

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2021033

环境测试舱回收率测试方法的研究

朱海欧, 张桂珍, 卢志刚

(南京海关工业产品检测中心, 江苏南京 210001)



摘要: 采用液体标样注入、采样管先连续后间隔采样、自动热脱附仪(ATD)和气相色谱/质谱(GC/MS)联用分析、数据拟合积分计算等方法和技术,建立了挥发性有机化合物(VOCs)环境测试舱(简称VOCs舱)对8种VOCs(甲苯、乙烯基环己烯、对二甲苯、苯乙烯、2-乙基己醇、萘、4-苯基环己烯和正十二烷)的回收率测试方法。对比两台VOCs舱回收率的测试结果发现,对小分子化合物的回收率数据基本一致,均在83%~99%之间;但对大分子化合物的回收率数据存在明显差异,建议尽早开展制定VOCs舱回收率的测试标准。甲醛测试舱(简称甲醛舱)对8种VOCs的回收率测试结果远低于VOCs舱,尤其是萘和4-苯基环己烯,其回收率小于11%,建议在采用改造甲醛舱进行VOCs测试时多关注甲醛舱对于VOCs回收率的影响。

关键词: 环境测试舱; 回收率; 挥发性有机化合物(VOCs)

中图分类号: TS664; S781.41 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694(2022)01-0075-05

Study on the Test Method of Recovery Rate for Environmental Test Chamber

ZHU Hai-ou, ZHANG Gui-zhen, LU Zhi-gang

(Nanjing Customs Industrial Products Testing Center, Nanjing 210001, Jiangsu, China)

Abstract: The recovery rate of eight volatile organic compounds (VOCs), including Toluene, Vinylcyclohexene, p-Xylene, Styrene, 2-Ethylhexyl Alcohol, Naphthalene, 4-Phenylcyclohexene and n-Dodecane, was determined in the environmental test chamber by the liquid standard injection, continuous sampling and interval sampling, automatic thermal desorption (ATD) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) analysis, and integral area calculation. The comparison of the recovery rate of the two VOCs environmental test chambers showed that the recovery rate of small molecular compounds were consistent, ranging from 83% to 99%; however, there were significant differences in the recovery rate of large molecular compounds. It was recommended that it was urgent to develop the test method standards of VOCs for the test chamber recovery rate. The recovery rate of eight VOCs in the formaldehyde chamber was much lower than that in the environmental test chamber, especially for Naphthalene and 4-Phenylcyclohexene, for which the recovery rates were less than 11%. It was recommended to pay more attention to the impact of the formaldehyde chamber on the recovery rate of the VOCs when the formaldehyde chamber was modified for VOCs testing.

Key words: environmental test chamber; recovery rate; volatile organic compounds (VOCs)

收稿日期: 2021-04-05; 修改日期: 2021-04-25

作者简介: 朱海欧(1978—),男,研究员。Email: h.o.zhu@qq.com

挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 是指具有不同功能基团的一类有机挥发化合物的总称。VOCs 被吸入人体后, 由于具有脂肪可溶性和沉淀性而留存在体内, 给人体造成极大的危害^[1]。人造板等室内装饰材料释放有害物质引发环境保护和职业安全等相关问题, 正逐渐引起人们的关注。我国强制性标准 GB 50325—2020《民用建筑工程室内环境污染控制标准》中, 对装饰材料释放的苯、甲苯、对(间)-二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、乙苯、乙酸丁酯和十一烷等8种VOCs提出了限量要求。

目前, 国内外对人造板等材料释放VOCs的研究多采用环境测试舱法^[2-4]。Chi-Chi Lin^[5]研究了56 L的VOCs环境测试舱(简称VOCs舱)的操作参数(温度、相对湿度和空气交换率)对地板中甲苯、乙苯和二甲苯的释放影响, 发现当温度和湿度增加时, VOCs的释放速率增加; 而空气交换率增加时, VOCs的释放速率降低。笔者前期采用VOCs舱对木质板材、地毯等装饰材料释放VOCs的过程进行了详细的研究, 建立了多系列VOCs的测试方法^[6-7], 为后续研究奠定了基础。

