

汽车内部装饰材料挥发性苯系物的 热脱附 / 气相色谱 - 质谱法测定

吴洁珊¹, 刘崇华², 张晓利², 刘伟红²

(1. 通标标准技术服务有限公司广州分公司, 广东 广州 510663;

2. 广东出入境检验检疫局 检验检疫技术中心, 广东 广州 510623)

摘要: 建立了热脱附 / 气相色谱 - 质谱测定汽车内部装饰材料中苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、苯乙烯等挥发性苯系物的方法。将样品密封于采样袋中, 充入 5 L 纯氮气, 置于 80 °C 恒温烘箱中加热 2 h 后, 用采样泵抽取 1 L 气体经过 Tenax-TA 吸附管, 通过热脱附 / 气相色谱 - 质谱联用仪对吸附管中苯系物的种类及含量进行测试。研究了样品处理的温度、时间对测试结果的影响。方法检出限 0.9 ~ 1.2 ng/L, 测量线性范围 0.01 ~ 3.00 μg, 回收率 52% ~ 74%, 相对标准偏差 4% ~ 5%。

关键词: 汽车内部装饰材料; 挥发性苯系物; 热脱附 / 气相色谱 - 质谱法

中图分类号: O625.61; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2008)08 - 0874 - 04

Determination of Volatile Alkyl Benzenes in Automobile Interior Decoration Materials by Thermodesorption Gas Chromatography - Mass Spectrometry

WU Jie-shan¹, LIU Chong-hua², ZHANG Xiao-li², LIU Wei-hong²

(1. SGS-CSTC Standards Technical Services Co. Ltd. Guangzhou Branch, Guangzhou 510663, China;

2. Inspection and Quarantine Technology Center, Guangdong Entry - Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

Abstract: A new method for the determination of volatile alkyl benzenes (benzene, toluene, *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene, ethylbenzene and styrene) released from automobile interior decoration materials by the thermodesorption gas chromatography - mass spectrometry was established. The sample was placed in a sealed Tedlar bag filled with 5 L pure nitrogen gas, and was heated to 80 °C for 2 h in an oven. 1 L gas in the sealed bag was adsorbed by sample tube filled with tenax-TA sorbent. The alkyl benzenes in the sample tube were determined by the thermodesorption / GC - MS. The effects of sample treatment temperature and time on the amount of alkyl benzenes released were studied. The method detection limits were 0.9 - 1.2 ng/L, the calibration curve range was 0.01 - 3.00 μg, the recoveries were 52% - 74%, and the relative standard deviations were 4% - 5%, respectively.

Key words: automobile interior decoration materials; volatile alkyl benzenes; thermodesorption / gas chromatography - mass spectrometry

随着汽车消费的普及, 车内空气污染问题日益为社会所关注, 部分汽车内部装饰材料由于会释放苯系物等挥发性化合物而损害车内人的身体健康。有关汽车内部装饰材料污染物的监测方法, 国外已有相关报道, 但它们是材料直接置于热解析管^[1]或顶空瓶中^[2]进行测试, 国内则多数是对车内空气测试方法的研究^[3-4], 也有用顶空方法对车用材料测试的报道^[5], 但未见用采样袋进行样品处理, 热脱附 / 气相色谱 - 质谱法对车内装饰材料测定的相关报道。

对汽车内部装饰材料的质量进行控制, 使用环保型的汽车内部装饰材料是保证车内空气污染物符合要求的重要手段, 也是从源头上保证车内空气质量的有效方法。因此, 有必要对汽车材料污染物的检测方法进行研究。挥发性苯系物被认为是车内空气最重要的污染物之一。本文建立了汽车内部装饰材料中挥发性苯系物(苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、苯乙烯)的热脱附 / 气相色谱

收稿日期: 2007 - 11 - 28; 修回日期: 2008 - 01 - 30

第一作者: 吴洁珊 (1972 -), 女, 广东揭阳人, 助理工程师

通讯作者: 刘崇华, Tel: 020 - 38290540, E-mail: liuch@iqtc.cn

谱-质谱检测方法，方法灵敏度高、精密度好，适合汽车内部塑料、皮革、纺织品、粘着剂、海绵等装饰材料的检测。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

