

应用简报 059

利用直接脱附法分析汽车装饰材料中的 VOC 和 SVOC，符合 VDA 方法 278 的要求

应用简报



摘要

本应用简报展示了 Markes TD-100 自动热脱附系统对三种汽车装饰材料（聚丙烯、人造革和泡沫）中挥发性与半挥发性有机物（VOC 和 SVOC）的分析适用性，分析符合德国汽车工业协会 (VDA) 方法 278 的要求。

前言

德国汽车工业协会 (VDA) 由汽车制造商、开发合作伙伴及其供应商组成。VDA 通过参与经济、交通和环境政策的开发并制定相应技术标准，促进了德国汽车贸易的发展。由于汽车行业是国际化产业，VDA 的行为会对其他国家/地区的附属机构和供应商造成影响。

汽车车厢内的空气质量受到全球范围内的普遍关注。包括弱势群体（如儿童和老年人）在内的许多人都会在汽车中停留较长时间，这使他们有很大风险暴露于汽车装饰散发出的异味或有毒化学品中。汽车车厢空气中的挥发性与半挥发性有机物（VOC 和 SVOC）的浓度会比正常环境空气（室内或室外）高出几倍 — 参见应用简报 033。

MARKES
international



Agilent Technologies

为此，VDA 开发了一系列用于评估汽车装饰组件 (S) VOC 释放量的方法，组件包括内饰、地毯、胶水、密封剂、塑料、泡沫、皮革、镀膜和涂料。VDA 方法 278 是其中一种测试方法，方法中需要评估两个关键数值：

- **VOC 值：**在一组指定的测试条件下，n-C₂₅ 以下的 VOC 和 SVOC 的总释放量
- **FOG 值：**在另一组指定的测试条件下，SVOC (n-C₁₄ 至 n-C₃₂) 的总释放量

VDA 方法 278 规定采用直接热脱附法 (TD)（通过加热和惰性气体流）对汽车装饰组件（皮革、塑料等）中材料相对均匀的小部分样品进行热脱附。将 VOC 和 SVOC 从样品中提取至气流中，在二级聚焦冷阱上经过再次聚集后进样至 GC/MS 或 GC/FID 系统中进行分析。

VDA 方法 278 中包括两个提取阶段：

- **VOC 分析：**分析时将样品在 90 °C 下脱附 30 分钟，以提取 n-C₂₅ 以下的挥发性化合物。之后对每种化合物进行半定量分析，结果表示为每克样品中的甲苯当量（微克）
- **FOG 分析：**分析时将样品在 120 °C 下脱附 60 分钟，以提取挥发性介于 n-C₁₄ 至 n-C₃₂ 之间的化合物。之后对每种化合物进行半定量分析，结果表示为每克样品中的正十六烷当量（微克）

实验部分

样品

聚丙烯：30±5 mg

皮革：10±3 mg

泡沫：15±5 mg

所有样品经称量后直接装入空的抗腐蚀玻璃样品管中，根据样品类型选择在 15 mm 或 30 mm 处设置收口。

将甲苯和十六烷溶于甲醇中，配制成浓度为 500 ng/μL 的校准溶液，将该溶液随惰性气体流引入填充有 200 mg Tenax TA 吸附剂样品管的采样端。

第 1 步：VOC 值测定

参数	值
仪器：	TD-100 (Markes International)
脱附温度：	90 °C
脱附时间：	30 分钟
聚焦冷阱：	通用疏水性吸附剂 (Tenax TA-石墨化炭黑)
聚焦冷阱温度下限：	-30 °C
聚焦冷阱温度上限：	300 °C
聚焦冷阱保持时间：	3 分钟
流路温度：	200 °C
捕集阱流速：	20 mL/min
分流流速 (入口和出口)：	20 mL/min
载气流速：	1.3 mL/min (恒流模式)
升温程序：	40 °C (2 分钟)， 以 3 °C/min 升至 92 °C， 以 5 °C/min 升至 160 °C， 以 10 °C/min 升至 280 °C (10 分钟)
质量数范围：	m/z 29-280
辅助气体温度：	280 °C