在VOCs的检测过程中, VOCs舱的操作参数(如温湿度、风速、载气背景、回收率等)对VOCs的释放过程影响较大, 因此部分相关标准对VOCs舱设备的具体参数提出了要求。如ISO 16000-9-2006 “Indoor air-Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing-Emission test chamber method”、GB/T 29899—2013《人造板及其制品中挥发性有机化合物释放量试验方法 小型释放舱法》等标准规定, VOCs舱对甲苯和正十二烷的回收率须 $\geq 80\%$ 。然而, 由于VOCs舱的回收率参数测试难度大, 且测试方法少, 一直成为行业中的检测难点, 计量单位很少有开展相关测试。

本文在前期研究的基础上^[6-7], 采用液体标样注入、采样管先连续后间隔采样、自动热脱附仪(ATD)和气相色谱/质谱(GC/MS)联用分析、积分面积计算等方法和技术, 建立了VOCs舱对8种VOCs(甲苯、乙烯基环己烯、对二甲苯、苯乙烯、2-乙基己醇、萘、4-苯基环己烯和正十二烷)

回收率的测试方法; 对典型样品进行了比对试验, 考察了VOCs舱回收率对样品释放VOCs的影响; 同时针对行业中常采用改造甲醛测试舱(简称甲醛舱)进行样品VOCs测试的现状, 考察了甲醛舱对不同VOCs回收率的影响, 并将测试结果与VOCs舱进行了对比分析, 旨在为相关质检机构的测试方法改进和设备升级提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂和材料

1) 标准品试剂: 甲苯、对二甲苯、苯乙烯、正十二烷标准品(Sigma-Aldrich化学公司); 乙烯基环己烯、2-乙基己醇、萘、4-苯基环己烯标准品(Dr. Ehrenstorfer公司); 甲醇(色谱纯, Sigma-Aldrich化学公司)。

2) 标准溶液: 以甲醇为溶剂, 配制上述试剂的混合标准溶液。混合标准溶液中甲苯、乙烯基环己烯、对二甲苯、苯乙烯、2-乙基己醇、萘、4-苯基环己烯和正十二烷的质量浓度分别为406.7、360.0、386.7、373.3、300.0、766.7、400.0和340.0 ng/ μ L。

3) 家具样品: 灰色软体沙发两个, 面料为棉麻布料, 内里填充高密度海绵。市购。

1.2 仪器设备

1) 测试舱: 1# VOCs舱, 内舱尺寸为990 mm(L) $\times$ 1 100 mm(W) $\times$ 920 mm(H); 2# VOCs舱, 内舱尺寸为950 mm(L) $\times$ 960 mm(W) $\times$ 1 090 mm(H); 3# 甲醛舱, 内舱尺寸为800 mm(L) $\times$ 890 mm(W) $\times$ 1 400 mm(H)。均为市购。试验过程中设置空气交换率为1次/h, 温度为23 $^{\circ}$ C, 相对湿度为50%。

2) 二级自动热脱附仪(ATD): 不锈钢吸附管, 规格为6.5 mm $\times$ 90 mm, 填充400 mg的Carbopack B/CarbosieveTM S-III吸附剂。

3) 气相色谱/质谱(GC/MS): MS检测器, EI离子源; 石英毛细管色谱柱60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m。

4) ATD联用GC/MS(ATD-GC/MS): 载气为N₂, 流速1.0 mL/min; ATD的分析条件见文献^[6-7]; GC初温40 $^{\circ}$ C, 保持1 min, 以3 $^{\circ}$ C/min速率升至250 $^{\circ}$ C, 保持15 min; GC/MS接口温度250 $^{\circ}$ C; 离子源温度250 $^{\circ}$ C; 扫描范围45~450 amu。

