

模拟室内环境下不同家具产品中 挥发性有机化合物的检测

陈红军, 张 蕾, 胡艳君, 石鹏途

(湖南省产品质量监督检验研究院, 湖南长沙 410000)

摘要: 模拟室内环境, 采用吸附管捕集-热脱附-气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪, 对不同基材制备家具释放的挥发性有机物(VOCs)进行测试, 并分析主要挥发物的释放规律。结果表明: 随着时间的推移, 不同基材制备家具VOCs释放的浓度下降, 种类减少; 同一容积环境内, 家具承载量越大, TVOC释放浓度越高。

关键词: 家具; 环境释放舱; 挥发性有机物(VOCs); 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)

中图分类号: TS664; TQ224.12 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2019)06-0006-04

Analysis of Volatile Organic Compounds from Furniture in Simulation Indoor Environments

CHEN Hong-jun, ZHANG Lei, HU Yan-jun, SHI Peng-tu

(Hunan Testing Institute of Product and Commodity Supervision, Changsha 410000, Hunan, China)

Abstract: The volatile organic compounds (VOCs) from furniture composed of different materials were detected with Gas Chromatography-Mass Spectrometer in simulation indoor environment. The results showed that the release concentration of the VOCs decreased with time extension. In the same volume environment, the higher the load rate of furniture, the higher the TVOC release concentration.

Key words: furniture ; environmental chamber ; volatile organic compounds (VOCs) ; Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS)

木质家具产品在加工和使用过程中, 都会不同程度地释放挥发性有机化合物(VOCs)^[1], 其主要来源于木材本身、胶黏剂、油漆和其他装饰性材料中的有机物残留^[2-3], 组成极其复杂^[4]。

世界卫生组织(WHO)对VOCs的定义为: 熔点低于室温, 而沸点在50~260℃的挥发性有机化合物的总称^[5]。VOCs对人体健康危害很大, 特别是苯、

甲苯及甲醛等物质。世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单中, 苯、甲醛被列为1类致癌物, 甲苯、二甲苯被列为3类致癌物。

通过环境舱, 模拟室内环境下家具有机挥发物释放情况, 采用吸附管捕集-热脱附-气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪, 定性定量分析VOCs^[6-8], 旨在鉴别家具释放VOCs主要污染物成分、指导家具产品加工以及改善室内空气质量提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 测试样品: 待测家具样品具体信息见表1。

收稿日期: 2018-10-30; 修改日期: 2019-10-13

基金项目: 国家重点研发计划项目“家具产品中挥发性有机物NQI技术集成及示范应用”(2016YFF0204500); “家具产品中挥发性有机物(VOCs)综合释放机理、承载模型、限量值的研究”(2016YFF0204503)。

作者简介: 陈红军(1966—), 男, 高级工程师。Email: tlchj67@126.com。

表1 测试家具样品信息
Tab.1 Information of furniture sample

类别	编号	名称	规格尺寸/cm	基材	备注
板式家具	1	五格柜	60×20×74	E ₁ 级高密度纤维板 (HDF)	
	2	置物架	42×30×59	楠竹	
	3	茶几	120×60×49	实木框架/ E ₁ 级 HDF	
软体家具	4	小圆凳	33×33×28	绒布	
	5	小沙发	58×44×50	PU 革外覆/松木骨架/泡沫海绵填充	
油漆实木家具	6	茶水架	450×305×625	花梨木	油漆饰面
	7	边几	560×328×580	橡胶木框架/ E ₁ 级 HDF	油漆饰面
	8	花盆架	32×32×60	桐木薄木贴面/ E ₁ 级 HDF	油漆饰面

2) 其他材料: 29 种 VOC 混合标样, 质量浓度均为 100 μg/mL; 甲醇溶剂 (色谱纯)。

1.2 仪器设备

1 m³ 环境释放舱; TC-20 型吸附管老化装置; 恒流空气采样器; TD-100 型热脱附仪; 气相色谱-质谱联用仪; 规格为 0.5、1、2 μm 的微量进样针; Tenax TA 吸附管。

1.3 试验方法

1.3.1 测试前准备

Tenax TA 吸附管: 内径 6 mm, 长 90 mm, 填充材料为 2, 6-二苯基吡喃的多孔聚合物, 粒径 0.18~0.25 mm, 60~80 目, 填充料质量 200 mg。

测试前需使用老化装置对 Tenax TA 吸附管进行净化。老化温度 300 °C, 氮气流量 75 mL/min, 初次老化时间 2 h, 后续老化时间为 30 min; 用无尘布对环境释放舱内进行全面清洁和擦拭。开启高温清洁模式, 240 °C 下持续 4~8 h。要求 VOCs 背景浓度不超过 50 μg/m³, 单组分浓度不超过 5 μg/m³, 方可进行试验。

