

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2020017

气袋法快速检测家具部件中挥发性有机物的方法

王晓旭, 张晓波, 姚晨岚

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)



摘要: 采用气袋法采集家具部件释放的挥发性有机物(VOCs), 通过研究家具部件在气袋中放置时间、气袋充气量和承载率对VOCs释放的影响, 得出较佳的气袋法测试条件: 以家具部件承载率5~10 m²/m³为标准, 将家具部件放在大小合适的气袋中, 充入气袋总体积1/2~2/3的高纯氮气, 放置60 min后进行采样、分析。相比于标准环境舱检测法, 该方法的检测成本低、耗时短、灵活性强, 便于家具企业在生产和销售环节对家具VOCs释放的监控与管理。

关键词: 气袋法; 家具部件; 快速检测; 挥发性有机物(VOCs)

中图分类号: O647.33; TS664

文献标识码: B

文章编号: 2096-9694(2021) 01-0071-06

Sampling Bag Method of Volatile Organic Compounds in Furniture Components

WANG Xiao-xu, ZHANG Xiao-bo, YAO Chen-lan

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

Abstract: This research project investigated the volatile organic compounds (VOCs) released from furniture components using the sampling bag method. The influence of the time of which furniture components are placed in sampling bags, the volume of sampling bags, and the loading rate on their VOCs release was studied. The optimal testing conditions of the air bag method are obtained: at the bearing capacity of furniture components of 5~10 m²/m³, the furniture components are placed in the appropriate size of sampling bags accordingly. High purity nitrogen was flushed into the sampling bag at the volume ratio of 1/2~2/3 to the total volume of the air bag. After 60 minutes, air samples from the sampling bag were taken and analyzed. Compared with the standard environmental chamber detection method, this method is conducted at a low detection cost and a short detection time, with a strong flexibility. This method is suitable for measuring VOCs during the manufacturing process and in marketplaces in the furniture industry.

Key words: sampling bag method; furniture components; rapid detection; VOCs

室内空气污染对人类健康的影响已引起人们的广泛重视, 其中家具产品是室内挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)释放的主要来源之一^[1]。

收稿日期: 2020-02-19; 修改日期: 2020-04-21

基金项目: 国家质量基础的共性技术研究与应用重点专项“家具产品中挥发性有机物(VOCs)国内外检测技术和标准的验证比对及检测设备的研究”(2016YFF0204504)。

作者简介: 王晓旭(1989—), 男, 工程师。Email: wangxxsqi@163.com

通讯作者: 姚晨岚, 女, 高级工程师。Email: yaochl@126.com

家具产品在生产制造中不可避免地用到胶黏剂、油漆等, 导致其在使用过程中会释放一定量的VOCs^[2-3]。目前国内家具相关产品的VOCs检测, 主要采用气候舱法^[4], 该方法检验周期较长, 一般在7~28 d^[5-6], 且设备昂贵, 检测费用较高; 另外, 家具原材料组成、制造工艺及使用条件差异巨大, 产品量大面广, 而气候舱法一般只能在实验室内进行检测, 无法大规模推广和应用于生产、销售和使用环节。

鉴于此, 为更好地控制家具VOCs的污染, 提

高检测的灵活性和便利性,有必要开发家具部件释放 VOCs 的快速检测方法。本研究采用无吸附的气体采集袋,将家具部件根据一定范围的承载率放置在大小合适的气袋中,然后充入一定量的高纯氮气,保持密封状态一定时间后对袋内空气进行采样,并使用热脱附-气相色谱-质谱联用法(TD-GC-MS)对典型的目标 VOCs 进行定性、定量分析。该方法可作为家具气候舱法的补充和预筛选,旨在提高家具部件 VOCs 释放的检测效率,加强企业在生产环节中对家具部件环保等级的控制。