1.3 试验方法

将一个培养皿(玻璃材质, 尺寸 $\Phi 70\text{ mm}\times 15\text{ mm}$)置于支架台上^[8], 放入VOCs舱或甲醛舱中, 确保培养皿位于测试舱的中心位置。试验前, 采用注射针或移液管移取1 mL混合标准溶液注入到培养皿中, 立刻关闭舱门。连接吸附管于测试舱出口开始采样, 以100 mL/min的流速抽取一定体积的待测气体后立刻进行ATD-GC/MS测试, 定性定量分析吸附管脱附出的8种VOCs。

2 结果与讨论

2.1 吸附管吸附量的探究

为了考察Carbopack B/Carbosieve™ S-III吸附管的吸附能力, 探究其饱和吸附量, 以了解采用该吸附管实际采样时采样容量的限制, 首先对混合标样在吸附管中的吸附量情况进行研究。吸取一定质量的标准溶液, 注入到吸附管中, 在150 mL/min的高纯 N_2 下吹扫5 min后, 进行ATD-GC/MS分析。测试结果见图1。

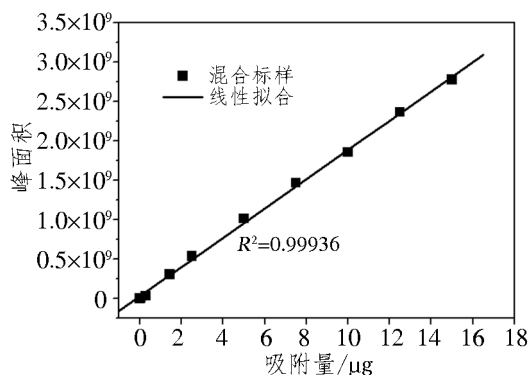


图1 混合标样在吸附管中吸附量的变化情况

Fig.1 Change of adsorption capacity of mixed standard samples in adsorption tube

图1显示, 随着VOCs的注入, 吸附量越大, 峰面积越大, 但即使在15 μg 的高吸附量下, 峰面积与吸附量仍成线性关系, 此时吸附管仍未达到吸附饱和。因此可以得出, 在本研究的试验条件下, 采用Carbopack B/Carbosieve™ S-III吸附管进行采样, 可实现对测试舱流出VOCs的充分捕集。

2.2 采样方式的确定

为确定采用何种采样方式, 首先需要了解不同VOCs是如何流出测试舱的。以1# VOCs舱为例, 试验时将标准溶液注入培养皿中立刻关闭舱

门, 同时开始采样, 采样时间10 min, 以采样结束时间作为计时点, 记为0.17 h (约为0.2 h); 在30 min时再次开始采样, 采样时间10 min, 以采样结束时间作为计时点, 记为0.67 h (约为0.7 h); 以此类推, 可获得不同时间的各种VOCs流出率的变化情况, 具体见图2。

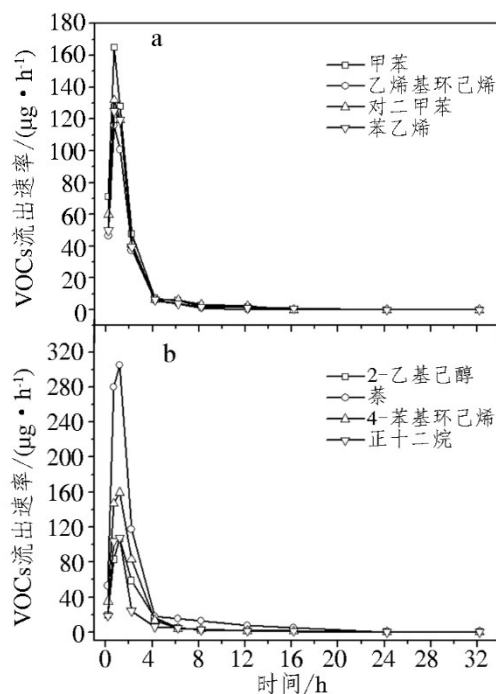


图2 8种VOCs的流出速率随时间变化情况

Fig.2 The efflux rates of eight types of VOCs over time

图2a显示, 随着时间的延长, 4种VOCs的流出速率先逐渐变大, 在0.7 h时达到最高值; 然后随着时间的变化急剧下降, 在16.2 h后几乎为0, 4种VOCs不再流出。图2b显示, 试验开始后, 4种VOCs的流失速率快速增加, 在1.2 h时达到最高值; 然后随着时间延长快速下降。但即便超过了16.2 h, 仍有少量VOCs流出。