热脱附装置 (DANI STD-1000)，气相色谱-质谱联用仪 (Shimadzu QP2010)，恒流空气采样泵 (Gilian)、气体流量校准计 (Gilian)，烘箱 (空气循环型，温度可控制在 2% 或 ± 2 以内)，Tenax 管 (外径：6 mm，内径：5 mm，长度：90 mm) 及其老化炉 (北京博赛德科技有限公司，SID600)，泰德拉采样袋 (美国 PL 公司生产，10 L)，封口机 (浙江东风包装机械有限公司，PFS-400)。苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、苯乙烯 (纯度高于 99%)，甲醇为农残级，高纯氮气 (纯度为 99.999%)。

1.2 实验方法

图 1 为样品处理及采样方法示意图。取面积 $10\ 000\ \text{mm}^2$ ($100\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$) 的样品，放入 10 L 泰德拉采样袋中 (厚度小于 20 mm 的规则样品可以直接裁剪成 $100\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$ 进行测试；不规则样品可按表面积为 $20\ 000\ \text{mm}^2$ 进行取样，表面积不足 $20\ 000\ \text{mm}^2$ 的样品可取多个样品至表面积为 $20\ 000\ \text{mm}^2$ 进行测试；粘着剂可取 2 g 样品平铺于用锡箔做成的小碟中，装有样品的锡箔碟置于镂空的不锈钢架子上，防止抽真空时样品贴到采样袋膜上，再放入采样袋中)，用封口机密封。充入约 5 L 纯氮气，用真空泵或采样泵将氮气抽出，重复 3 次，置换掉采样袋中的空气，最后往采样袋中准确充入 5 L 高纯氮气，将采样用采样泵以 $200\ \text{mL}/\text{min}$ 的流速，通过采样阀采集 1 L 气体经过 Tenax-TA 吸附管 (可同时采 2 管，其中 1 管作为备用管)，袋放入 80

恒温烘箱中，加热 2 h，轻拍采样袋，让袋子里的气体混合均匀，用热脱附/气相色谱-质谱联用仪对 Tenax-TA 吸附管进行分析，样品中挥发性苯系物可用保留时间、质谱图进行定性分析，各物质特征离子峰面积进行外标法定量。在上述相同条件下，不放入样品进行方法空白测试。

1.3 测试条件

热脱附条件：吸附管脱附温度： 320 ，脱附时间： $20\ \text{min}$ ；冷阱吸附温度： 0 ，吸附时间： $20\ \text{min}$ ；冷阱脱附温度： 330 ，脱附时间： $15\ \text{min}$ 。

气相色谱-质谱条件：Ultra2 色谱柱 $50\ \text{m} \times 0.35\ \text{mm} \times 0.52\ \mu\text{m}$ ；载气：高纯氮气 (纯度 99.999%)；流速： $1\ \text{mL}/\text{min}$ ；进样口温度： 280 ；进样方式：分流进样，分流比： $100:1$ ；柱箱升温程序：初始温度 50 ，恒温 $3\ \text{min}$ ，以 10 /min 升至 90 ，保持 $5\ \text{min}$ ，再以 10 /min 升至 280 ，保持 $3\ \text{min}$ ；EI 电离，电子能量： $70\ \text{eV}$ ；质谱接口温度： 280 ；离子源温度： 230 ；质谱扫描范围： $35 \sim 300\ \text{u}$ 。

2 结果与讨论

2.1 标样色谱图

采用实验条件测试含有 $1\ \mu\text{g}$ 苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯和苯乙烯标准物质的 Tenax-TA 吸附管，得到的 TIC 图如图 2 所示。