第 2 步：FOG 值测定

参数	值
仪器：	TD-100 (Markes International)
脱附温度：	120 °C
脱附时间：	60 分钟
聚焦冷阱：	通用疏水性吸附剂 (Tenax TA-石墨化炭黑)
聚焦冷阱温度下限：	-30 °C
聚焦冷阱温度上限：	300 °C
聚焦冷阱保持时间：	5 分钟
流路温度：	200 °C
捕集阱流速：	20 mL/min
分流流速 (入口和出口)：	20 mL/min
升温程序：	50 °C (2 分钟) 以 25 °C/min 升至 160 °C 以 10 °C/min 升至 310 °C (30 分钟)
质量数范围：	m/z 29-370
辅助气体温度：	280 °C

结果与讨论

VOC 和 FOG 分析

使用 Markes TD-100 自动化热脱附仪分析聚丙烯、人造革和泡沫样品中的 VOC 和 FOG 含量，分析结果如图 1-6 所示。

系统惰性和活性化合物回收率

为展示系统对极性化合物的适用性（惰性），配制一份浓度为 $0.4 \mu\text{g}/\mu\text{L} \pm 0.1 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ 、内含 18 种化合物的活性测试混标（表 1）。

表 1. 活性测试混标及相关组分浓度

序号	化合物	浓度 ($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)
1	苯	0.44
2	正庚烷	0.35
3	甲苯	0.43
4	正辛烷	0.30
5	对二甲苯	0.43
6	邻二甲苯	0.44
7	正壬烷	0.36
8	正癸烷	0.37
9	2-乙基-1-己醇	0.42
10	正十一烷	0.37
11	2,6-二甲基苯酚	0.45
12	正十二烷	0.38
13	正十三烷	0.38
14	正十四烷	0.38
15	二环己胺	0.45
16	正十五烷	0.38
17	正十六烷	0.39
18	二(2-乙基己基)己二酸	0.46

