998, 26(8):818-821.
- [7] Rodriguez-S ME, Lofwall MR, Strain EC, et al. Simultaneous determination of buprenorphine, norbuprenorphine and the enantiomers of methadone and its metabolite (EDDP) in human plasma by liquid chromatography/mass spectrometry[J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2007, 850(1-2):538-543.
- [8] Everhart E T, Cheung P, Shonek P, et al. Subnanogram-concentration measurement of buprenorphine in human plasma by electron-capture capillary gas chromatography: application to pharmacokinetics of sublingual buprenorphine[J]. Clin Chem, 1997, 43(12):2292-2302.
- [9] Fuller D C. A simple gas chromatography-mass

spectrometry procedure for the simultaneous determination of buprenorphine and norbuprenorphine in human urine[J]. J Anal Toxicol, 2008, 32(8):626-630.

- [10] Kacinko S L, Concheiro-Guisan M, Shakleya D M, et al. Development and validation of a liquid chromatography-tandem mass spectrometry assay for the simultaneous quantification of buprenorphine, norbuprenorphine, and metabolites in human urine[J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 392(5):903-911.
- [11] 黄克建,李宏森,吕美忠,等. 气相色谱-质谱联用法快速测定尿液中丁丙诺啡[J]. 理化检验, 2010, 46(2):200-201.
- [12] 刘冬娴,贺江南,徐连生. 固相萃取 GC/NPD 检测人血浆中丁丙诺啡[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(8):1323-1325.
- [13] 刘冬娴. 尿液中丁丙诺啡的液相色谱-质谱分析[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版, 2008, 34(4):485-489.

(责任编辑:尹 闯)