1.3.2 样品采集

将全新密封的家具样品快速拆封, 依次放入舱内, 模拟家具的实际使用环境, 设定温度 (23±2) °C、相对湿度 (45±5) %、空气置换率 1 次/h。

从舱门关闭起, 分别在 1、2、4、8、12、24、29、32、48、53、56、72 h, 用 Tenax TA 吸附管采集舱内气体, 流量 0.2 L/min, 时间 20 min, 并记录温度和压力, 将收集到的气体样品管密封保存。

1.3.3 样品分析

1) 仪器参数设定

TD-100 型热脱附仪: 配 100 位自动进样器; 预吹气体流量 20 mL/min, 时间 0.5 min; 解析温度 300 °C, 时间 5 min, 气体流量 40 mL/min; 冷阱吸附剂为 2, 6-二苯基吡喃的多孔聚合物, 预吹气体流量 40 mL/min, 时间 1 min, 初始温度 -10 °C, 加热温度 300 °C, 时间 5 min; 传输线温度 180 °C。

气相色谱-质谱联用仪: HP-VOC 气相色谱柱: 60 m×0.32 mm×1.80 μm, 中等极性; TRACE 1310-ISQ 型, 载气为高纯氦气, 分离程序: 起始温度 35 °C, 保持 5 min, 以 10 °C/min 速率升至 60 °C, 再以 5 °C/min 速率升至 250 °C, 保持 2 min。质谱条件: 电子轰击离子源 (EI); 离子源温度 300 °C; 电子轰击能量 70 eV; 扫描范围 33~400 amu。

2) 标样分析

利用液体外标法制备 VOCs 标准曲线 (表 2)。将制备好的标准样品系列管在热解析条件下高温脱附, 通过气-质联用仪分析, 得到各进样量的总离子流色谱图 (TIC), 如图 1 所示。

表2 各物质标准曲线信息
Tab.2 Material standard curve information

名称	线性回归方程	R ² 值
甲基叔丁基醚	$y = 2.7335 \times 10^6 + 6.59193 \times 10^5 x$	0.9999
正己烷	$y = 4.88816 \times 10^6 + 6.35941 \times 10^5 x$	0.9997
苯	$y = 5.88756 \times 10^6 + 1.98615 \times 10^6 x$	0.9999
丙二醇甲醚	$y = -3.14627 \times 10^6 + 3.97277 \times 10^6 x$	1.0000
乙二醇乙醚	$y = -1.07003 \times 10^6 + 7.20013 \times 10^5 x$	0.9995
甲苯	$y = 4.44766 \times 10^6 + 5.97548 \times 10^6 x$	0.9994
四氯乙烯	$y = 5.16725 \times 10^3 + 5.91535 \times 10^5 x$	1.0000
乙苯	$y = -1.28566 \times 10^6 + 7.03201 \times 10^6 x$	0.9994
对/间二甲苯	$y = -6.15911 \times 10^5 + 1.14767 \times 10^7 x$	0.9991
乙二醇乙醚醋酸酯	$y = -2.7199 \times 10^6 + 3.07538 \times 10^6 x$	0.9993
苯乙烯	$y = -1.66096 \times 10^6 + 4.08444 \times 10^6 x$	0.9990
邻二甲苯	$y = -7.38682 \times 10^5 + 5.55944 \times 10^6 x$	1.0000
萘	$y = -9.24414 \times 10^6 + 7.01036 \times 10^6 x$	0.9997

3) 样品分析

① 测试 3 类 8 件家具中 VOCs 释放的主要物质。

② 选用软体家具 (小圆凳)、油漆家具 (花盆架) 和板式家具 (置物架) 作为研究对象, 对 TVOC 和频次较高的几类 VOCs 物质的释放规律进行重点研究。