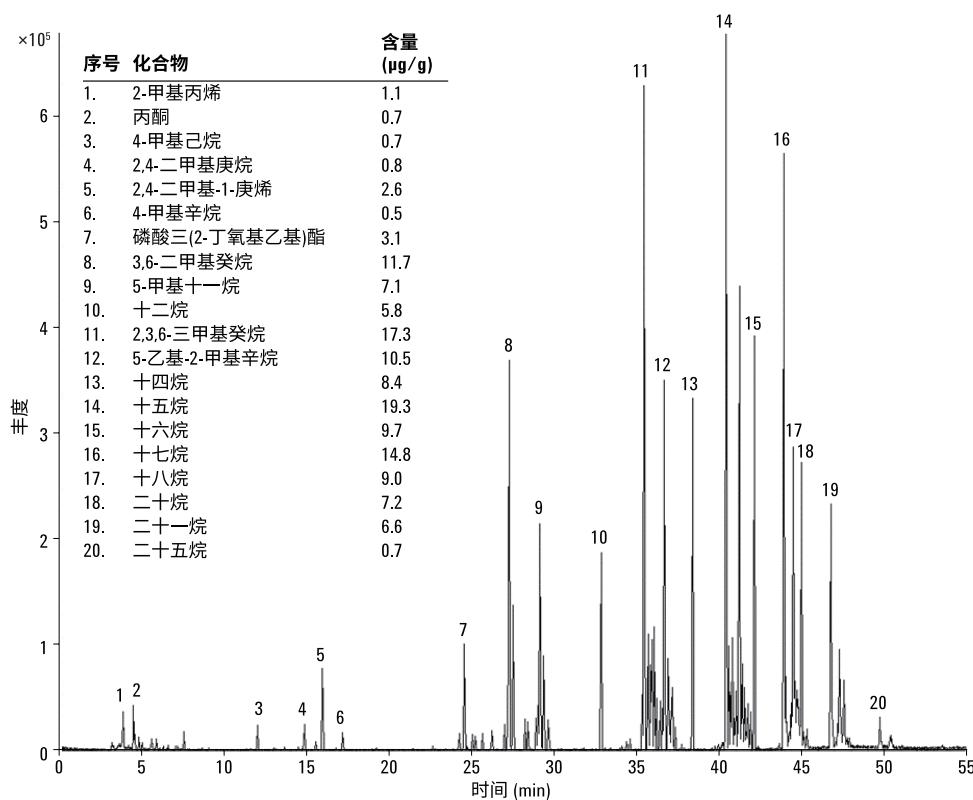


图 1. 31.4 mg 聚丙烯样品的 VOC 分析

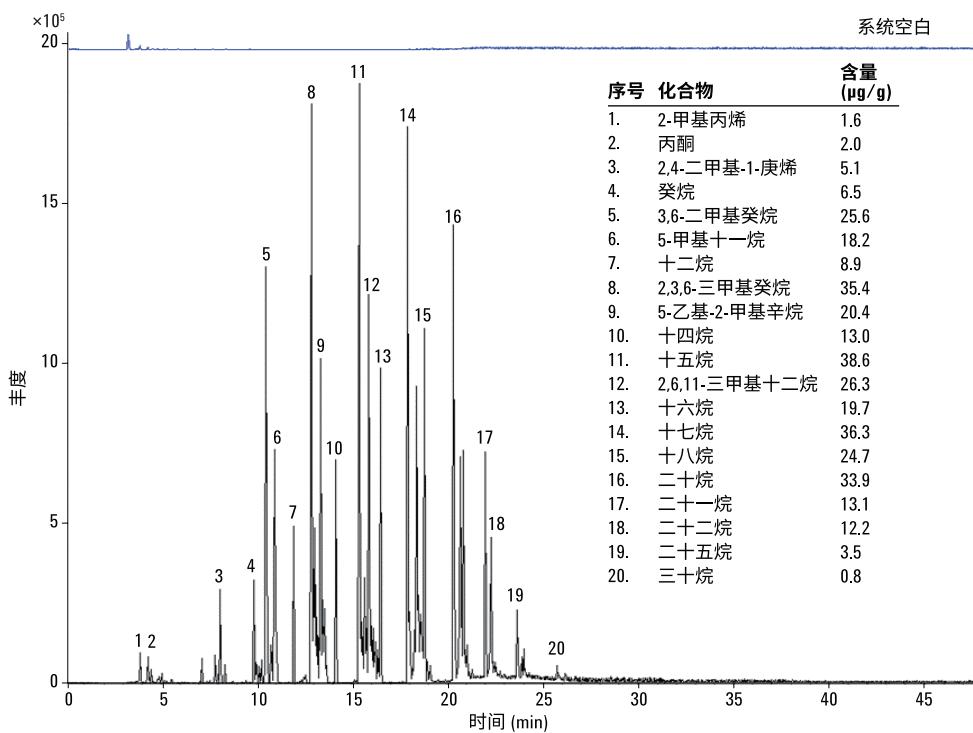