1 材料与方法

1.1 试验试剂与样品

试样:选取市售木质家具部件,如面板、抽屉、桌腿等,试样具体信息如表1所示。

表1 试样信息表
Tab.1 Sample information sheet

试样编号	试样种类	油漆种类	表面积/m ²
1	桌腿	水性漆	0.1254
2	桌腿	水性漆	0.1018
3	桌腿	水性漆	0.1164
4	板	水性漆	0.1957
5	桌腿	水性漆	0.1124
6	板	油性漆	0.1455
7	板	油性漆	0.1840
8	抽屉	油性漆	0.1960
9	板	油性漆	0.2474
10	板	油性漆	0.3250
11	抽屉	油性漆	0.3593
12	抽屉	油性漆	0.4134
13	板	水性漆	0.1860
14	板	水性漆	0.4090
15	抽屉	油性漆	0.3684
16	板	油性漆	0.2020

试剂:二硫化碳中TVOCs成分分析标准物质 GBW(E)081157~081161。

1.2 试验设备

30、50、70 和 100 L 泰德拉气袋(大连海得科技有限公司);热解析仪 TD-100(英国 MARKES) 7890A+5975C 气质联用仪(安捷伦科技有限公司);IAQ-pro II 恒流采样器(Gilian);1 m³气候舱(济南海纳特科技有限公司)。

1.3 试验方法

考虑到充气量和气袋内 VOCs 浓度的均匀性,

检测用气袋不宜过大,建议容积≤200 L,家具部件最长边长≤800 mm。

家具部件中的 VOCs 在初始阶段向气袋内快速、自由释放,散发速率可认为保持不变。当气袋充气量较小时或承载率较大时,气袋内污染物浓度会在短时间内就达到饱和,不能反映真实的释放水平,降低检测结果准确性。若气袋内充气量过多或承载率偏小时,则会导致气袋内污染物浓度变化缓慢且偏低,无法达到快速检测的要求。因此,确定一个相对较短的时间,且袋内污染物相对稳定的时间尤为重要。综合考虑,首先选择放置时间和气袋充气量这两个因素进行试验,具体步骤如下。

1) 按照试样编号顺序将家具部件放入合适尺寸的采气袋中,并用密封条密封;使用真空泵将袋子抽真空,观察气密性。2) 在气袋不漏气的情况下,充入采气袋 50% 体积的氮气,再抽真空,重复操作 3 次,尽可能降低气袋内本底浓度对检测结果的影响。3) 在 30、50、70 和 100 L 气袋中充入高纯氮气,充气量与气袋总体积比为 1:3、1:2、2:3、5:6,记录充气量,精确到 0.1 L。4) 关闭气阀,保持气袋密封,在 (20±2) °C 放置一段时间 (15、30、60 和 90 min)。5) 检测时先轻晃袋子,使袋内气体混合均匀;再将 Tenax 采样管与泰德拉气袋接口相连,打开气阀,采样器流量为 0.2 L/min,采样时间为 10 min。抽取袋内空气后,使用 TD-GC-MS 进行目标 VOCs 的检测。

1.4 试验分析条件^[7-8]

色谱柱:DB-1MS, 60 m×0.32 mm;柱温:程序升温,初始温度 50 °C 保持 10 min,以 5 °C/min 的速率程序升温至 250 °C,保持至所有目标组份流出。

质谱扫描范围:50~550 amu;溶剂延迟:3 min;离子源温度:230 °C;MS 四极杆温度 150 °C。

解析温度:280 °C;解析时间:10 min;气体流速:50 mL/min;冷阱温度:-50 °C;冷阱中的吸附剂:Tenax TA, 100 mg,传输线温度:280 °C。

2 结果与讨论

2.1 放置时间的确定

将 1~4# 试样放置在合适的气袋中,充气比均为 1:2,分别在放置时间为 15、30、60 和 90 min 时进行取样、检测分析。各试样 TVOC 和主要目标 VOCs