③ 以软体家具 (4 号) 为例, 探讨承载量分别为 1、2、3 个/m³ 时, TVOC 的释放规律。

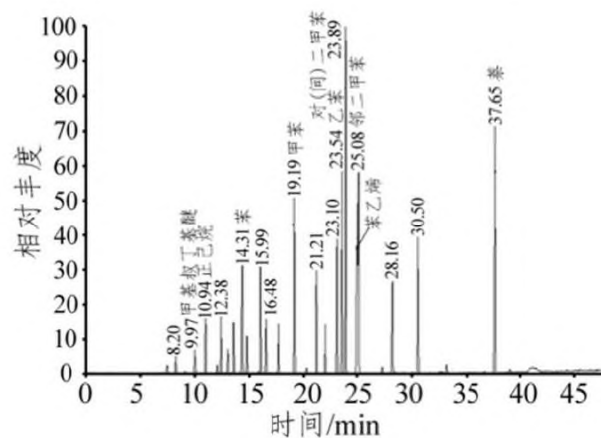


图1 标样总离子流色谱图
Fig.1 Chromatogram of standard sample

表3 测试样品中检出的 VOCs 成分

检出的 VOC 主要成分	检出频次
甲苯、乙苯、对/间二甲苯、邻二甲苯、1,2-二氯乙烷、乙酸仲丁酯、正己醛、乙酸丁酯	8 次
苯、环己酮、萘	7 次
2-乙基己醇、正丁醇、正戊烷、乙酸乙酯、苯甲醛	6 次
正己烷、2-蒎烯、戊醛、正辛醛、乙酸丙酯、乙二醇单丁醚、丙二醇甲醚醋酸酯	5 次
2-甲基戊烷、N,N-二甲基酰胺、苯乙烯、均三甲苯、丙二醇甲醚	4 次

2 结果与讨论

2.1 VOCs 释放物的种类

由所有样品定性结果（表3）可知，8件全新家具释放的 VOCs 种类复杂，超过40种，涵盖了芳香烃类（含苯系物）、烷烃类、卤代烃类、烯烃类、醛酮类、酯类、羧酸类、醇类、醚类等多种类型，且以芳香烃类、醛酮类、酯类为主。

表3显示，从测试样品中 VOCs 成分检出频次可知，最多的是甲苯、乙苯、对/间二甲苯、邻二甲苯、1,2-二氯乙烷、乙酸仲丁酯、正己醛和乙酸丁酯等物质，这几类物质是室内空气污染的主要挥发性有机物。

不同基材的家具，VOCs 释放的种类有差别。板式家具释放的 VOCs 种类相对简单，主要是苯系物；实木家具表面因涂饰油漆，而未干透漆膜涂层的挥发物，需要一段时间才能彻底挥发殆尽，因此导致实木家具释放出的挥发性有害物质种类增多^[8-9]，如1,2,4-三甲基苯、2-乙基对二甲苯、1,3-二甲基-4-乙基苯、1,2,4,5-四甲基苯、五甲基苯等；相比于木质家具，软体家具中酯类物质的检出频次和种类较多，仅次于芳香烃类^[10]。

2.2 VOCs 释放的规律

3类家具释放的 TVOC，及出现频次最高的8种主要 VOCs 组分，其质量浓度随时间的变化情况（C-t），如图2所示。

图2显示，随着时间的推移，TVOC、8种主要 VOCs 物质的释放浓度均呈下降趋势。软体家具中（图2a），甲苯和正己醛的释放量较大，分别占8种 VOCs 总释放量的37%和18%，其他 VOCs 的释放量在 0.004 mg/m^3 以下，占比较小；油漆家具中（图2b），乙酸仲丁酯和乙酸丁酯的释放量在 0.05 mg/m^3 以上，

