

固体吸附-热脱附/气相色谱-质谱法 测定室内木质门中挥发性有机化合物

贾红丽 于富磊 张艳艳* 王萍 程建伟
吴斐 薛田 张晓阳 曾盼 王建惠

(青岛市产品质量检验研究院)

摘要: 采用固体吸附-热脱附/气相色谱-质谱法对采集的25批次木质门进行总挥发性有机化合物(TVOC)测定,结果表明:3批次木质门的TVOC超过 $0.50\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,TVOC释放率大小与木质门的生产工艺关系密切,经分析发现,木质门释放的VOCs主要成分包括醛酮类、苯系物、酯类、醚醇类、烷烃类等多种溶剂、稀释剂和助剂。

关键词: 木质门,总挥发性有机化合物TVOC,成分,固体吸附-热脱附,GC/MS

DOI编码: 10.3969/j.issn.1674-5698.2023.05.020

Study on Contents and Components Characteristic of Volatile Organic Compounds in Indoor Wooden Door by Solid Adsorption-Thermal Desorption GC/MS

JIA Hong-li YU Fu-lei ZHANG Yan-yan* WANG Ping CHENG Jian-wei
WU Fei XUE Tian ZHANG Xiao-yang ZENG Pan WANG Jian-hui

(Qingdao Product Quality Testing Research Institute)

Abstract: The total volatile organic compounds (TVOC) of 25 batches of collected wooden door were determined by the solid adsorption-thermal desorption GC/MS, the results showed that, TVOCs of 3 batches of collected wooden door exceeded $0.50\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, and the TVOC release rate had a close relationship with the production process of wooden door. Through the analysis, it was found that, main components in VOCs released by wooden door comprised various kinds of solvent, diluent, additive such as aldehyde ketones, benzenes, esters, ether alcohols, alkanes compounds.

Keywords: wooden door, total volatile organic compounds (TVOC), components, solid adsorption-thermal desorption, GC/MS

随着人们生活水平的提高,对居家环境的个性化追求,木质门已成为室内装饰装修的重要组成部分,漆饰木作的使用比例越来越高,不同生产厂家的

原材料、生产工艺、制造水平等各有不同,造成木质门产品质量千差万别,这在一定程度上造成装修污染的问题,有些木门即使已安装使用多日,人们依然

作者简介: 贾红丽,研究生学历,硕士学位,高级工程师,主要从事室内建筑装饰装修材料、空气质量检验检测。

张艳艳,通信作者,研究生学历,硕士学位,高级工程师,主要从事室内建筑装饰装修材料、空气质量检验检测。

感觉到木门“有味”，然而现有产品标准未对木质门的总挥发性有机化合物（TVOC）提出要求，这就造成消费者投诉无门，同时，热脱附/气相色谱-质谱法已成为测定挥发性有机化合物的重要方法^[1-5]，但针对木质门中TVOC的相关研究较少，本文从“木门是否有味”及“味道从何而来”角度进行研究，采用固体吸附-热脱附/气相色谱-质谱法测定室内木质门中挥发性有机化合物，探究木质门的气味来源，以期为木质门标准制修订提供研究基础和数据支持。

1 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪Agilent 7890A/5975C（安捷伦科技（中国）有限公司）、热脱附仪TD-100（英国Markes公司）、采样管Tenax TA（英国Markes公司）；1m³ VOC释放量环境测试舱（V-1000，东莞市升微机电设备科技有限公司）；甲醇中16种挥发性有机物GWT900637-A（坛墨质检科技股份有限公司）。

1.2 采样情况

1.2.1 采样对象

从青岛市内生产和流通领域共采集25批次木质门，其中，贴面木质门共5批次，漆饰木质门共20批次。

1.2.2 试验方法

样品开封后，在样品的上部和下部分别制取包含上挺或下挺和左挺或右挺的试样，将试样放入环境舱中立即测试，样品四周用不含VOC释放物的铝胶带密封。

试件尺寸：500×500（mm），2块。

1m³环境舱TVOC本底浓度应低于20μg/m³，任何单一VOC的浓度应低于2μg/m³；运行条件：温度（23±0.5）℃，相对湿度（45±3）%，承载率（1.0±0.02）m²/m³，空气置换率（1.0±0.05）h⁻¹，试样表面空气流速0.1~0.3m/s。