图 2. 聚丙烯样品与系统空白的 FOG 分析, 说明高沸点化合物未产生交叉污染

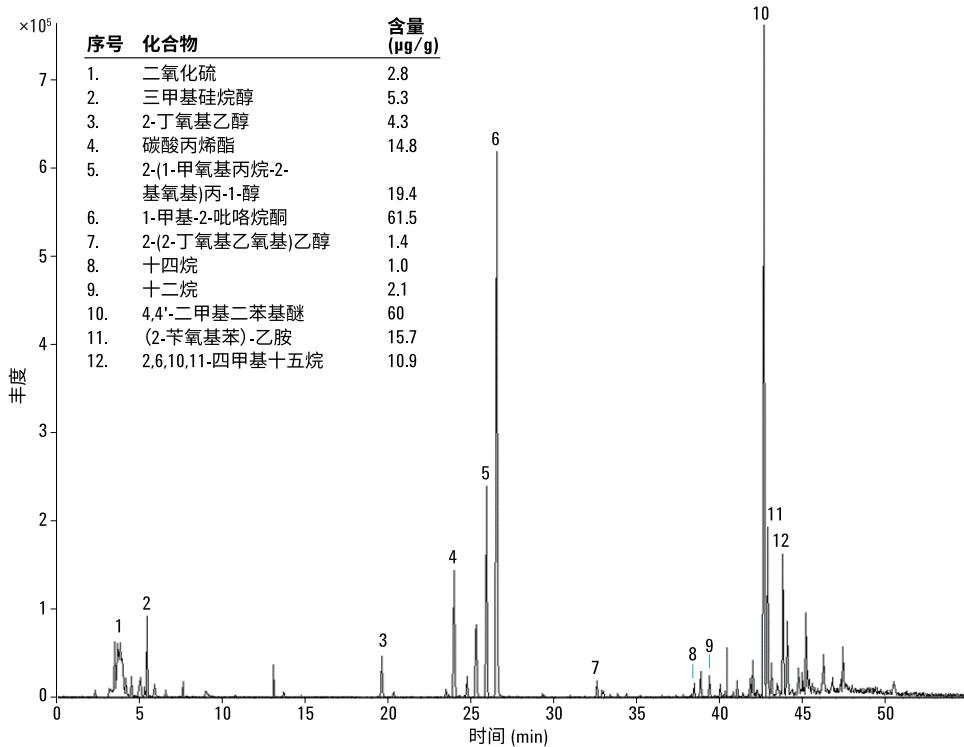


图 3. 12.5 mg 人造革样品的 VOC 分析

