

汽车内装饰材料挥发性有机物 GC-MS 测定和分析

贺小凤^{*1}, 刘艳霖¹, 王桂霞², 钟文君²

(1. 深圳信息职业技术学院, 广东 深圳 518029;

2. 深圳市高迪科技有限公司, 广东 深圳 518057)

摘要: 采用恒温测试箱法采集汽车内部装饰材料释放的挥发性有机物, 利用 Nutech 预浓缩仪对样品进行三级 VOC 富集, 然后用 GC-MS 法 (气相色谱-质谱法) 对汽车内部装饰材料释放的挥发性有机物苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯进行了测定, 检出限低于 $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。实验选择皮革表皮、橡胶密封条、灰色无纺布、海绵和仪表盘五种汽车内部装饰材料, 进行挥发性有机物含量的测定, 并对结果进行了分析和讨论。结果表明五种汽车内部装饰材料均不同程度地释放挥发性有机物, 其中热塑性材料仪表盘释放出的 TVOC 含量最高, 橡胶密封条的 TVOC 释放量也较高, 皮革表皮和灰色无纺布释放的甲苯较多, 而消音材料海绵主要释放出二甲苯。汽车内部装饰材料释放挥发性有机物的情况复杂, 因此, 探索和建立有效的汽车内部装饰材料有害物质检测方法, 对于选择低毒环保的汽车内部装饰材料非常有意义。

关键词: 汽车内装饰材料; 挥发性有机物; GC-MS 法 (气相色谱-质谱法)

随着汽车进入家庭, 汽车已逐步由生产资料变为人们重要的生活消费品, 汽车与人民群众的联系越来越密切。目前, 国内已经出现了多起消费者由于汽车内部装饰材料和装饰用胶挥发的有毒有害气体超标严重、损害消费者身体健康而投诉汽车生产厂家的案例, 汽车内部装饰材料的环保问题应该引起政府有关部门、质检机构和汽车及装饰材料生产厂家的高度重视。探究汽车内部装饰材料的污染源, 主要是车辆在生产时, 内饰件要使用大量的“粘合剂”、“橡胶”、“针织制品”, 这些都是产生车内环境污染的罪魁祸首, 例如可以引起白血病的“苯”就来自于粘合用胶、人造革、漆面和皮革等, 甲醛则主要来源于座椅套、车门衬板等针织品。研究汽车内部不同装饰材料挥发性有机物的释放, 对汽车内部装饰材料进行环保质量控制, 有利于从源头上保证汽车内空气质量。鉴于目前我国还没有专门针对汽车内装饰材料的有害物质限量标准, 尚不能严格控制有害物质含量和释放量高的汽车装饰材料的生产和销售。因此, 对汽车内部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。

国外对于汽车内部装饰材料污染物的测定方法已有报道，如德国汽车工业协会推荐的方法^[1-2]，以及汽车企业内部的测试方法^[3-6]。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的，也有用气袋进行样品处理、再用气相色谱进行测定的。

本文克服了气袋采样时反复使用、易造成交叉污染的缺点，采用恒温测试箱（chamber）进行样品处理，用气相色谱-质谱（GC-MS）法进行测定，检出限低于 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，并分析不同汽车内部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 6890GC/ 5973 MS 气相色谱-质谱联用仪（美国 Agilent）。

Nutech 8900 VOC 预浓缩仪（深圳市高迪科技有限公司）。

Nutech 3800 恒温测试箱（chamber）（美国 Nutech）。

苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯均为 SG 公司 EPA-TO15 标准气体。

1.2 样品采集方法

参考 MAZDA MES CF 080 方法^[5]和国家标准 GB 18580-2001^[7]，根据实验室条件，我们采用的样品采集方法为：首先预处理一个具有空气净化器、温湿控制器、流量计及加热装置的 20L 恒温测试箱（chamber），以 500mL/min 的流速用相对湿度为 $50 \pm 5\%$ 的纯净空气置换恒温测试箱中的空气 1 小时，加热气候箱到 65°C 并稳定 1 小时，在气候箱出口处收集 chamber 内的气体 1L 到 Tedlar 气袋中，同时以 100mL/min 的流速补充纯净空气到气候箱内，使气候箱内空白 VOC 含量为零。按照装载率为 $1\text{m}^2/1\text{m}^3$ ，将表面积为 200 cm^2 的样品（橡胶条表面积为 14.1 $\text{cm} \times 14.1\text{cm}$ ）的样品放入气候箱，在 65°C 的温度下加热 1 小时后，收集气候箱内的 VOC 气体 1L 到 Tedlar 气袋中。样品采集方法如图 1 所示。