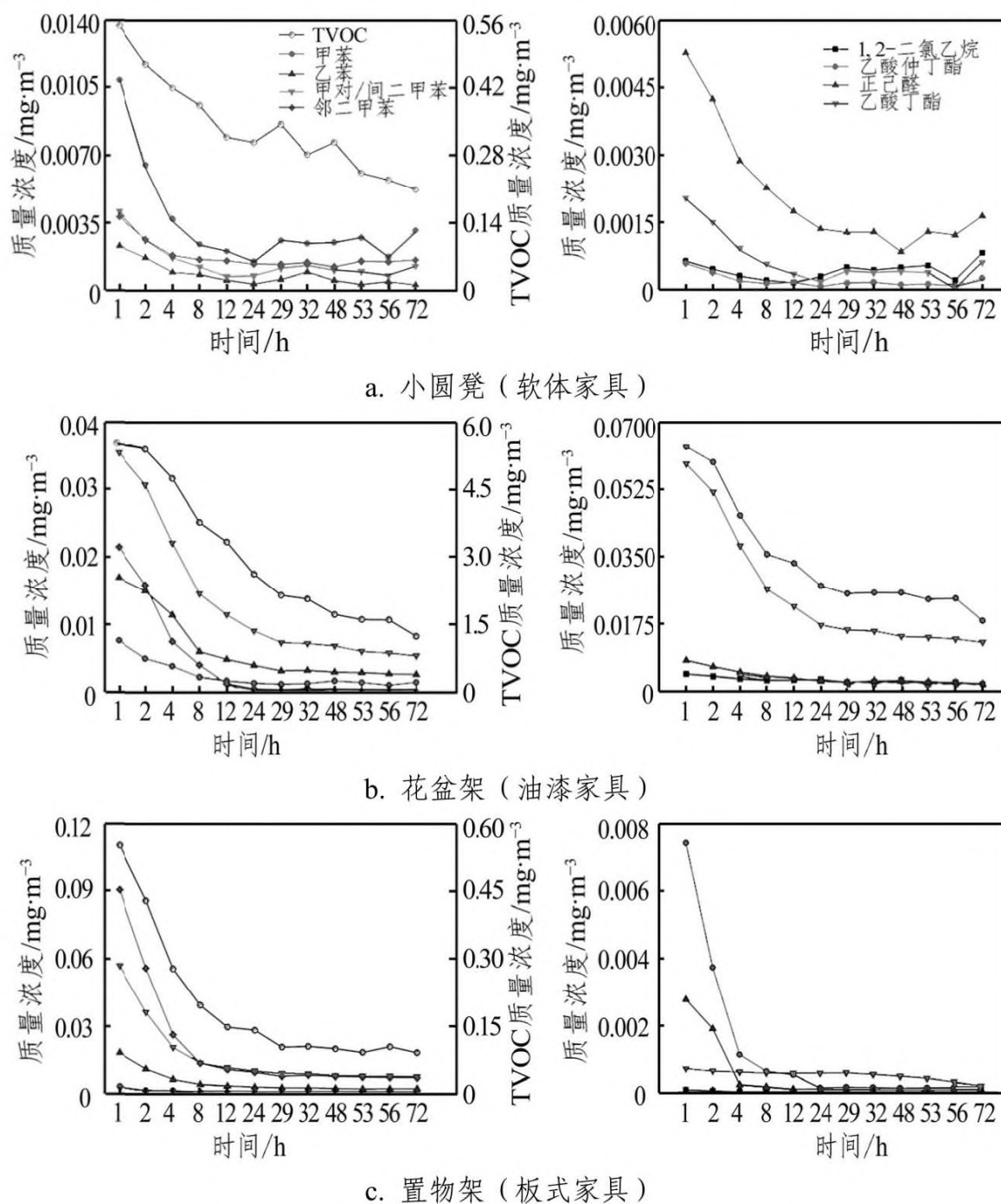


图2 3类家具 TVOC、VOCs 释放的 C-t 图

Fig.2 C-t diagram of TVOC and VOCs emissions from three kinds of furniture

对/间二甲苯的释放量也较大;板式家具中(图2c),苯系物(甲苯、乙苯、对/间二甲苯、邻二甲苯)的释放量最大,占8种VOCs总释放量的94%,其中,邻二甲苯的释放量最大。

随着时间的延长,3类家具中检测到的VOCs组分的种类虽在减少(图3),但到72h时,释放种类最少的软体家具也有15种以上物质被检出,说明全新家具的有害物质释放是一个漫长的过程。

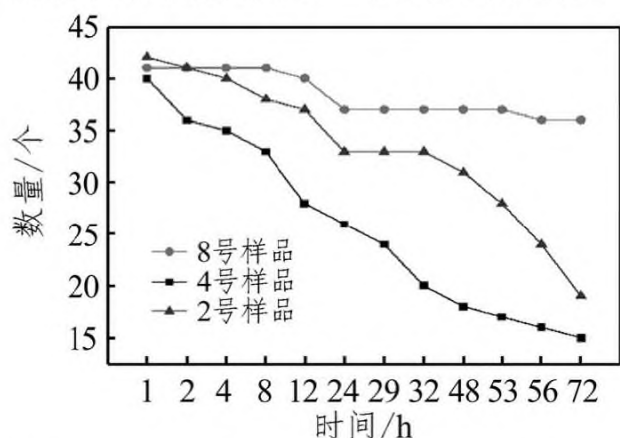


图3 随时间延长3类家具中检测到的VOCs的种类
Fig.3 Category of VOC emissions from furniture with time extension