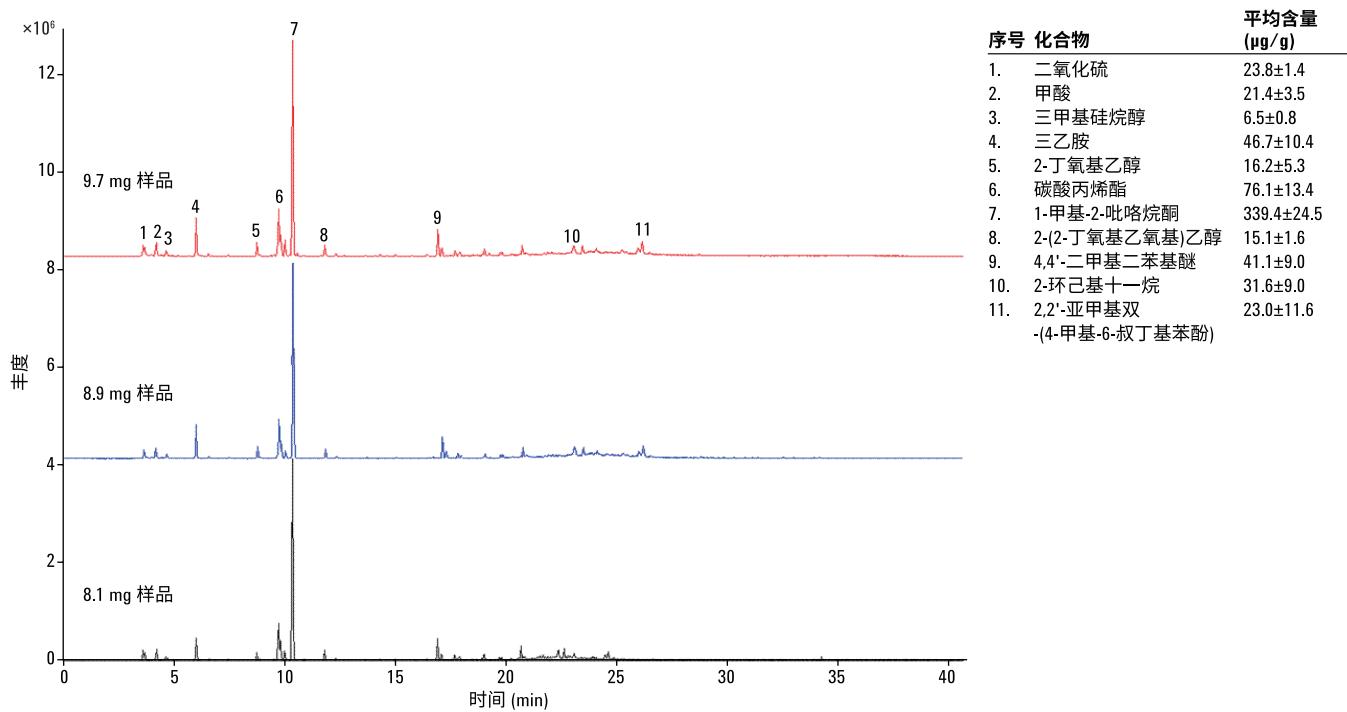


图 4. 三个人造革样品的 FOG 分析

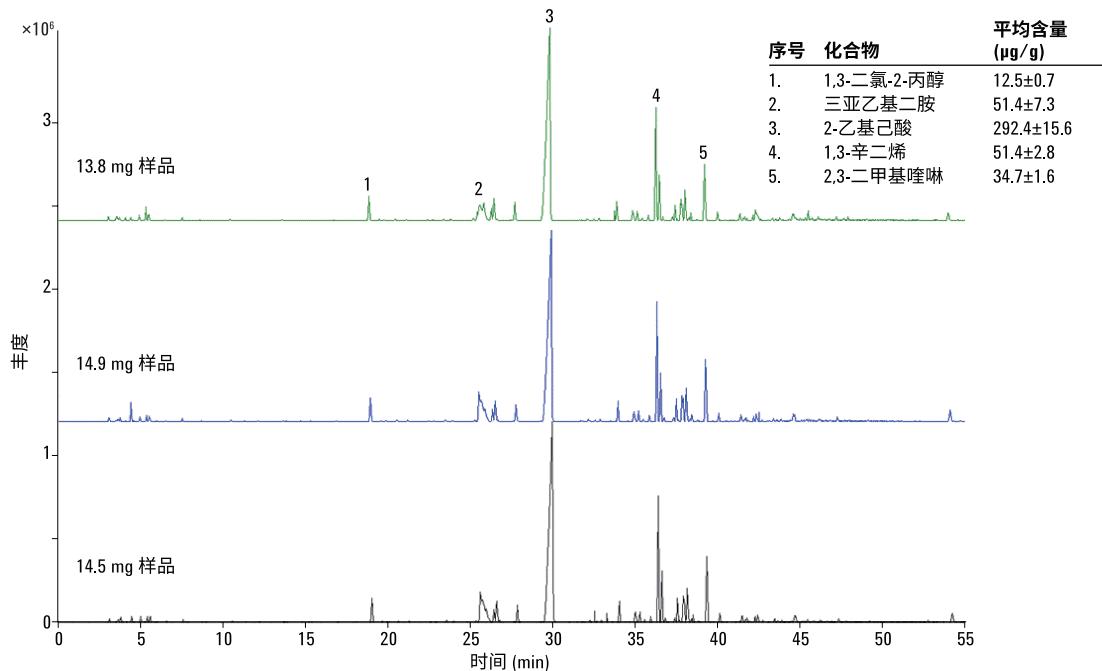


图 5. 三个泡沫样品的 VOC 分析