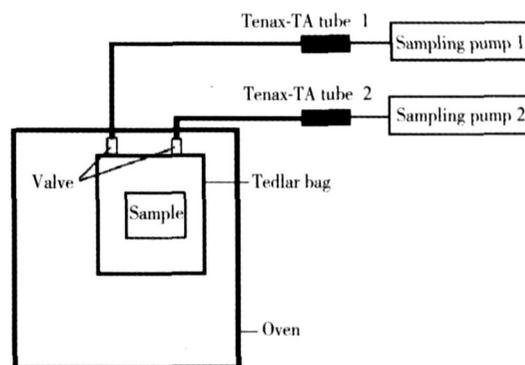


图 1 样品处理及采样方法示意图

Fig. 1 Illustration of sample treatment and collection

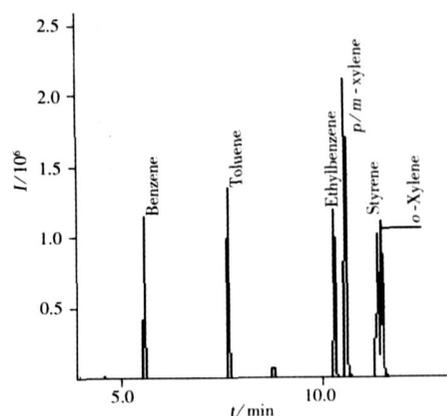


图 2 挥发性苯系物 TIC 图

Fig. 2 Total ion chromatogram (TIC) of volatile alkyl benzenes

2.2 样品处理温度对测试结果的影响

以某车内座椅表面皮革材料为样品, 分别采用 25、40、60、80 处理, 按“1.2”方法进行测试。结果表明, 样品处理温度越高, 得到的苯系物释放量越大。结合测试样品袋能承受的温度极限与风险因素, 实验选择较高温 80。

2.3 样品处理时间对测试结果的影响

某车内地毯样品, 按“1.2”方法在恒温烘箱中分别保持 1、2、3和 4 h。测试结果表明, 测试时间越长, 得到的有机物释放量越大。由于测试温度远高于使用温度, 考虑到测试效率, 实验采用 2 h。

2.4 线性范围

将苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯的标准样品用甲醇配制成质量浓度为 1×10^6 、 1×10^5 和 $1 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ 的标准溶液, 用 $5 \mu\text{L}$ 和 $50 \mu\text{L}$ 微量注射器抽取适量体积的标准溶液经采样阀注射到预先充入 5 L 高纯氮气的 10 L 泰德拉采样袋中, 按照“1.2”的实验方法采集采样袋中的气体于 Tenax-TA 管中, 配制成标准物质质量分别为 0.01、0.05、0.10、0.50、1.0 和 3.0 g 的标准曲线系列管, 将 Tenax-TA 管按标准物质质量从低到高以“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。各挥发性苯系物的保留时间、定量特征离子、回归方程和相关系数见表 1。

表 1 7种苯系物的保留时间、特征离子和校准曲线线性回归方程
Table 1 The retention time, selected ions and calibration curves of 7 alkyl benzenes

Compound	Retention time t/min	Quantity ion m/z	Calibration curve	Correlation coefficient r
Benzene (苯)	5.580	78	$y = 978\ 694x + 1\ 786$	0.999 4
Toluene (甲苯)	7.638	91	$y = 1\ 019\ 357x + 3\ 194$	0.999 5
Ethylbenzene (乙苯)	10.255	91	$y = 1\ 211\ 770x + 567$	0.999 3
<i>p/m</i> -Xylene (对(间)二甲苯)	10.519	91	$y = 954\ 848x + 1\ 245$	0.999 3
Styrene (苯乙烯)	11.310	104	$y = 698\ 873x + 1\ 318$	0.999 1
<i>o</i> -Xylene (邻二甲苯)	11.423	91	$y = 1\ 025\ 974x + 1\ 740$	0.999 1

2.5 方法回收率、精密度及检出限

将各项苯系物测试结果为未检出的车内装饰材料: 无纺布, 剪成 8 块 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的样品, 分别用 $5 \mu\text{L}$ 微量注射器抽取 $5 \mu\text{L}$ 质量浓度为 $1 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ 的标准溶液分别滴涂到这 8 块无纺布上, 按照“1.2”节方法对 8 个加标样品进行测试, 结果如表 2 所示。方法检出限为 3 倍标准偏差, 方法定量下限为 10 倍标准偏差。

表 2 测试方法回收率、精密度及检出限
Table 2 The recoveries, precisions and detection limits of 7 alkyl benzenes

Test item	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	<i>p/m</i> -Xylene	Styrene	<i>o</i> -Xylene
Average ($n=8$) / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	7.4	7.5	7.1	6.8	5.2	6.7
Recovery $R/\%$	74	74	71	67	52	67
SD / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3	0.4
RSD $s_r/\%$	4	4	5	5	5	5
LOD / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.9	0.9	1.2	1.2	0.9	1.2
LOQ / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	3	3	4	4	3	4

结果表明, 该测试条件下苯系物的回收率为 52%~74%, 即不能使得测物质完全挥发, 所以测试过程中对温度及时间的控制尤为重要; 相对标准偏差 4%~5%, 精密度良好, 方法检出限 0.9~1.2 ng/L, 定量下限为 3~4 ng/L, 灵敏度高。