吸附管老化：采样前，用吸附管老化装置对新购置的Tenax-TA固体吸附管在320℃下老化2h，然后在335℃下老化4h，氮气流量为50mL·min⁻¹；在每次使用吸附管前，在335℃下老化30min，氮气流量为50mL·min⁻¹，以尽可能地去去除吸附管中的VOCs。

样品采集：在开始测试之后的第（72±2）h进行

空气采样，采样流速0.2L/min，采样体积6L，采样泵连接Tenax-TA固体吸附管对环境舱内空气进行采样，采样后采用TD-GC/MS分析。

1.3 分析方法

TVOC采用Tenax-TA固体吸附管吸附，经冷阱浓缩二次热解吸附后，由GC-MS进行检测分析。

热脱附仪工作条件：解析气流量20mL/min，解析温度280℃，解析时间5min；冷阱制冷温度10℃，冷阱加热温度300℃，样品管和二级冷阱分流比20:1，冷阱和色谱柱不分流，冷阱中的吸附剂Tenax-TA；传输线温度200℃，载气为氦气。

GC工作条件：色谱柱DB-5ms，柱箱程序升温，初始温度为50℃，保持10min，然后以10℃/min升温至250℃，保持2min；进样口温度为200℃，不分流进样，载气为氦气，流速为0.6mL/min，溶剂延迟时间为3min。

MS工作条件：接口温度为280℃，离子源为EI，温度为230℃；扫描范围为40~300amu，扫描模式为SCAN模式定性、定量。

1.4 结果计算

1.4.1 有机化合物浓度的计算

质量体积浓度：

$$c_m = (m_F - m_B) / V \times 1000 \quad (1)$$

式中： c_m ——分析样品的浓度，mg/m³；

m_F ——采样管所采集到的挥发性有机物的质量，mg；

m_B ——空白管中挥发性有机物的质量，mg；

V ——采样体积，L。

标准状态的质量体积浓度：

$$c_c = c_m \times T_0 \times p / T \times p_0 \quad (2)$$

式中： c_c ——标准状态下分析样品的浓度，mg/m³；

T_0 ——标准状态的绝对温度，273K；

T ——采样时采样点现场的温度（t）与标准状态的绝对温度之和，（t+273）K；

p_0 ——标准状态下的大气压力，101.3kPa；

p ——采样时采样地点的大气压力，kPa。

有机化合物浓度计算的要求：1）应对保留时间在正己烷和正十六烷之间的浓度水平大于5μg/m³间的所有有机组分进行定性分析；2）根据单一的校正

曲线,对尽可能多的挥发性有机组分进行定量,至少应对25个最高峰进行定量;3)若要计算没有单一校正曲线或未能定性的挥发性组分测量值,选用甲苯的响应系数来计算。

1.4.2 总挥发性有机化合物浓度计算

计算1.4.1得到的各有机化合物标准状态的质量体积浓度的总和,作为总挥发性有机化合物浓度(ρ_x)。

1.4.3 样品总挥发性有机化合物释放率的计算

样品总挥发性有机化合物释放率:

$$q_a=\rho_x\times N/L_v\tag{3}$$

式中: q_a ——样品总挥发性有机化合物释放率, $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$;

ρ_x ——1.4.2得到的总挥发性有机化合物浓度, mg/m^3 ;

N ——试验时的空气置换率, h^{-1} ;

L_v ——样品承载率, m^2/m^3 。

2 结果与讨论

2.1 TVOC目标物的总离子流图

图1是用全扫描的方式分析得到的目标物:正己烷、苯、三氯乙烯、甲苯、辛烯、乙酸丁酯、乙苯、对(间)二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、正壬烷、异辛醇、