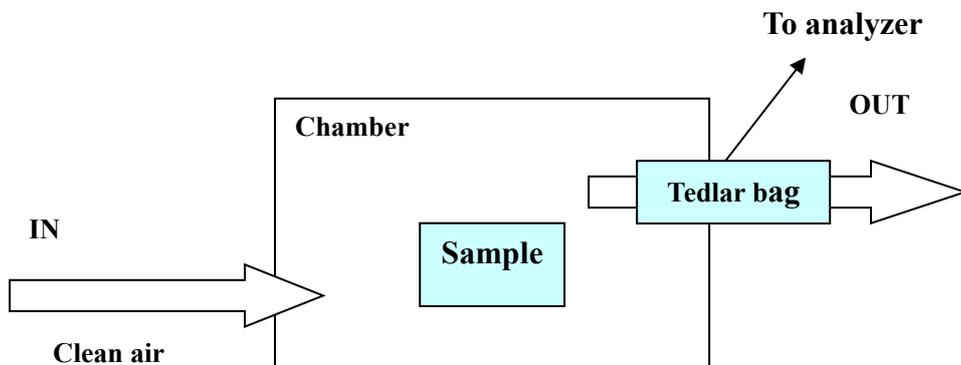


图 1 样品采集方法示意图

Fig.1 Illustration of sample collection

1.3 样品的测定

参考 EPA TO15 方法^[8],并根据实验室条件,对样品进行测定。首先利用 Nutech 预浓缩仪对采集到 Tedlar 气袋中的样品进行三级 VOC 富集,样品分别进入采用液氮冷冻方式的一体化的三级冷阱,第一级为玻璃珠(冷冻到-150°C,除去常量气体和惰性气体),第二级为 Tenax 捕集管(冷冻到-10°C,除去 CO₂ 和水),第三级为冷冻聚焦(冷冻到-160°C,目的是进一步富集,提高分析灵敏度)。然后用 Agilent 6890GC-5973 MS 气相色谱-质谱联用仪进行分析扫描。样品中挥发性有机物可以用保留时间、质谱图进行定性分析,各物质特征离子峰面积进行内标法定量。

热解析条件(预浓缩)条件:预冷时间 15 min;冷阱温度-160°C;脱附温度 200°C;脱附时间 3 min。

气相色谱-质谱条件:色谱柱 Agilent HP-5, 60.0m 0.32mm i.d. 1.0 μ m;载气为高纯氮气(纯度 99.999%);流速 1.3mL/min;柱温采样程序升温,35°C(保持 3 min);5°C/min 到 80°C(保持 0 min);15°C/min to 180°C(保持 0 min);20°C/min to 220°C(保持 2 min);检测器温度为 150°C。EI 电离,电子能量为 1765eV;质谱接口温度为 280°C;离子源温度 230°C;质谱扫描范围为 28.80-280.00u。GC-MS 的进样口被改装与 Nutech 预浓缩仪联机。

2 结果与讨论

2.1 样品采集条件的选择

参考 MAZDA MES CF 080 方法^[5]和国家标准 GB 18580-2001^[7],结合实验室实验条件,针对皮革表皮材料,采用温度为 25、45、65、75°C 的条件下加热 1 小时,对样品材料释放的 TVOC 进行富集和测定,结果表明,样品加热温度越高,TVOC 的释放量就越大,且 65°C 以上基本保持不变。针对皮革表皮材料,在 65°C 的条件下,加热时间保持 0.5、1、1.5、2 小时,对样品材料释放的 TVOC 进行富集和测定,结果表明,加热时间越长,TVOC 的释放量就越大。考虑到测定效率,确定样品采集条件为 65°C,加热 1 小时。

2.2 标准样品的色谱图和线性范围

标准样品中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯的色谱图如图 2 所示。

用标准样品配制成浓度分别为 5ppb、10ppb、20ppb、25ppb、50ppb 的标准系列,按照以上所述的测定方法进行 GC-MS 测定,以标准物质的浓度为横坐标,以各标准物质的特征离子峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,得到各种挥发性有机物的保留时间、定量和定性特征离子、标准曲线(平均响应因子)回归方程和相对标准偏差 RSD%,如表 1 所示。