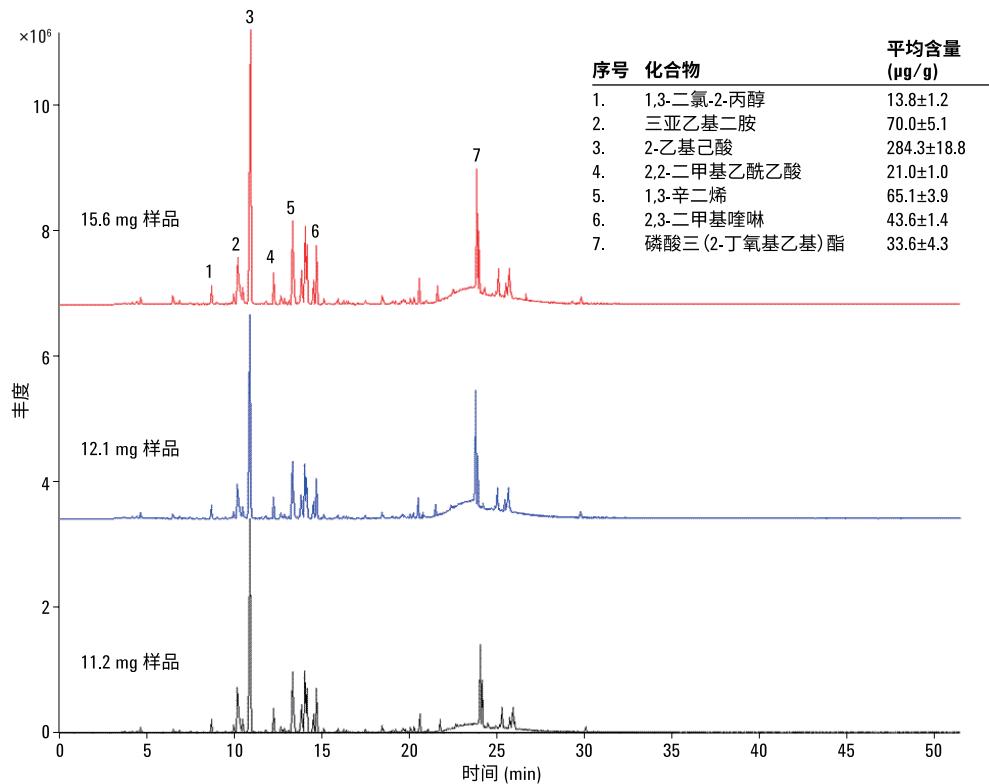
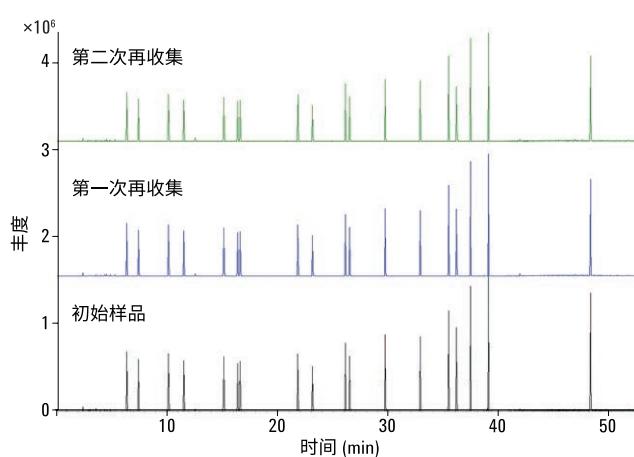
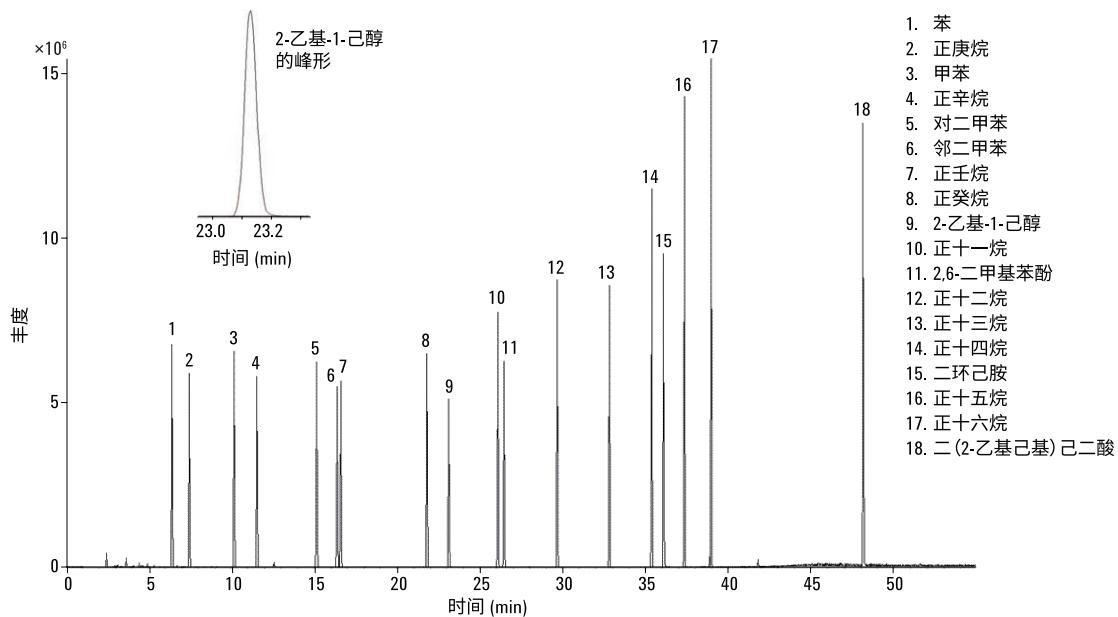