的检测结果随其在气袋中放置时间的变化如图1-2所示。

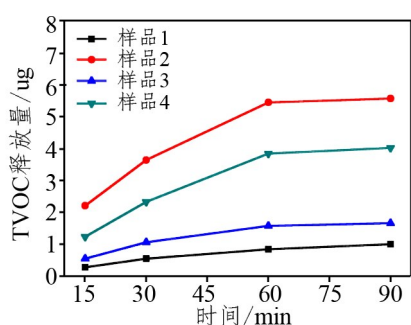


图1 样品TVOC检测结果随其在气袋中放置时间的变化
Fig.1 TVOC concentration measured at various times after furniture components placed in sampling bags

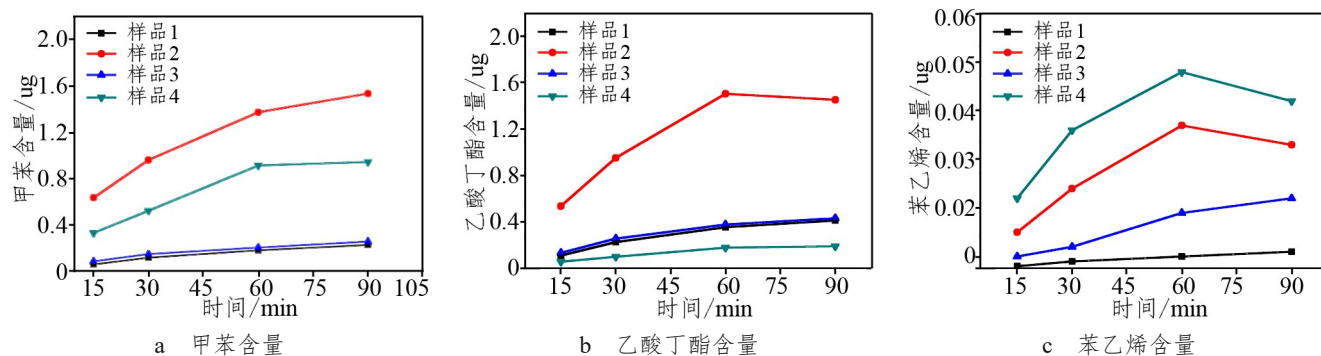


图2 样品主要目标VOCs检测结果随其在采气袋中放置时间的变化
Fig.2 The VOCs concentration of main compounds measured at various times after furniture components placed in sampling bags

2.2 气袋充气量的确定

5~12#样品分别放置在30、50、70和100 L气袋中（充气量与气袋总体积比分别为1:3、1:2、2:3、5:6），放置60 min后TVOC的检测结果如图3所示。

图3显示，当充气比为1:3时，气袋内TVOC释放量相比于其他充气比偏低，这是因为当气袋充气量较小时，试验期间气袋内污染物浓度会在短时间内达到饱和，不能反映真实的释放水平；当充气比为1:2、2:3和5:6时，气袋内VOCs含量达到一个相对平衡的阶段。

样品主要目标VOCs检测结果随不同容量袋子中充气比的变化，如图4所示，其变化趋势与TVOC的变化趋势基本一致。

从图4中可以看出目标VOCs污染物含量的变化基本遵从TVOC含量的变化，当充气量与袋子总体积比1:2~2:3时，污染物释放可以达到相对平衡。

从图1中可以看出，气袋中家具部件TVOC随着样品放置时间的增加而增加，在15~30 min阶段挥发性有机物快速大量地释放，袋子内VOCs含量快速增加，增长率为58%~107%；30~60 min阶段VOCs含量持续增加，增长率为33%~81%；在60~90 min阶段，VOCs含量增长速度缓慢降低，气袋中VOCs含量趋近于饱和，个别样品VOCs含量甚至出现了下降，含量增长率则为-12.5%~25%。由于研究目的是要确定一种家具部件的快速检测方法，需要选择一个相对较短而VOCs含量相对较高的时间点，因此选取60 min作为家具部件在气袋中的最佳放置时间。