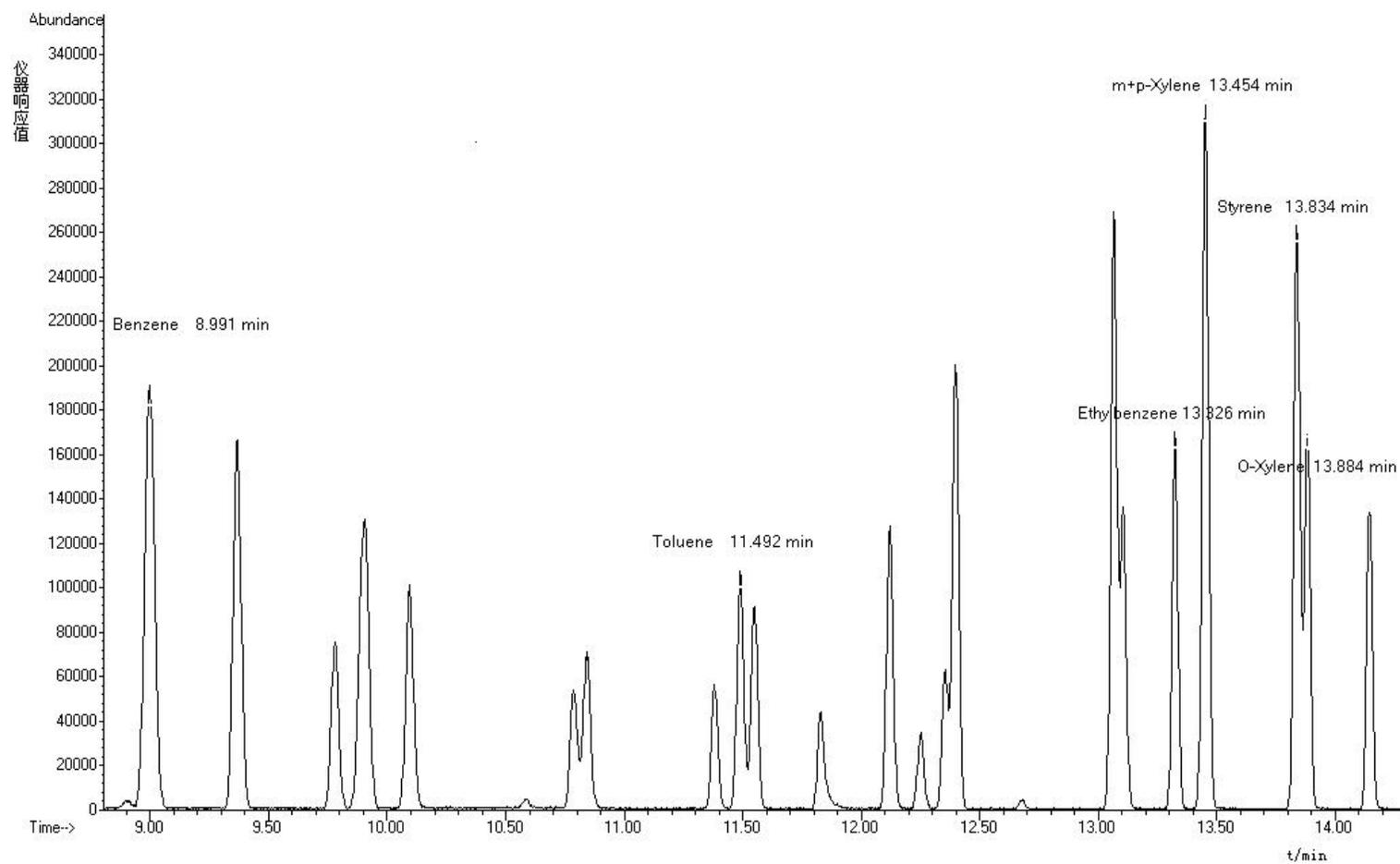


图 2 挥发性有机物标样的 TIC 图

Fig.2 Total ion chromatogram of VOCs

表 1 挥发性有机物的保留时间、定量和定性特征离子、回归线方程和相关系数

Tab.1 The retention time, qualitative and quantitative ion, linear regression equation and correlation coefficient of VOCs

