

5种吸附剂对家具中挥发性有机物捕集效果的研究

刘萌萌¹, 彭力争¹, 高翠玲¹, 朱海欧², 陈春竹³, 彭友⁴, 韩庆生⁵

(1. 山东省产品质量检验研究院, 山东济南 250102; 2. 南京海关工业产品检测中心, 江苏南京 210001; 3. 山东建筑大学, 山东济南 250102; 4. 禹城福润德木业有限公司, 山东禹城 251200; 5. 山东省家具协会, 山东济南 250101)

摘要: 为扩大家具产品中潜在的挥发性有机物的检测和分析范围, 选择了 VOC 监测领域常用的 5 种吸附剂 (CarbotrapTM、活性炭、CarbosieveTM S-III、Carbopack B/CarbosieveTM S-III 和 Tenax TA), 测试其穿透率, 并根据穿透率最终选择 Carbopack B/CarbosieveTM S-III 和 Tenax TA 用于家具样品试验。结果显示, Tenax TA 吸附剂对丙酮、苯、乙酸乙酯等小分子化合物和萜烯类化合物的吸附捕集效果较差, 而 Carbopack B/CarbosieveTM S-III 吸附剂表现出良好的吸附捕集效果, 可有效满足家具中大范围挥发性有机物的吸附捕集和检测分析。

关键词: 家具; 挥发性有机物; 吸附材料; 穿透率; 捕集效果

中图分类号: TS664; O647.33 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654 (2020) 06-0048-05

Study on Trapping Effects of Five Adsorbents for VOC in Furniture

LIU Meng-meng¹, PENG Li-zheng¹, GAO Cui-ling¹, ZHU Hai-ou²,
CHEN Chun-zhu³, PENG You⁴, HAN Qing-sheng⁵

(1. Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan 250102, Shandong, China; 2. Nanjing Customs Industrial Products Testing Center, Nanjing 210001, Jiangsu, China; 3. Shandong Jianzhu University, Jinan 250102, Shandong, China; 4. Fembelish DE Wood Industry Co.Ltd., Yucheng 251200, Shandong, China; 5. Shandong Furniture Association, Jinan 250101, Shandong, China)

Abstract: Different adsorbents have distinctive adsorption selectivity for volatile organic compounds (VOC) in furniture. In order to expand the detection and analysis range of potential VOC in furniture products, five common adsorbents used in VOC monitoring field (CarbotrapTM, activated carbon, CarbosieveTM S-III, Carbopack B/CarbosieveTM S-III and Tenax TA) were tested for their penetrability. Carbopack B/CarbosieveTM S-III and Tenax TA were selected to be used in furniture sample tests. The results show that Tenax TA has a poor adsorption and trapping effect on Acetone, benzene, ethyl acetate and terpene compounds, while Carbopack B/CarbosieveTM S-III has a good adsorption and trapping effect, which can be effectively applied in the adsorption capture and detection analysis of VOC in furniture.

Key words: furniture; volatile organic compounds; adsorption material; penetration rate; trapping effect

随着人们对健康安全和环保要求的提高, 家具

中挥发性有机物的释放情况逐渐成为国内外检测机构研究的重点。不同材料组成的家具中挥发性有机物的种类和含量不同^[1]。木材作为一种天然资源, 其本身可能释放微量的醛类、萜烯类化合物^[2-5]。以往研究发现, 木家具中挥发性有机化合物的主要成分是苯系物、醛酮类、酯类和烃类等, 其中以苯系物