当体积比为5:6时，将会使用更多的高纯氮气，因此选取1:2~2:3之间为最佳充气体积比。

2.3 承载率的确定

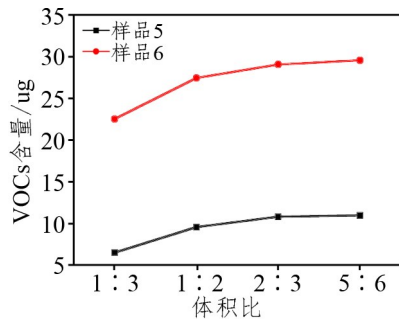
选取2.2节中最佳充气体积比1:2和2:3时的8个试样来计算承载率，结果如表2所示。

从表2中可知，当样品在一定体积的袋子中，分别以最佳体积比（1:2和2:3）充入气体时，承载率介于5~10 m²/m³之间。因此将承载率范围确定为5~10 m²/m³。

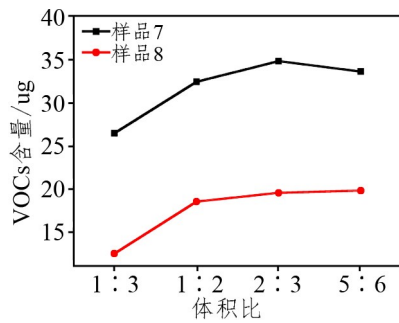
2.4 气袋法与家具标准气候舱法的对比

根据GB/T 35607—2017《绿色产品评价 家具》，家具VOCs检测采用气候舱法，即将家具按体积承载率0.15 m³/m³放入气候舱内，模拟家具使用环境，控制换气率1.0次/h（需要根据实际样品体积承载率调整），气候舱平衡20 h后，对舱内空气进行检测分析^[9]。

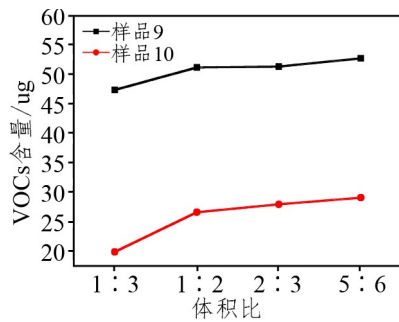
选取16件家具部件样品，以上文中确定的气袋



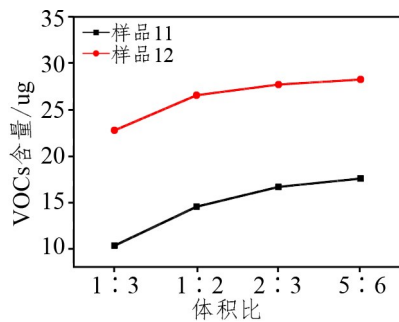
a 30 L 袋子



b 50 L 袋子



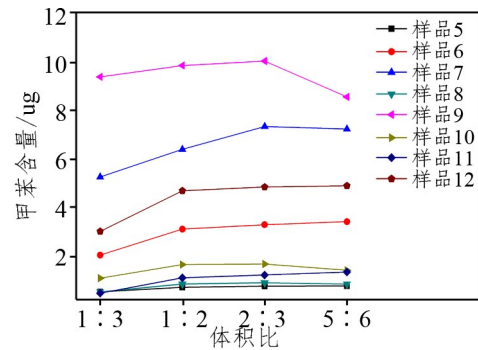
c 70 L 袋子



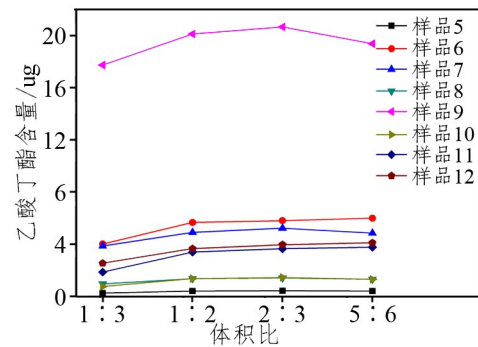
d 100 L 袋子

图3 样品TVOC检测结果随不同容量袋子中充气比的变化
Fig.3 TVOC concentration measured with the charge ratios in various sampling bags of different volumes