2.6 实际样品分析

应用本方法对 5 个汽车装饰材料供应商的粘着剂、汽车顶篷、海绵、地毯和座椅表皮等样品进行测试, 结果见表 3。

结果表明, 相同功能的不同样品可挥发出的苯系物含量差异很大, 例如: 同为座椅表皮材料, 座椅表皮 4 几乎不含有挥发性苯系物, 但座椅表皮 3 则含量很高。所以建立有效的挥发性有机物检测方法, 对选择含有低毒汽车内部装饰材料很有意义。

表 3 多种实际样品分析结果

Table 3 Analytical results of alkyl benzenes in several types of samples

/(g · L⁻¹)

Test item	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	<i>p/m</i> -Xylene	Styrene	<i>o</i> -Xylene
Adhesive (粘着剂) 1	ND*	33.421	0.026	ND	0.015	ND
Adhesive 2	ND	13.516	ND	ND	ND	ND
Adhesive 3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Adhesive 4	ND	0.011	ND	ND	ND	ND
Adhesive 5	0.013	0.468	0.024	0.033	0.092	0.026
HDLNG (汽车顶篷) 1	0.028	0.258	0.072	0.061	0.036	0.028
HDLNG 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HDLNG 3	0.020	0.542	0.414	0.292	0.073	0.143
HDLNG 4	ND	0.292	0.039	0.043	0.030	0.019
HDLNG 5	0.052	0.966	0.504	0.425	0.054	0.223
Sponge (海绵) 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sponge 2	ND	ND	ND	ND	0.022	ND
Sponge 3	0.039	0.306	0.071	0.081	0.027	0.028
Sponge 4	ND	1.030	ND	ND	ND	ND
Sponge 5	ND	0.752	0.025	0.022	ND	0.008
Carpet (地毯) 1	0.022	0.274	0.066	0.092	0.030	0.045
Carpet 2	ND	0.020	ND	0.012	ND	ND
Carpet 3	0.100	ND	1.056	1.714	0.120	0.786
Carpet 4	ND	0.063	ND	ND	ND	ND
Carpet 5	ND	0.051	0.012	0.014	ND	0.005
Seat upper (座椅表皮) 1	0.019	7.311	0.551	0.495	0.689	0.360
Seat upper 2	0.018	6.806	0.560	0.474	0.642	0.337
Seat upper 3	0.036	10.073	1.421	1.684	3.708	0.842
Seat upper 4	ND	0.021	ND	ND	ND	ND
Seat upper 5	0.013	6.257	0.066	0.078	ND	0.036

* ND: no detected

参考文献:

- [1] VDA278 The modesorption analysis of volatile organic compounds emissions for the characterization of non-metallic automobile interior materials[S]. 2002 - 09.
- [2] VDA 277. Detemination of emission of volatile organic compounds of non-metallic materials from vehicles interior[S]. 1995 - 01.
- [3] 赵寿堂, 宁占武, 胡玢, 等. 车内空气中挥发性有机物的研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 9(6): 51 - 53.
- [4] 翁茂荣. 汽车车内空气污染检测方法与控制 [J]. 农机化研究, 2006, 10: 211.
- [5] 周珊, 黄骏雄. 顶空固相微萃取 GC - MSD 法分析车用材料中挥发性及半挥发性化合物 [J]. 分析测试学报, 2005, 24(11): 254 - 255.

(上接第 873 页)

- [8] LU J, LU SFY. Separation and detemination of stevia sweeteners by capillary electrophoresis and high performance liquid chromatography[J]. J Liq Chromatogr, 1995, 18(9): 1703 - 1719.
- [9] MAURIP, CATALANO G, GARDANA C, et al Analysis of stevia glycosides by capillary electrophoresis[J]. Electrophoresis, 1996, (17): 367 - 371.
- [10] 吴有炜. 实验设计与数据处理 [M]. 苏州: 苏州大学出版社, 2003: 135 - 143.
- [11] 陈义. 毛细管电泳技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 173 - 175.
- [12] LU J J, LIS P, WANG Y T. Optimization for quantitative detemination of four flavonoids in ep inedium by capillary zone electrophoresis coupled with diode array detection using central composite design[J]. J Chromatogr. A, 2006, (1103): 344 - 349.