收稿日期: 2020-03-30; 修改日期: 2020-10-19

基金项目: 国家重点研发计划“家具产品中挥发性有机物 (VOCs) 广谱筛查、高通量筛查技术的研究” (2016YFF0204501)。

作者简介: 刘萌萌 (1982—), 女, 高级工程师。Email: 842991682@qq.com

所占比例最大^[6-7]；不同品类板式家具产品 VOCs 的释放量以及种类存在一定的差异性，但芳香烃类的占比较高^[8]。

家具中挥发性有机物的常用检测分析方法是利用环境气候舱模拟家具使用环境，采用吸附管采集气候舱内一定体积的空气样品，然后用热脱附(ATD)-气相色谱/质谱法(GC/MS)进行定性定量分析。市场上吸附管种类较多，吸附管中填充的吸附剂具有吸附选择性，并直接决定吸附效果，影响最终检测结果的准确性。国家标准 GB/T 31106—2014《家具中挥发性有机化合物的测定》中明确，采用 Tenax TA 或 Tenax GC 采集产品中苯系物和总挥发性有机物(TVOC)。Tenax TA 是目前使用最广泛的一种吸附管，但有研究表明 Tenax TA 对某些化合物，如萜烯类物质易发生穿透行为^[9]。为实现对家具中目标 VOCs 的有效捕集，需要选择更合适的吸附剂。

家具中挥发性有机物的种类繁多，在检测和监管过程中难以囊括所有种类。目前我国相关标准中仅明确了家具产品释放苯系物和总挥发性有机物(TVOC)的检测方法和限量值要求，检测的挥发性有机物涵盖面较窄。鉴于此，笔者选用在 VOC 监测领域常用的 5 种吸附剂，根据 VOCs 在不同吸附剂中穿透率的测试结果，评价 5 种吸附剂对木家具 VOCs 的捕集作用，以期优选适合家具 VOCs 检测的吸附剂，来研究家具产品中不同种类的挥发性有机物的释放情况，为后续家具中挥发性有机物的定性、定量分析和相关标准的制修订提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 家具样品：1#和 2#样品均为聚氨酯漆饰面的水曲柳床头柜、3#样品为弹簧床垫，均为市场购买。

2) 吸附管：不锈钢材质，规格为 $\phi 6.5\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ ，分别填充 5 种吸附剂：CarbotrapTM、活性炭、CarbosieveTM S-III、Carbopack B/CarbosieveTM S-III 和 Tenax TA，填充质量均为 200 mg，编号为 A-E。

1.2 仪器设备

V-1000 型环境测试舱，PE ATD650 型自动热脱附仪，BCT700 PLUS 老化仪，恒流气体采样仪，美国 Agilent 气相色谱/质谱联用仪。

1.3 试验方法

1.3.1 吸附剂选择试验

目标挥发性有机物 VOCs 被吸附剂吸附捕集后，在一定流速的载气吹扫下将发生动态的吸附-脱附平衡，逐渐迁移出吸附管，发生穿透行为。穿透性试验是把两根吸附管串联到热解吸仪上，以一定流速的载气通过吸附管，将 VOCs 标准溶液注入到吸附管中，由管内吸附剂进行吸附-解吸分析，从而得到穿透率。VOCs 的穿透率是评价吸附材料对 VOCs 吸附能力的重要参数；穿透率越低，表明吸附材料对该物质的吸附能力越好。不同吸附材料对不同挥发性有机物的吸附捕集效果存在吸附选择性。试验对 5 种吸附剂捕集目标 VOCs 的效果进行考察，从而选择具有较好吸附捕集效果的吸附管用于后续试验。

首先将已老化的吸附管首尾串联置于老化装置上，用气相进样针吸取 1 μL 质量分数约为 2 000 $\mu\text{g/mL}$ 的目标混合标准工作液注入到吸附管入口处，然后进行吹扫和 ATD-GC/MS 分析。吹扫条件：载气恒定吹扫流速为 150 mL/min，吹扫时间为 60 min。通过比较两根串联的吸附管中的后一根吸附管中 VOCs 的峰面积与两根吸附管中 VOCs 峰面积之和，计算 VOCs 的穿透率。

$$B = \left(\frac{A_2}{A_1 + A_2} \right) \times 100\%$$

式中： B —VOCs 的穿透率，%； A_1 —前一根吸附管中 VOCs 的峰面积； A_2 —后一根吸附管中 VOCs 的峰面积。

1.3.2 标准曲线的绘制

1) 每次试验前将吸附管进行老化处理：在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下，通入 50 mL/min 流量的高纯氮气 15 min，尽可能地去管中留存的 VOCs。