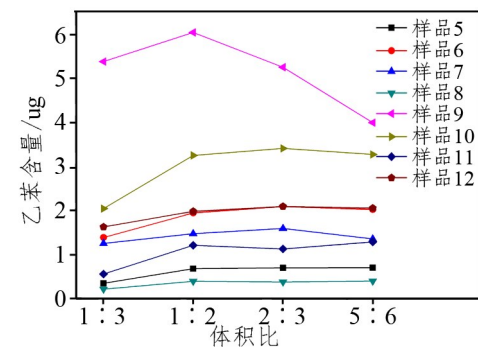
法最优条件进行气袋法检测（放置时间60 min、充气体积比1:2~2:3、承载率5~10 m²/m³），再按照 GB/T 35607—2017附录D进行检测（不进行预处理，直接进舱检测）。两种方法测试样品TVOC的结果见图5。



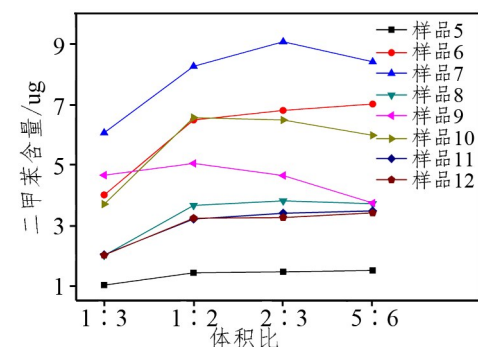
a 甲苯含量



b 乙酸丁酯含量



c 乙苯含量



d 二甲苯含量

图4 样品主要目标VOCs检测结果随不同容量袋子中充气比的变化

Fig.4 VOCs concentration of main compounds measured with the charge ratios in various sampling bags of different volumes

表 2 承载率

Tab.2 Load-carrying capacity

样品编号	充气量:气袋体积	表面积/ m ²	气袋充气 体积/m ³	承载率/ (m ² ·m ⁻³)
5	1:2	0.1124	0.015	7.493
	2:3		0.020	5.620
6	1:2	0.1455	0.015	9.700
	2:3		0.020	7.275
7	1:2	0.1840	0.025	7.360
	2:3		0.033	5.575
8	1:2	0.1960	0.025	7.840
	2:3		0.033	5.939
9	1:2	0.2474	0.035	7.068
	2:3		0.047	5.263
10	1:2	0.3250	0.035	9.257
	2:3		0.047	6.914
11	1:2	0.3593	0.050	7.186
	2:3		0.067	5.362
12	1:2	0.4134	0.050	8.268
	2:3		0.067	6.170

承载率=家具部件表面积/气袋充气体积。

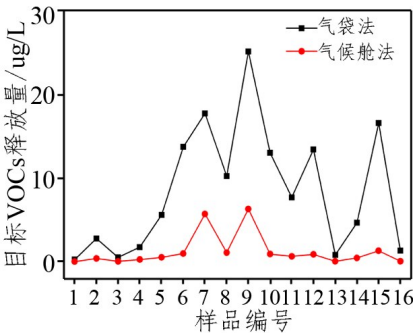


图 5 气袋法与气候舱法检测样品 TVOC 的结果
Fig.5 TVOC concentration compared between the air bag method and the climate chamber method

从图 5 中可以看出，16 组试样气袋法测得的 TVOC 结果均高于气候舱法，大约在 4~16 倍之间。其原因有：1) 气袋法测试条件是处于气袋密封状态，而气候舱内的测试条件空气处于循环置换状态；2) 气袋法的承载率要远高于气候舱法承载率。上述因素导致了气袋法与气候舱法数据有一定的差异，但气袋法与气候舱法的目标 VOCs 浓度从大到小的顺序基本一致。