compounds	retention time	qualitative ion m/z	quantitative ion m/z	linear regression equation	RSD%
Benzene (苯)	8.991	78	78	$Y=5.03e^{-001}X$	4.2%
Toluene (甲苯)	11.492	91	91	$Y=6.73e^{-001}X$	2.5%
p/m- Xylene (对、间二甲苯)	13.454	91	91	$Y=1.39e^{+000}X$	3.0%
o - Xylene (邻二甲苯)	13.884	91	91	$Y=8.12e^{-001}X$	3.1%
Ethylbenzene (乙苯)	13.326	91	91	$Y=8.34e^{-001}X$	7.3%
Styrene (苯乙烯)	13.834	91	91	$Y=4.77e^{-001}X$	4.7%

2.3 样品的选择和测定结果分析

(1) 不同样品材料的选择

汽车装饰公司在进行汽车内部装饰时经常使用的地胶、脚垫、贴膜、座套、方向盘套以及漆面仿实木装饰条、底盘喷塑等，都可能是造成汽车内环境污染的因素。因此，本文对汽车内部装饰材料进行了分类，如表 2 所示，并选择了皮革表皮 (leather coated part)、橡胶密封条 (rubber sealer)、灰色无纺布 (textile)、海绵 (sponge) 和仪表盘 (instrument panel) 五种材料进行挥发性有机物含量的测定和分析。

表 2 汽车内部装饰材料的分类

Tab.2 The classification of automobile interior decorative materials

classification	decorative materials
rubber (橡胶)	sealer (车门、车窗密封胶条)
leather (皮革)	coated parts (座椅表皮、皮内饰)
fabrics (纤维纺织品)	carpet(地毯)、automobile roof(汽车顶篷)、textile (化纤纺织品或合成纤维无纺布)
silencer (消音材料)	Sponge (海绵、泡绵)
plastic (热塑性材料)	instrument panel (仪表盘)
adhesive (粘合剂)	
wooden hardboard (板材)	wood chip and slab (轿车车厢的隔板、门内装饰板)

(2) 不同材料释放 VOC 的特点和规律

对五种材料进行 GC-MS 测定，得到挥发性有机物含量的测定结果如表 3 所示。结果表明，五种材料中热塑性材料仪表盘释放出的 TVOC 含量最高，其中苯乙烯在挥发性有机物所占成分最多，这是由于汽车仪表盘中硬塑仪表盘材料多使用 PP（聚丙烯），仪表盘骨架的材料主要有 PC（聚碳酸酯）/ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合物）、PP（聚丙烯）、SMA（苯乙烯-马来酐）、PPO（聚氧化二甲苯）/PPE（聚苯醚）等改型材料。橡胶密封条的 TVOC 释放量也较高，主要是由于甲苯释放较多。皮革表皮和灰色无纺布释放的甲苯也较多，而消音材料海绵主要释放出二甲苯。

表 3 汽车内部装饰材料样品的测定结果 (mg/m³)Tab. 3 The determination results of VOCs in automobile interior decorative materials
(mg/m³)

compound (化合物)	detection limit (方法检出限)	leather coated part (皮革表皮)	rubber sealer (橡胶密封条)	textile (无纺布)	sponge (海绵)	instrument panel (仪表盘)
Benzene (苯)	0.001	0.006	0.013	0.009	0.005	0.110
Toluene (甲苯)	0.001	0.159	0.209	0.125	0.045	0.142
p/m- Xylene (对(间)二甲苯)	0.001	0.042	0.161	0.069	0.047	0.312
Ethylbenzene (乙苯)	0.001	0.024	0.093	0.049	0.028	0.189
Styrene (苯乙烯)	0.001	未检出	0.079	0.029	0.023	0.406
TVOC (总挥发性有机物)	----	0.733	2.925	2.650	1.724	8.839

3 结论

实验结果表明,汽车内装饰材料如热塑性材料、橡胶密封条、皮革表皮和无纺布、消音材料海绵均不同程度地释放挥发性有机物,且释放情况比较复杂。也有可能出现同一种功能的材料,不同样品释放的挥发性有机物的含量不同的情况^[9]。由于挥发性有机物 VOC 由多种有机污染物以混合物的形式存在,各种污染物之间相互作用,产生联合毒性,使危害强度增大^[10]。所以,探索和建立有效的汽车内部装饰材料有害物质检测方法,对于选择低毒环保的汽车内部装饰材料非常有意义。