2) 以甲醇为溶剂，分别配制质量分数为 2、5、20、100、500、2 000 $\mu\text{g/mL}$ 目标挥发性有机物标准溶液，并绘制工作曲线，相关系数(R^2)>0.9990。

1.3.3 家具样品试验

参照 GB/T 31106—2014《家具中挥发性有机化合物的测定》中规定的方法，采用环境气候舱-二级热脱附-气相色谱/质谱法分析家具中挥发性有机物。环境测试舱设置条件为：温度(23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度(50 ± 5)%，空气置换率为 1 次/h。家具样品放入

环境舱 20 h 后, 用已老化的吸附管采集舱内空气, 采样流速为 400 mL/min, 采样时间为 15 min, 采样体积为 6 L。采样后立即进行 ATD-GC/MS 分析。每个样品进行平行采样计算结果。

2 结果与讨论

2.1 吸附材料的选择

5 种吸附剂在不同目标物中的穿透率测试结果, 见表 1。可以看出, 5 种吸附剂对于不同物质表现出不同的吸附效果。

Carbosieve™ S-III 对苯、甲苯、乙烯基环己烯、乙苯、 α -蒎烯、 β -蒎烯等大分子有机物的穿透率较高, 极易发生穿透行为, 说明 Carbosieve™ S-III 对此类挥发性有机物的吸附捕集能力较差。Carbosieve™ S-III 是碳分子筛填料, 其碳骨架结构更适合吸附捕集小分子化合物。

Carbotrap™ 对乙酸乙酯和苯的捕集效果较差。Carbotrap™ 是石墨化碳黑吸附剂, 根据目标物的分子大小和形状进行吸附分离, 更适合捕捉 $C_6 \sim C_8$ 烃类化合物。活性炭吸附剂对各种物质的穿透率极低, 在试验过程中发现某些 VOCs 峰面积值呈现较大的波动, 说明脱附行为的重复性较差, 原因可能是活性炭的亲水性和活性炭分子的吸附基团不均匀性造成有机物吸附-脱附行为的不稳定。

丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯等沸点小于 100 °C 的物质和 α -蒎烯、 β -蒎烯等萜烯类物质在 Tenax TA 中的穿透率, 明显高于其他吸附剂。Tenax TA 是疏水性的多孔聚合物吸附剂, 其表面积为 35 m²/g, 是一种弱吸附剂。

相比之下, Carbopack B/Carbosieve™ S-III 吸附剂对所有的目标挥发性有机物几乎都不发生穿透现象, 表现出较好的吸附效果。这是因为 Carbopack B/Carbosieve™ S-III 是复合型吸附剂, 具有更大的表面积, 能够吸附较广范围的 VOCs。

根据以上分析结果, 综合考虑家具样品中 VOCs 释放情况和各吸附剂的吸附特点, 后续试验选择复合型 Carbopack B/Carbosieve™ S-III 和 Tenax TA 吸附剂。