根据部分样品的 GC-MS 图谱（图 6）可以看出，这三个样品的气袋法 VOCs 组分构成与气候舱法基本一致，只是在特征峰强度上有一定的区别，说明气袋法能较好地还原家具样品在气候舱内目标 VOCs 的释放情况，作为一种快速定性半定量测试

方法，同时作为气候舱法的补充和预筛选，可大大缩短样品的检测周期。

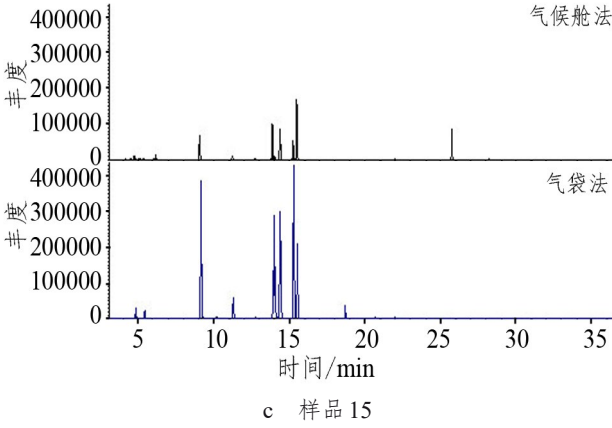
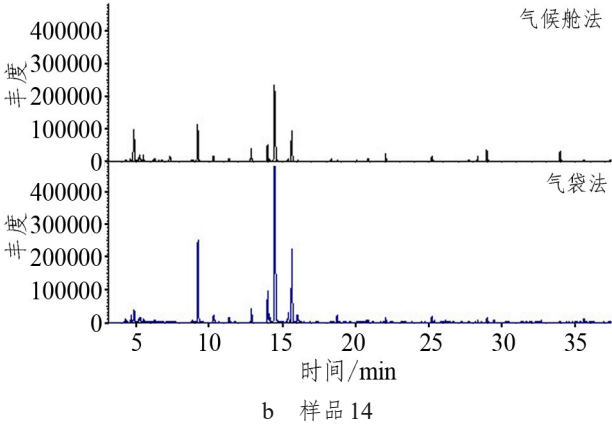
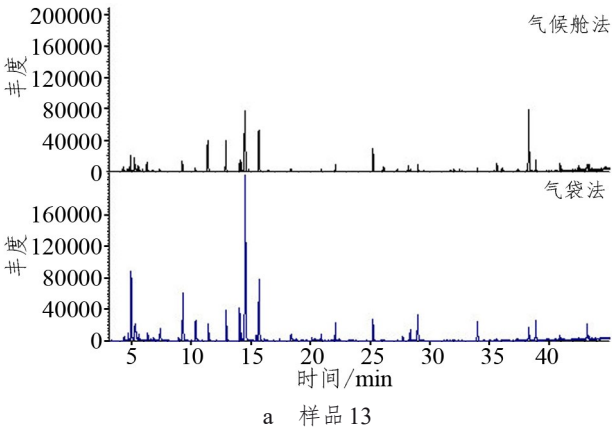


图 6 不同样品气袋法与气候舱法 VOCs 图谱
Fig.6 Comparison of VOCs concentration atlas between the air bag method and the chamber method

2.5 气袋法精密度和回收率

考察了气袋法具有代表性，又能覆盖整个方法的高中低三个水平浓度，0.005 mg/m³、0.025 mg/m³、0.100 mg/m³的精密度和回收率。选用 30 L 气袋，充入高纯氮气 20 L，分别往袋内注入 1 μL 不同

浓度的 VOCs 混合标样, 使气袋中单个 VOC 的理论浓度为 0.005 mg/m³、0.025 mg/m³和 0.1 mg/m³, 每个浓度制作平行气袋样品 6 个。气袋样品静置 60 min 后, 对袋内 VOCs 浓度进行检测分析, 试验结果见表 3。