正十一烷、正十四烷、正十六烷的总离子流图。

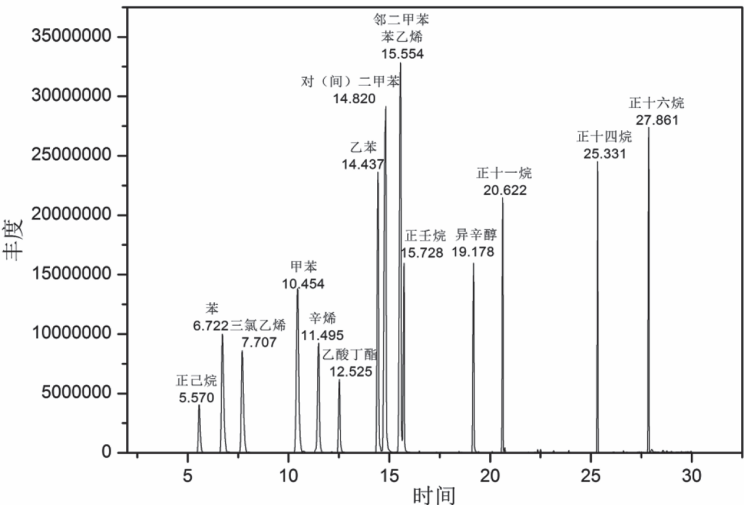


图1 目标物的总离子流图

2.2 线性方程与检出限

从表1可以看出,本文采用的固体吸附-热脱附/气相色谱-质谱法分析的16种物质在一定范围内线性良好,相关系数均大于0.99,2个加标水平的回收率为89%~117%。该方法快速、准确、精密度高、重复性好,可用于木质门中挥发性有机化合物的检测。

2.3 TVOC检测结果

图2是木质门样品中TVOC释放率。本次检测中,木质门的TVOC释放率范围为0.09~0.75 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$,其中有3批次木质门TVOC释放率超过0.50 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。

表1 线性方程、相关系数、检出限与定量限

化合物名称	线性回归方程	R^2	检出限/ μg	定量限/ μg	0.1 μg 时加 标回收率/%	0.1 μg 时 精密度/%	0.8 μg 时加 标回收率/%	0.8 μg 时 精密度/%
正己烷	$y=5.812\text{e}4+2.287\text{e}3$	0.998	0.0003	0.001	93-108	7.684	97-106	3.103
苯	$y=2.129\text{e}5+1.326\text{e}4$	0.995	0.0004	0.001	92-114	7.936	97-112	5.035
三氯乙烯	$y=9.413\text{e}4+2.312\text{e}3$	0.999	0.002	0.007	89-113	7.731	100-105	1.946
甲苯	$y=3.451\text{e}5+1.251\text{e}4$	0.998	0.001	0.003	93-109	8.583	97-107	3.632
辛烯	$y=8.131\text{e}5+1.671\text{e}3$	0.999	0.002	0.008	92-109	5.889	97-109	4.553
乙酸丁酯	$y=1.051\text{e}5+7.010\text{e}3$	0.995	0.0008	0.003	100-107	4.432	93-102	3.667
乙苯	$y=4.076\text{e}5+1.692\text{e}4$	0.999	0.0008	0.003	90-110	7.275	96-107	3.814
对(间)二甲苯	$y=5.445\text{e}5-4.924\text{e}4$	0.995	0.001	0.003	93-108	4.854	97-109	4.501
邻二甲苯	$y=2.960\text{e}5+7.321\text{e}3$	0.996	0.001	0.003	92-117	7.716	93-116	7.616
正壬烷	$y=1.389\text{e}5+1.879\text{e}3$	0.998	0.002	0.007	90-118	7.355	96-106	3.629
异辛醇	$y=1.775\text{e}5+2.584\text{e}4$	0.997	0.001	0.004	92-110	6.151	96-112	5.761
苯乙烯	$y=2.710\text{e}5+3.446\text{e}3$	0.999	0.001	0.003	90-111	7.421	93-106	4.202
正十一烷	$y=1.445\text{e}5+6.108\text{e}3$	0.998	0.002	0.006	92-112	6.614	97-111	5.016
正十四烷	$y=1.128\text{e}5+7.997\text{e}3$	0.998	0.001	0.005	97-109	4.182	94-108	5.104
正十六烷	$y=1.375\text{e}5+1.174\text{e}4$	0.998	0.002	0.008	93-108	4.239	98-106	2.967

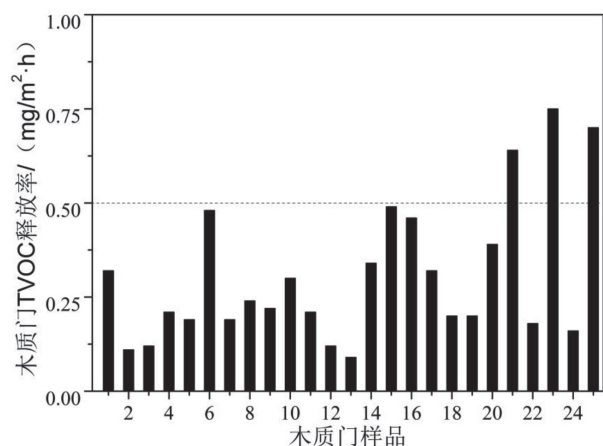


图2 木质门总挥发性有机化合物 (TVOC) 释放率

25批次木质门中, 20批次为漆饰木质门, 其TVOC释放率范围为 $0.09 \sim 0.75 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$, 平均值为 $0.31 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$; 结合图3漆饰木质门生产日期与检测日期的时间间隔与TVOC释放率关系可以看出, 部分批次漆饰木质门放置半年以上, TVOC释放率仍然较高; 5批次贴面木质门生产日期与检测日期间隔为2~6个月, TVOC释放率范围为 $0.32 \sim 0.70 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$, 平均值为 $0.44 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$, 说明TVOC释放率与放置时间无显著相关关系。