为了考察试验方法的可行性和准确性, 测试了方法的检出限、回收率和精密度 3 个指标。将不同

表 1 目标物在不同吸附剂中的穿透率

Tab.1 Penetration rate of VOC in different adsorption tubes

编号	化合物	穿透率/%				
		A	B	C	D	E
1	丙酮	—	0.00	0.00	0.00	53.32
2	二氯甲烷	—	0.00	0.56	0.04	50.86
3	3-甲基戊烷	0.00	0.00	0.00	0.00	63.18
4	乙酸乙酯	43.38	0.00	0.00	0.00	24.92
5	1-丁醇	0.24	1.43	0.00	0.00	12.78
6	苯	15.28	0.00	6.92	0.89	8.88
7	甲苯	0.00	0.10	9.85	0.14	0.02
8	乙酸丁酯	0.00	0.00	—	0.00	0.00
9	己醛	0.00	0.00	—	0.00	0.00
10	乙烯基环己烯	0.00	0.00	64.88	0.00	0.00
11	乙苯	0.00	0.00	42.41	0.00	0.00
12	对-二甲苯 (间-二甲苯)	0.00	0.00	—	0.01	0.00
13	苯乙烯	0.00	0.00	—	0.00	0.00
14	丙烯酸丁酯	0.00	0.00	—	0.00	0.00
15	邻二甲苯	0.00	0.00	—	0.00	0.00
16	异丙基苯	0.00	0.00	—	0.00	0.00
17	苯甲醛	0.00	—	—	0.00	0.00
18	α -蒎烯	0.00	0.00	50.68	0.00	62.33
19	丙基苯	0.00	0.00	—	0.00	0.00
20	1,3,5-三甲苯	0.00	0.00	—	—	0.00
21	苯酚	0.00	0.00	—	0.00	0.00
22	β -蒎烯	0.00	0.00	52.20	0.00	70.79
23	乙烯基甲苯	0.00	0.00	—	0.00	0.00
24	萘烯	0.04	0.20	67.84	0.01	3.92
25	2-乙基-1-己醇	0.00	—	—	0.00	0.00
26	柠檬烯	0.01	0.00	8.10	0.00	0.19
27	壬醛	0.00	0.00	—	0.00	0.00
28	正十一烷	0.00	—	—	0.00	0.00
29	四甲苯	0.00	0.00	—	0.00	0.00
30	萘	0.00	0.00	—	0.00	0.00
31	4-苯基环己烯	0.00	0.00	—	0.00	0.00
32	正十四烷	0.00	0.00	—	0.00	0.00
33	丁基羟基甲苯	0.00	—	35.45	0.00	0.00

VOCs 的标准溶液按 5 倍关系逐步稀释, 稀释方法同标准溶液的配制过程, 注入到吸附管中, 然后进行 ATD-GC/MS 分析, 计算其检出限为 0.04~2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在 7 支已老化空白吸附管中分别添加 0.1 mg 的 VOCs 混合标准样品, 然后进行 ATD-GC/MS 分析, 计算不同 VOCs 的回收率和精密度。结果表明不同目标物的平均加标回收率为 86.2%~107.1%, 相对标准偏

差(RSD)在2%~11%之间。这些结果表明试验方法具有较好的稳定性和准确性,可以用于家具样品分析检测。

2.2 不同吸附剂对家具样品 VOCs 试验结果

根据穿透率试验结果,CarbotrapTM、Carbopack B/CarbosieveTM S-III 和 Tenax TA 的效果较好,但鉴于 CarbotrapTM 对乙酸乙酯和苯具有较差的捕集效果,最终选择复合型 Carbopack B/CarbosieveTM S-III (编号D)和 Tenax TA (编号E)两种吸附剂,用于研究不同家具产品中 VOCs 的释放情况,检测到的主要 VOC,见表2。