由图2可以看出, VOCs流出峰值时的时间不同。对于小分子量的化合物(如甲苯、乙烯基环己烯、对二甲苯和苯乙烯), 由于其扩散速率快, 在约0.7 h之前达到最高的流出速率。而对于较大分子(如2-乙基己醇、萘、4-苯基环己烯和正十二烷), 受其扩散系数较低的影响, 其获得最高流出速率的时间较晚, 处于1.2 h左右。因此, 为了准确计算测试舱的回收率, 在试验过程中, 前1 h连续采样。即试验开始后, 采用吸附管连续采样1 h, 然后再在第1、2、4、6、8、12、16、24和32 h时

分别采样，测试不同时间点 VOCs 的流出速率。

2.3 计算模型的确定

试验中，在第 1、2、4、6、8、12、16、24 和 32 h 时分别采样，获得 8 种 VOCs 的流出速率数据。以甲苯和正十二烷为例，二者的流出速率如图 3 所示。通过对数据的拟合，不同 VOCs 的流出曲线，均能很好地符合拟一级衰减模型：

$$y = A_1 \times \exp(-x/t_1) + y_0$$

式中： y —VOCs 流出速率， $\mu\text{g}/\text{h}$ ； x —时间， h ； A_1 、 t_1 和 y_0 为三个拟合参数。

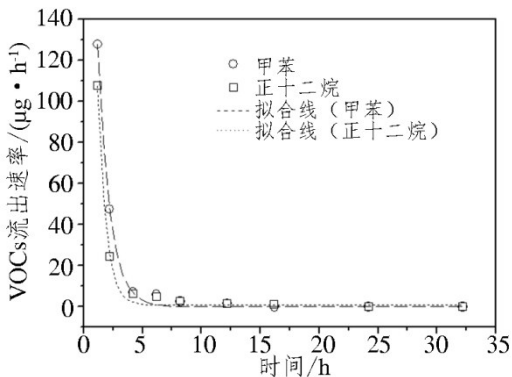


图3 2种有机物流出速率曲线拟合

Fig.3 Fitting of outflow rate curves of two organic compounds

将流出速率曲线数据通过软件拟合，可获得 8 种 VOCs 的模型拟合参数，列于表 1。

表1 8种 VOCs 流出速率曲线拟合参数

Tab.1 Fitting parameters of outflow rate curves of eight VOCs

VOCs 种类	y_0	A_1	t_1	R^2
甲苯	0.0379	417.5731	1.0136	0.99998
乙烯基环己烯	0.0304	328.7568	1.0137	0.99991
对二甲苯	0.2136	421.8619	0.9487	0.99979
苯乙烯	0.2667	442.2303	0.9139	0.99982
2-乙基己醇	-0.1505	224.7723	1.6214	0.99977
萘	0.2919	958.8876	1.0466	0.99989
4-苯基环己烯	-0.8461	378.9693	1.4107	0.99836
正十二烷	0.8692	634.0691	0.6738	0.99802

由表 1 可以看出，8 种 VOCs 模型的弛豫时间 t_1 在 0.6738 至 1.6214 之间，拟合系数均高于 0.998，说明 8 种 VOCs 的模型拟合度较好。