在木质门生产过程中, 较多采用密度板等人造板作为实木复合门芯板, 而人造板生产过程中会使用大量的胶粘剂, 封边、贴皮等工序也不可避免引入大量的胶粘剂; 另外, 木质门在底漆和面漆涂饰工序中会使用大量的油漆, 这些因素都有可能造成TVOC释放率较大。

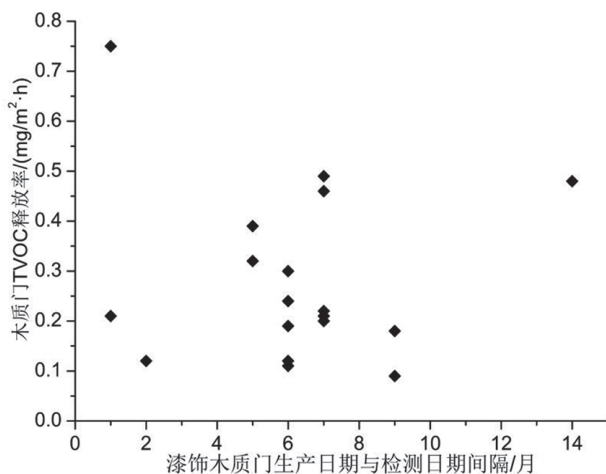


图3 漆饰木质门生产日期与检测日期的时间间隔与TVOC释放率关系

2.4 TVOC中主要成分

本次研究对环境舱内空气中的VOCs经吸附管吸附, 二次热脱附解吸附后采用GC/MS进行分析, 在SCAN模式下采集总离子流图, 未知峰中筛选出含量高于 0.1 mg/m^3 , 按质谱图库对匹配率大于90%的各个质谱峰逐一进行NIST库检索, 并用目标物进行定性研究。结果显示, 木质门释放的VOCs包含醛酮类、苯系物、酯类、醚醇类、烷烃类等多种挥发性有机物^[5-17], 主要物质包括: 用作降低油漆粘度、改善其工艺性能的溶剂、稀释剂包括: 醛酮类(苯甲醛、环己酮、丙酮), 苯系物(苯、1,2-二氯苯、甲苯、乙苯、对间二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、1-甲基-2-异丙基苯、异丙苯), 酯类(乙二醇酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、丁二酸二甲酯、乙二醇醋酸酯、乙酸仲丁酯), 醚醇类(甲醇、正丁醇、乙二醇醚、二乙二醇单丁醚、乙二醇醋酸酯), 烷烃类(二氯甲烷、环己烷、甲基环己烷、正庚烷、正辛烷、癸烷); 用作交联剂、流平剂、成膜剂、固化剂、改性剂、香料剂等助剂: 1,3-环戊二烯、苯乙烯、萘、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、丙二酸、十二烷、C15-C17烷烃、苯甲醛、异戊醛; 用作油漆合成但未反应完全的原料: 丁烯、1,3,5-三甲基苯、苯甲酰肼、正己醛、2-丁烯酸甲酯、2-甲基联苯等。

上述物质可能是木质门涂饰工序中喷涂底漆后干燥温度不够或陈放时间不足造成底漆未完全干透, 或是溶剂型木器漆干燥不充分、溶剂过度使用、未完全按照油漆工艺配方调配等原因造成的。

3 结论及建议

固体吸附-热脱附/气相色谱-质谱法用于木质门中挥发性有机化合物的检测具有精密度高, 重复性好的特点; 本次检测的25批次木质门经过较长时间放置, 总挥发性有机化合物仍存在一定的风险隐患, 需要引起消费者的重视; 木质门释放的VOCs种类繁多, 包含醛酮类、苯系物、酯类、醚醇类、烷烃类等多种挥发性有机物; 建议生产单位尽量优化生产技术, 选择更为环保的胶粘剂、油漆和工艺配方等; 建议消费者尽量选择正规厂家生产的木质门产品, 使用前晾晒通风; 同时, 建议木质门现行国家标