图 6. 三个泡沫样品的 FOG 分析

采用 Markes 标液注射器 (CSLR) 将 $1 \mu\text{L}$ 活性混标随惰性气体进样至活化 Tenax TA 吸附管的采样端。在分析过程中，样品的分流部分由另一根经活化的 Tenax TA 吸附管进行再收集。图 7 显示了上样 $1 \mu\text{L}$ 活性测试混标并在 VOC 分析条件下脱附的 Tenax TA 吸附管的分析色谱图。重复该流程，可得到一个样品的三个分析结果（图 8）。

三幅色谱图之间未产生明显偏差，表明样品未在系统中损失，从而验证了所有分析物的完全回收。



甲苯分析的重现性

将 $0.5 \mu\text{g}$ 甲苯样品分别进样至 20 根填充 Tenax TA 的吸附管中。对这 20 个样品在一周内完成分析，并得出以下数值结果：

- 平均回收率：100%
- 标准偏差：5%
- 最低回收率：92% (80%)
- 最高回收率：110% (120%)

这些结果符合 VDA 方法 278 中规定的限度（括号内）。

线性与定量限/检测限

通过配制一系列液体标样（甲苯和二十烷 ($n\text{-C}_{20}$) 的甲醇溶液以及三十二烷 ($n\text{-C}_{32}$) 的正己烷溶液）证明了 $0.01\text{--}5 \mu\text{g}$ 范围内的系统线性。将这些标样随洁净的惰性气体流引入活化 Tenax TA 吸附管的采样端。

根据 VDA 方法 278 中描述的步骤确定检测限和定量限。分流和气相色谱条件分别对应于 VOC 和 FOG 方法参数。将所有吸附管在 320°C 下进行脱附，以确保标准溶液从 Tenax TA 吸附剂中完全回收。

图 9-11 显示了甲苯、二十烷和三十二烷的系统线性曲线。

每个化合物均采用 0.01-0.10 μg 的载样范围测定 LOD 和 LOQ 值（表 2）。

表 2. 在 0.01-0.10 μg 载样范围内研究的三种化合物的检测限值 (LOD) 和定量限值 (LOQ)

化合物	LOD*	LOQ
甲苯	0.006 μg (< 0.04 μg)	0.017 μg
二十烷	0.006 μg (< 0.06 μg)	0.02 μg
三十二烷	0.009 μg (< 0.06 μg)	0.02 μg