2.4 测试舱回收率的计算

对表 1 中不同 VOCs 的拟合参数，采用积分计算，可以得出 1# VOCs 舱中 8 种 VOCs 在第 1 h 后的流出总量，结果见表 2。

表2 1# VOCs 舱中不同 VOCs 的回收率

Tab.2 Recovery rates of different VOCs in 1# testing chamber

VOCs 种类	测试值/ μg			添加量/ μg	回收率/%
	0~1 h	1~32 h	合计		
甲苯	133.61	248.98	382.59	406.70	94.07
乙烯基环己烯	105.23	196.02	301.25	360.00	83.68
对二甲苯	122.47	241.23	363.70	386.70	94.05
苯乙烯	119.98	246.32	366.30	373.30	98.12
2-乙基己醇	170.72	118.68	289.40	300.00	96.47
萘	334.59	324.51	659.10	766.70	85.97
4-苯基环己烯	204.78	181.42	386.20	400.00	96.55
正十二烷	102.55	192.72	295.27	340.00	86.84

将 1~32 h 拟合计算数值，与前 1 h 的采样结果相加，可以获得 1# VOCs 舱流出 VOCs 的测试值，进而计算出该舱对不同 VOCs 的回收率情况。ISO 16000-9-2006、GB/T 29899—2013 等标准要求，环境测试舱对甲苯和正十二烷的回收率须 $\geq 80\%$ 。由表 2 可知，甲苯、正十二烷回收率 $>86\%$ ，其他 6 种 VOCs 的回收率均 $>83\%$ ，表明 1# VOCs 舱符合标准要求。

2.5 不同测试舱回收率对比

在建立 1# VOCs 舱回收率测试方法的基础上，对不同市购测试舱的 VOCs 回收率进行测试，结果列于表 3。

表3 不同测试舱的 VOCs 回收率

Tab.3 VOCs recovery rate of different test chambers

VOCs 种类	回收率/%		
	1#VOCs 舱	2#VOCs 舱	3#甲醛舱
甲苯	94.07	97.87	30.31
乙烯基环己烯	83.68	93.19	37.45
对二甲苯	94.05	83.49	45.07
苯乙烯	98.12	95.67	34.99
2-乙基己醇	96.47	49.49	14.27
萘	85.97	33.85	10.28
4-苯基环己烯	96.55	28.72	8.49
正十二烷	86.84	36.40	17.08

表 3 显示，1#和 2# VOCs 舱的回收率存在明显差异。对于小分子化合物（甲苯、乙烯基环己烯、对二甲苯和苯乙烯），两台测试舱的回收率基本一致，介于 83%~99% 之间；但对于大分子化合物（2-乙基己醇、萘、4-苯基环己烯和正十二烷），2# VOCs 舱的回收率远低于 1# VOCs 舱。在实际使用过程中，采用 2# VOCs 舱进行 VOCs 释放检测时，

释出的大分子化合物检测量会显著偏低。这种VOCs舱对大、小分子有机物的选择性检出差异，可能源于测试舱所用内舱材料更容易永久吸附大分子有机物，也可能是舱体结构的设计不利于大分子有机物流出导致的。该问题值得进一步研究。

本研究还测试了市购甲醛舱对不同VOCs的回收率情况。由表3可知，3#甲醛舱对8种VOCs的回收率均远低于1#和2#VOCs舱，尤其是苯和4-苯基环己烯，其回收率小于11%。因此，若采用改造甲醛舱进行VOCs检测，除了考虑改善甲醛舱进气系统以减少载气背景浓度外，还需要考虑如何提高VOCs的回收率，使之满足相关标准的要求。

2.6 不同测试舱测试结果对比

采用1#、2#VOCs舱对两个市购软体沙发样品进行检测，测试时间20 h，测试结果见表4。

表4 不同VOCs舱测试样品的结果

Tab.4 Comparison of sample test results of different test chambers

有机物	1# VOCs舱结果/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	2# VOCs舱结果/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
甲苯	1.57	2.10
苯乙烯	15.56	21.46
壬醛	7.62	4.32
2-乙基己醇	3.08	0.00
4-苯基环己烯	21.69	5.58
TVOC	129.90	94.18