如果汽车生产厂、汽车零部件生产厂和汽车装饰厂商能够在可能的范围内慎重选用含有有害物质成分的原材料,就可以在源头上避免造成汽车内环境污染的发生。同时,汽车设计研究部门应加大汽车用环保无害材料的研究,使新型环保材料可以得到充分利用。

参考文献

[1] VDA 278. Thermodesorption analysis of Volatile Organic Compounds emissions for the characterization of non-metallic automobile interior materials [S]. German Association of the Automotive Industry Recommendation , 2002

[2] VDA 277. Determination of emissions of Volatile Organic Compounds of non-metallic materials from vehicles interior [S]. German Association of the Automotive Industry Recommendation , 1995.

[3] Guangzhou Honda Automobile Co. Ltd., Specification test method for VOC [S], Guangzhou Honda Automobile Co. Ltd. Standard, DW G NO. 0094Z-SNA-000.

[4] SUZUKI Motor Corporation, Standard for control of Volatile Organic Compounds emission [S], SUZUKI Engineer Standard, SES N 2403, 2005

[5] MAZDA Motor Corporation, Standard for Volatile Organic Compounds (VOC) from parts in vehicle compartment [S], MAZDA Engineer Standard, MES CF 080, 2004

[6] JIS A 1901, Small chamber method – determination of emission of Volatile Organic Compounds and Aldehyde for building products [S], Japanese Industrial Standards, 2003

[7] 中国国家标准局, GB 18580-2001 室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量 [S], 北京: 中国标准出版社, 2006

China State Bureau of Standards, GB 18580-2001 Indoor decorating and refurbishing materials-Limit of formaldehyde emission of woodbased panels and finishing products [S], Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese)

[8] EPA TO15. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Second Edition. Compendium Method TO-15 Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS), 1999

[9] 吴洁珊, 刘崇华, 张晓利, 等. 汽车内部装饰材料挥发性苯系物的热解脱/气相色谱-质谱法测定[J], 分析测试学报. 2008, 27 (8): 874-877

Wu Jie-shan, Liu Chong-hua, Zhang Xiao-li, et al. Determination of volatile alkyl benzenes in automobile interior decoration materials by thermodesorption Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis. 2008, 27 (8): 874-877 (in Chinese)

[10] 曾鸣, 林志芬, 尹大强, 等. 混合污染物联合毒性研究进展[J]. 环境科学与技术, 2009, 32 (2) : 86-92

Zeng Ming, Lin Zhi-fen, Yin Da-qiang, et al. Progress on joint effect of mixture pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32 (2) : 86-92 (in Chinese)

**Determination and Analysis of Volatile Organic Compounds in Automobile Interior
Decoration Materials by GC-MS**

He Xiao-feng¹ Liu Yan-lin¹ Wang Gui-xia² Zhong Wen-jun²

(1 Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518029, P. R. China)

(2 Shenzhen GD Air Testing, Inc , Shenzhen 518057, P. R. China)

Abstract: The volatile organic compounds releasing from the automobile interior decoration materials were collected by a constant temperature chamber. The VOC's concentration of the samples was pre-enriched for three times by Nutech Pre-enrichment Instrument. Then the volatile organic compounds such as benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, styrene, tetradecane were measured by GC-MS (gas chromatography - mass spectrometry). The detection limits of this method are less than 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Five sorts of automobile interior decoration materials such as leather coated part, rubber sealer, textile, sponge and instrument panel were chosen for the determination of volatile organic compounds, and the results were analyzed and discussed. The results showed that five sorts of automobile interior decoration materials released the volatile organic compounds to varying degrees. The instrument panel released the most TVOC, the rubber sealer released more TVOC, the leather coated part and textile released more toluene and the sponge released more xylene. To explore and establish effective detection methods of automobile interior decoration materials is very meaningful for the choice of low toxicity and environmentally friendly automobile interior decoration materials.

Keywords: automobile interior decoration materials; volatile organic compounds; GC-MS (gas chromatography - mass spectrometry)

基金项目：深圳市科技计划项目(SZKJ0704)。

通讯联系人：贺小凤（1964）、性别（女）、籍贯（河北省山海关人）、教授、博士，主要研究方向为分析化学、室内环境检测，Tel: 13713583469、E-mail: hexf@szit.com.cn。

通讯联系地址：深圳市泥岗西路 1068 号 深圳信息职业技术学院

邮编: 518029