表2 家具样品中检测到的主要 VOC
Tab.2 Test results of VOC in furniture samples

检出物	1# 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		2# 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		3# 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	
	D	E	D	E	D	E
邻二甲苯	20310.24	14192.21	8477.89	6791.07	39.13	38.27
正庚烷	2.60		14197.87	13866.93	126.49	125.33
四氯乙烯	54.67	95.24	60.36	72.49	157.66	96.89
间/对二甲苯	9480.45	8499.40	3508.17	3100.51	48.53	48.21
乙苯	6871.70	4450.82	1748.04	1513.81	38.92	40.25
甲苯	27.93	31.54	143.00	108.31	55.84	55.96
环己烷	4730.9	3032.1	2892.97	2341.48		
2-甲基-1-丙醇	2884.82	1913.4	1844.18	1501.23		
乙酸丁酯	1349.89	892.96	860.56	699.92		
乙酸丙酯	600.60	361.08	31.33	26.75	15.79	9.13
1-丙醇					25.3	25.49
1,2-二溴乙烷	529.08	351.26	136.01	112.94		
1-癸烯			608.3	442.24		
1,1,2-三氯乙烷		17.80			19.04	21.14
1,3,5-三甲苯	216.11	153.72	267.92	206.39	22.92	16.6
2-庚酮	321.86	193.44		14.21		
四氯化碳						16.77
1,1-二氯乙烯	141.95	169.93	139.76	134.82		
1,2,3-三甲苯					11.31	11.3
4-乙基甲苯	48.87	36.82	108.57	79.03	11.99	9.57
环戊酮	184.34	116.74	111.81	89.83		
辛基苯					10.64	10.64
α -苯丙烯					10.37	10.37
叔丁基醇	40.27	44.73				
1,2-二氯丙烷					7.18	10.26
三氯甲烷	3.48	2.43				10.24
乙酸乙酯	38.76	39.09	56.3	52.37	6.75	
3-乙基甲苯					8.33	8.35

续表

检出物	1# 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		2# 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		3# 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	
	D	E	D	E	D	E
乙酸戊酯					7.84	7.52
正十一烷					7.43	8.64
乙酸甲酯			25.95	23.15		
1-十四烯		2.86				
2-丙醇	2.83		24.33	15.25		
正癸烷					6.79	
丙酮			11.32			
TVOC	47845.79	34606.39	35272.02	31238.59	684.48	630.01

表2中仅列出了主要检出物质及其含量。对于1号样品,Carbopack B/CarbosieveTM S-III 吸附管共检测出36种VOCs, Tenax TA 吸附管共检测出41种VOCs;对于2号样品,Carbopack B/CarbosieveTM S-III 吸附管共检测出35种VOCs, Tenax TA 吸附管共检测出44种VOCs;对于3号样品,Carbopack B/CarbosieveTM S-III 吸附管共检测出43种VOCs, Tenax TA 吸附管共检测出45种VOCs。由于样品中检出的VOCs种类较多,每个样品用不同吸附管采样检出的挥发性有机物种类和含量虽然不同但相似,即挥发性有机物均以苯系物、烷烃、卤代烃类和少量酯类为主。

分析3个样品的挥发性有机物检测结果发现, Tenax TA 吸附管中检出的TVOC明显少于Carbopack B/CarbosieveTM S-III 吸附管的,但挥发性有机物的种类多于Carbopack B/CarbosieveTM S-III 吸附管的。Carbopack B/CarbosieveTM S-III 的吸附范围更广;而 Tenax TA 吸附管适合C₆以上的化合物和正己烷到正十六烷之间的TVOC捕集分析。建议研究家具中更广范围的VOCs时,选择 Carbopack B/CarbosieveTM S-III 吸附管。

3 结论

1) Tenax TA 吸附剂对于丙酮、苯、乙酸乙酯等小分子化合物和萜烯类化合物的吸附捕集效果较差,而 Carbopack B/CarbosieveTM S-III 吸附剂表现出良好的吸附捕集效果,可有效满足大范围挥发性有机物的吸附捕集和检测分析。

2) 目前我国现行标准仅限于苯、甲苯、二甲苯

等苯系物和 TVOC 的检测,而家具中释放的 VOCs 种类繁多,因此建议选择其他合适的吸附剂,如复合型吸附剂 Carbopack B/Carbosieve™ S-III 等,扩大对家具产品潜在挥发性有机物的检测和分析范围,进一步提高对家具释放的 VOCs 组分评价的合理性和科学性。

参考文献:

- [1] Ho D X, Kim K H, Sohn J R, et al. Emission rates of volatile organic compounds released from newly produced household furniture products using a large-scale chamber testing method[J]. The Scientific World Journal, 2011(11): 1597-1622.
- [2] Edmone Roffael. Volatile organic compounds and formaldehyde in nature, wood and wood based panels[J]. Holz als Roh- und Werkstoff, 2006(64): 144-149.
- [3] 龙玲, 王金陵. 4 种木材常温下醛类和萜烯类挥发物的释放[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] Mathis Makowski. Comparison of a small and a large environmental test chamber for measuring VOC emissions from OSB made of Scots

- pine(Pinus sylvestris L)[J]. Holz Roh Werkst, 2006(64): 469-472.
- [5] Sumin Kim, Jin-A Kim, Hyun-Joong Kim, et al. Determination of formaldehyde and TVOC emission factor from wood-based composites by small chamber method[J]. Polymer Testing, 2006, 25(5):605-614.
 - [6] 徐微, 李倩, 钱明媛. 环境舱法测试木家具中挥发性有机化合物的研究[J]. 上海计量测试, 2013, 40(4): 26-29.
XU W, LI Q, QIAN M Y. The study of determination of volatile organic compounds from wood furniture in a climate chamber[J]. Shanghai Measurement and Testing, 2013, 40(4): 26-29.
 - [7] 孙克亮. 实木家具 VOC 释放组分水平分析[J]. 广东化工, 2014, 41(22): 196-197.
SUN K L. Solid wood furniture VOC release level of analysis[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 41(22): 196-197.
 - [8] 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.
 - [9] 朱海欧, 卢志刚, 汪蓉, 等. 热脱附气相色谱质谱法测定空气中萜烯有机物[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(3):160-164.
ZHU H O, LU Z G, WANG R, et al. Determination of terpene compounds in air by auto thermal desorption-GC/MS[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(3):160-164.

(本文编校 孟凡丹、向 琴)

行业简讯

国家标准 GB/T 39032—2020《难燃刨花板》正式发布

根据国家市场监管总局、国家标准化管理委员会 2020 年 7 月 21 日发布的中华人民共和国国家标准公告《关于批准发布〈印刷、书写和绘图用原纸尺寸〉等 199 项推荐性国家标准和 3 项国家标准修改单的公告》(2020 年第 17 号),由全国人造板标准化技术委员会归口管理的国家标准 GB/T 39032—2020《难燃刨花板》正式发布,并于 2021 年 2 月 1 日起实施。

难燃刨花板是将各种枝丫材、小径木、速生林木材、木屑等切削成的一定规格的碎片(刨花),经过阻燃、干燥、拌胶、铺装、热压等制成的一种人造板,在建筑及室内装饰装修、家具、船舶及车辆内装修等方面已开始广泛应用,亟待制定标准规范。

2018 年 4 月 1 日正式实施的 GB 50222—2017《建筑内部装修设计防火规范》,对民用建筑及场所、展览性场所以及住宅的装修防火及建筑材料提出了新要求。为推广难燃刨花板的应用,国家标准化管理委员会于 2017 年下达了国家标准《难燃刨花板》(计

划号 20173676-T-432)制定项目。该标准由中国林业科学研究院木材工业研究所、应急管理部四川消防研究所等 18 个单位共同制定。

GB/T 39032—2020 规定了难燃刨花板的术语和定义、产品分类与型号、要求、测量及试验方法、检验规则及标识、包装、运输和贮存,适用于具有难燃性质的干燥状态下和潮湿状态下使用的普通型、家具型、承载型和重载型刨花板。

该标准的颁布实施,对规范难燃刨花板产品生产、销售和应用,推动难燃刨花板在室内装饰装修领域的应用,促进产业技术进步和提高行业的整体竞争力等具有重要意义。同时,该标准作为 2018 年 4 月 1 日正式实施的强制性国家标准 GB 50222—2017《建筑内部装修设计防火规范》的配套标准,在丰富和完善我国消防安全应用标准,降低火灾风险,保障人民生命财产安全方面也具有重要意义。

全国人造板标准化技术委员会秘书处 赵有科