由表4可以看出，两个VOCs舱内都检测出了甲苯、苯乙烯、壬醛、4-苯基环己烯。2#VOCs舱内小分子有机物（甲苯、苯乙烯）释放量略高于1#VOCs舱，而大分子有机物（壬醛、2-乙基己醇、4-苯基环己烯）释放量却远低于1#VOCs舱，甚至未检测到2-乙基己醇。这与表3中两舱的回收率数据是一致的，由于2#VOCs舱易于检测小分子化合物，不利于检测大分子化合物，最终使得TVOC的结果（ $94.18\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）低于1#VOCs舱（ $129.90\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。

3 结论

1) 采用液体标样注入、采样管先连续后间隔采样、自动热脱附仪（ATD）和气相色谱/质谱（GC/MS）联用分析、数据拟合面积计算的方法和技术，建立了VOCs环境测试舱（简称VOCs舱）对8种挥发性有机化合物（甲苯、乙基环己烯、

对二甲苯、苯乙烯、2-乙基己醇、萘、4-苯基环己烯和正十二烷）的回收率测试方法。

2) 对于不同VOCs舱，其回收率数据差别较大，而同一VOCs舱对于大分子化合物和小分子化合物在回收率上存在差异性，值得设备制造企业和检测机构的进一步关注。建议开展相关的研究，尽早开展制定VOCs舱回收率的测试方法标准。

3) VOCs舱使用前，需要详尽开展VOCs的回收率检测。对于回收率低的VOCs舱，建议只开展VOCs单体的检测，在充分掌握回收率数据的基础上调整VOCs单体校准因子进行计算。

4) 甲醛测试舱（简称甲醛舱）对8种VOCs的回收率结果明显低于VOCs舱。若采用改造甲醛舱进行VOCs测试，除了考虑改善甲醛舱进气系统以减少载气背景浓度外，还需要认真考虑如何提高甲醛舱对于VOCs的回收率。

参考文献：

- [1] YOU K W, GE Y S, HU B, et al. Measurement of in-vehicle volatile organic compounds under static conditions[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(10): 1208-1213.
- [2] 孙智敏, 孟博, 王震宇, 等. 检测条件对整体木制柜甲醛释放量的影响[J]. 木材工业, 2020, 34(2): 34-37.
SUN Z M, MENG B, WANG Z Y, et al. Effect of test conditions on formaldehyde emissions from whole wooden furniture using A large chamber[J]. China Wood Industry, 2020, 34(2): 34-37.
- [3] 龙玲, 王金林. 4种木材常温下醛和萜烯挥发物的释放[J]. 木材工业, 2007, 21(3): 14-17.
LONG L, WANG J L. Aldehyde and terpene emissions from four species of wood at normal temperature[J]. China Wood Industry, 2007, 21(3): 14-17.
- [4] 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估[J]. 生态环境学报, 2020, 29(2): 319-327.
GAO C L, ZHAO J F, LIU M M, et al. Source analysis and health risk assessment of VOCs in panel-type furniture[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2020, 29(2): 319-327.
- [5] LIN C C, YU K P, ZHAO P, et al. Evaluation of impact factors on VOC emissions and concentrations from wooden flooring based on chamber tests[J]. Building and Environment, 2009, 44(3): 525-533.
- [6] 朱海欧, 陈进, 卢志刚, 等. 地毯有机挥发物的ETC-ATD-GC/MS联用测试法[J]. 印染, 2012, 38(11): 38-41.
ZHU H O, CHEN J, LU Z G, et al. Determination of volatile organic compound in carpets with ETC- ATD- GC/MS method[J]. Dyeing & Finishing, 2012, 38(11): 38-41.
- [7] 朱海欧, 张桂珍, 卢志刚, 等. 热脱附-气相色谱质谱法测定挥发性有机化合物的研究[J]. 木材工业, 2011, 25(5): 16-19.
ZHU H O, ZHANG G Z, LU Z G, et al. Determination of volatile organic compounds by thermal desorption gas chromatography mass spectrometry[J]. China Wood Industry, 2011, 25(5): 16-19.
- [8] 朱海欧. 环境测试舱挥发性有机化合物回收率的测试装置: 201621290020.8[P]. 2017-09-12.

（本文编校 孟凡丹）