* VDA 方法 278 中引用的限值在括号中给出

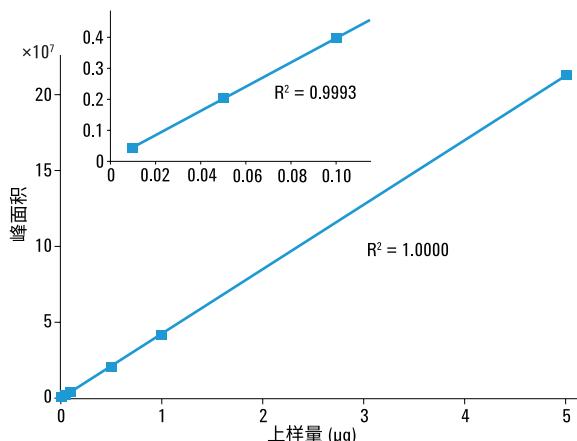


图 9. 甲苯在载样范围 0.01-5 μg 与 0.01-0.10 μg (插图) 内的线性

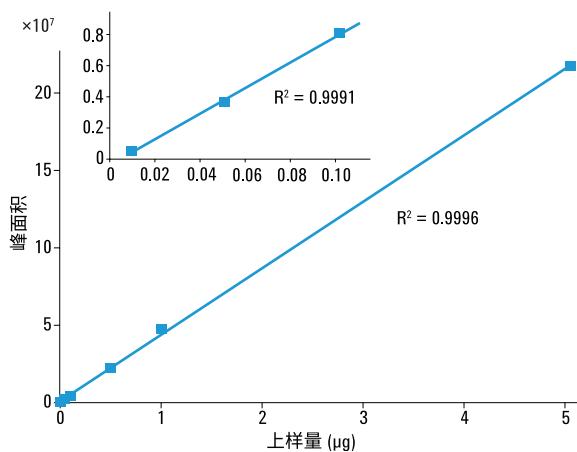


图 10. 二十烷在载样范围 0.01-5 μg 与 0.01-0.10 μg (插图) 内的线性

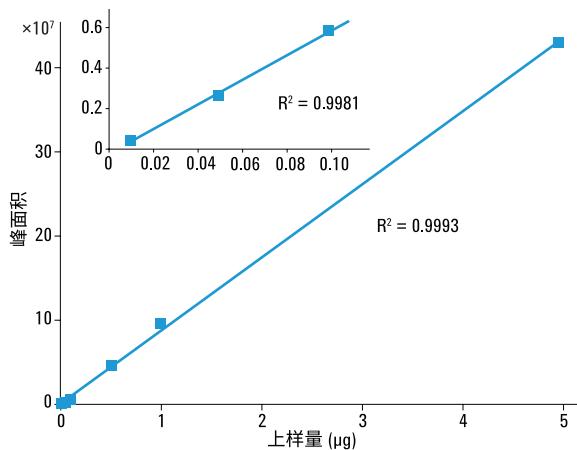


图 11. 三十二烷在载样范围 0.01-5 μg 与 0.01-0.10 μg (插图) 内的线性

结论

本研究展示了 Markes TD-100 自动化热脱附系统对汽车装饰材料的分析适用性，分析符合 VDA 方法 278 的要求。

对多种典型装饰材料/标准溶液的分析表现出以下性能：

- 优异的线性
- 极低的检测限/定量限
- 活性（极性）化合物的良好峰形，证明了系统具有出色的惰性
- 沸点极高的化合物也可获得重现结果

VDA 方法 278 所必需的 TD-100 的主要特性包括：

- 分析前对每根吸附管进行泄漏检测，以确保数据完整性
- 在分析前后对上样至自动进样器的所有样品管进行有效密封，以防出现交叉污染和挥发性物质的损失
- 惰性流路适用于活性物质
- 反吹和电制冷（无需制冷剂）的聚焦冷阱可实现 C₂ 到 n-C₄₄ 化合物的高效富集和脱附
- 对通过热脱附系统的载气实现完全 EPC 控制，获得最佳保留时间稳定性并改善对微量化合物的定性鉴定
- 通过定量再收集实现重复分析或方法验证，以证明可通过系统实现定量再收集，也可实现方法验证

商标

CSLR™ 和 TD-100™ 是 Markes International 的商标。

Tenax® 是 Buchem B.V. 的注册商标。

在规定的分析条件下执行应用。在其他条件下操作或采用不兼容的样品基质，可能影响显示出的性能。

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2017
2017 年 7 月 12 日, 中国出版
5991-8265CHCN



Agilent Technologies