准修订时,考虑将总挥发性有机化合物纳入标准,以便进行产品质量控制。

参考文献

- [1] 龙堃, 易晓辉, 田周玲, 等. 热脱附-气质联用法无损测定函套中挥发性物质的探索研究[J]. 文物保护与考古科学, 2020,32(06): 112-116.
- [2] 薛俊海, 邱兆军, 吕焕明, 等. 热脱附分析-气相色谱/质谱联用法测定家具释放的7种萜烯类化合物[J]. 林产工业, 2020,57(07): 35-38.
- [3] 林嗣煜, 孙行, 朱燕萍, 等. 汽车内饰件挥发性有机化合物释放规律研究[J]. 塑料工业, 2020,48(11): 84-89.
- [4] 张晓波, 马红青, 许俊. 木家具中高关注度挥发性有机化合物研究[J]. 质量与标准化, 2020,(05): 43-45.
- [5] 贾红丽, 于富磊, 张艳艳, 等. 固体吸附-热脱附/气相色谱-质谱法测定室内空气中挥发性有机化合物[J]. 化学工程师, 2021,35(04): 33-35+58.
- [6] 严石. 木制家具中VOCs释放特性研究及后处理工艺优化[D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- [7] 张英. 合成异丙苯生产现状及技术进展[J]. 化工管理, 2015,(17): 71.
- [8] 赵孝友, 鲍俊如. 环戊二烯及其在涂料、胶粘剂中的应用[J]. 化学与粘合, 1997,(04): 233-236.
- [9] 陈月珍, 刘粮帅, 潘玉红, 等. 醋酸仲丁酯在涂料中的应用探讨[J]. 上海涂料, 2007,(10): 5-8.
- [10] 刘玲娜, 张强. 乙二醇醚生产技术与市场应用[J]. 化工中间体, 2012,9(05): 24-27.
- [11] 张晓波, 吴静霞, 许俊, 等. ETC-ATD-GC/MS法测试木家具中的挥发性有机物[J]. 家具, 2018,39(03): 98-103.
- [12] 高翠玲, 赵继峰, 刘萌萌, 等. 板材家具VOCs溯源分析及健康风险评价[J]. 生态环境学报, 2020,29(02): 319-327.
- [13] 于雪斐, 毕哲. 家具中高关注度挥发性有机物(VOCs)的选取[J]. 林业机械与木工设备, 2019,47(09): 30-33.
- [14] 胡艳君, 闫美红, 石鹏途. 气候箱-热脱附-气相色谱法测定家具释放的19种挥发性有机化合物[J]. 理化检验(化学分册), 2018,54(12): 1365-1370.
- [15] 佟瑞鹏, 张磊, 杨校毅, 等. 家具制造过程中VOCs的来源分析及环境健康风险评价[J]. 环境科学, 2018,39(02): 672-683.
- [16] 周大勇, 于涛, 李中秋, 等. 基于环境舱/GC-MS技术对家具中挥发性有害物质测定研究[J]. 轻工标准与质量, 2012,(04): 51-56.
- [17] 赵炳南. 气相色谱法测定木器涂料中的苯系物[J]. 中国建材科技, 2002,(04): 41-42.

(上接第102页)

参考文献

- [1] 陈厚群. 高拱坝抗震安全[M]. 北京: 中国电力出版社, 2012.
- [2] 段红鹰, 何三凤. 水利水电翻译实务[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2012.
- [3] 方梦之. 英语科技文体: 范式与翻译[M]. 北京: 国防科技出版社, 2011.
- [4] 顾慰慈. 英汉水利水电工程词典[Z]. 北京: 中国电力出版社, 2015.
- [5] 李思迪, 胡萌萌, 陈懿懿. 面向俄汉机器翻译的双语语料库建设与管理[J]. 数字通信世界, 2022(3): 115-118.
- [6] 秦德娟. 论语言系统中的横组合关系与纵聚合关系[J]. 南宁技术职业学院学报, 2008(1).
- [7] 杨馨. 从语言符号的横组合及纵聚合关系看英语阅读能力的培养[J]. 长江工程职业技术学院学报, 2006(1).
- [8] 庄起敏, 张芳芳, 武小莉. 英汉·汉英水利水电词汇手册[M]. 上海: 上海外语教育出版社, 2012.
- [9] 张建伟. 水利水电专业英语[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2013.