表 3 分析方法精密度及 6 种物质标准品的回收率

Tab.3 Method precision and recovery rates of six compounds

化合物	精密度						回收率/%
	0.005 mg/m ³		0.025 mg/m ³		0.100 mg/m ³		
	SD/mg	RSD/%	SD/mg	RSD/%	SD/mg	RSD/%	
甲苯	0.0001	2.82	0.0003	1.27	0.0010	1.06	90.0~101.2
乙酸丁酯	0.0002	3.33	0.0005	2.23	0.0012	1.25	92.0~102.0
苯乙烯	0.0002	4.11	0.0006	2.44	0.0016	1.64	86.0~102.5
乙苯	0.0001	2.77	0.0004	1.71	0.0024	2.44	84.0~103.9
对二甲苯	0.0002	4.47	0.0007	2.77	0.0023	2.37	92.0~104.0
邻二甲苯	0.0002	3.62	0.0007	2.98	0.0022	2.26	92.0~102.9

标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)。

表 3 显示, 气袋法对于目标 VOCs 的精密度为 1.06%~4.47%, 回收率为 84.0%~104.0%, 表明该测试方法具有良好的准确性与稳定性。

3 结论

1) 家具部件快速检测方法最佳条件: 以承载率 5~10 m²/m³为标准, 将家具部件放置在大小合适的气袋中, 充入气袋总体积 1/2~2/3 的高纯氮气, 放置 60 min 后进行采样、分析。

2) 气袋法对于目标 VOCs 的精密度为 1.06%~4.47%, 回收率为 84.0%~104.0%, 表明该测试方法具有良好的准确性与稳定性。

3) 气袋法能较好地还原家具部件样品在气候舱

内目标 VOCs 污染物释放的情况, 所以作为一种低成本、快速定性半定量测试方法, 可作为气候舱法的补充和预筛选, 大大缩短样品的检测周期。

参考文献:

[1] 梁宝生, 田仁生. 总挥发性有机化合物(TVOC)室内空气质量评价标准的制订[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(5): 1-3.
LIANG B S, TIAN R S. TVOC standard for indoor air quality assessment in China[J]. Chongqing Environmental Science, 2003, 25(5): 1-3.

[2] Noam E, Berglund B, Johansson I. Joint representation of physical locations and volatile organic compounds in indoor air from a healthy and a sick building[J]. Atmos Wnviron, 2005, 22(3): 451-460.

[3] 李倩, 夏美霞, 王晓旭, 等. 壳聚糖二氧化硅复合湿凝胶的改性及其对木家具中有害物质吸附性能的研究[J]. 材料导报, 2018, 32(z2): 276-279,302.
LI Q, XIA M X, WANG X X, et al. Modification of chitosan-silica composite wet gel and its adsorption properties for harmful substances in wood furniture[J]. Materials Review, 2018, 32(z2): 276-279,302.

[4] ISO 16000-6: 2011 Indoor air — Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID[S]. Switzerland: ISO, 2011.

[5] GB/T 31106—2014《家具中挥发性有机化合物的测定》[s]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[6] 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[s]. Switzerland: ISO, 2006.

[7] 古鸣. GB 18584.2《家具安全 有害物质限量第二部分 木家具》标准解读[J]. 家具, 2016, 37(4): 88-93.
GU M. Interpretation of the standard GB 18584.2《Safety of furniture-Limit of harmful substances-Part 2 Wooden furniture》[J]. Furniture, 2016, 37(4): 88-93.

[8] 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(3): 98-103.
ZHANG X B, WU J X, XU J, et al. Determination of volatile organic compounds in wood furniture by environmental test Chamber-Auto Thermal Desorption-Gas Chromatography/Mass spectrum method[J]. Furniture, 2018,39(3): 98-103.

[9] GB/T 35607—2017《绿色产品评价 家具》[s]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

(本文编校 孟凡丹、向 琴)