值得注意的是,油漆家具在72h时仍有36种物质被检出,说明油漆家具中VOCs释放的物质更多,释放过程更缓慢。

2.3 承载量对TVOC的影响

以软体家具为例,在相同容积环境下,承载量不同时TVOC的释放情况,如图4所示。

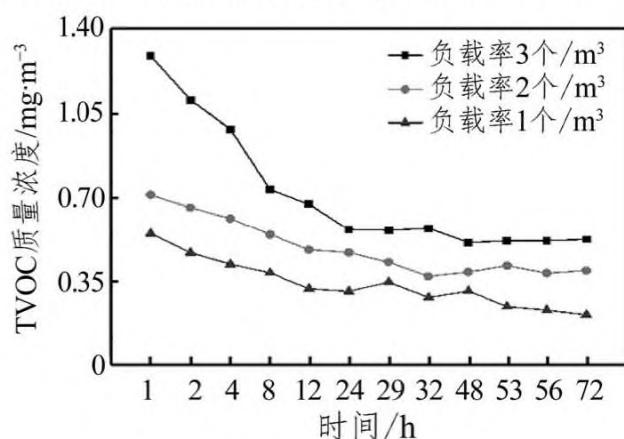


图4 家具承载量对TVOC的影响
Fig.4 Effect of furniture load rate on TVOC emissions

图4显示,随着家具承载量增大,环境中TVOC释放浓度增高,导致的污染更加严重。

3 结论

1) 全新家具释放的VOCs种类复杂;不同基材制备的家具,挥发物种类存在差异,主要成分涵盖了芳香烃类、醛类、酯类等物质。

2) 随着时间的推移,家具中VOCs释放浓度下降,总数减少。

3) 同一容积环境时,家具的承载量越大,TVOC释放浓度越高,相应导致的污染可能更加严重。

参考文献:

- [1] 李光荣, 郝聪杰, 龙玲. 家具有机挥发物释放测试方法现状[J]. 木材加工机械, 2010, 21(2): 32-36.
LI G R, HAO C J, LONG L. An overview of the determination of volatile organic compounds from furniture[J]. Wood Processing Machinery, 2010, 21(2): 32-36.
- [2] 李光荣, 郝聪杰, 龙玲. 小气候箱法测定家具板材有机挥发物释放[J]. 木材加工机械, 2010, 21(3): 24-28.
LI G R, HAO C J, LONG L. Determination of volatile organic compounds from furniture plates by small-scale chamber[J]. Wood Processing Machinery, 2010, 21(3): 24-28.
- [3] 姚佳, 祁忆青, 黄琼涛. 气相色谱法在家具车间VOC检测中的应用[J]. 家具, 2014(3): 91-97.
YAO J, QI Y Q, HUANG Q T. VOC content in furniture workshop determined by gas chromatography[J]. Furniture, 2014(3): 91-97.
- [4] 孙宏娟, 王彦君, 汤跃庆. 板式儿童家具中挥发性有机物(TVOC)对室内空气质量影响的研究[J]. 中国建材科技, 2012, 21(1): 1-7.
SUN H J, WANG Y J, TANG Y Q. The effect of TVOC from children furniture to the indoor air quality[J]. China Building Materials Science & Technology, 2012, 21(1): 1-7.
- [5] 于海霞, 郑洪连, 方崇荣, 等. 人造板VOCs检测方法 with 限量规定[J]. 浙江林业科技, 2012, 32(2): 65-70.
YU H X, ZHENG H L, FANG C R, et al. Determination method and criteria for volatile organic compounds emissions from wood based panels[J]. Journal of Zhejiang Forestry Science and Technology, 2012, 32(2): 65-70.
- [6] 金樱华, 顾中怡, 强音, 等. 热脱附-气相色谱-质谱法测定胶粘剂中苯系物的释放量[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(12): 1661-1665.
JIN Y H, GU Z Y, QIANG Y, et al. Determination of benzene series emission in adhesives by GC-MS with thermal desorption[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(12): 1661-1665.
- [7] 沈隽, 李爽, 类成帅. 小型环境舱法检测中纤板挥发性有机化合物的研究[J]. 木材工业, 2012, 26(3): 15-18.
SHEN J, LI S, LEI C S. Volatile organic compound emission from medium density fiberboard tested in a small environmental chamber[J]. China Wood Industry, 2012, 26(3): 15-18.
- [8] 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(4): 26-29.
XU W, LI Q, QIAN M Y. Study on volatile organic compounds in wood furniture by environmental chamber method[J]. Shanghai Measurement and Testing, 2013(4): 26-29.
- [9] 周大勇, 于涛, 李中秋, 等. 基于环境舱/GC-MS技术对家具中挥发性有害物质测定研究[J]. 轻工标准与质量, 2012(4): 51-56.
ZHOU D Y, YU T, LI Z Q, et al. Determination of volatile hazardous substances in furniture based on environmental chamber/GC-MS technology[J]. Light Industry Standards and Quality, 2012(4): 51-56.
- [10] 李中秋, 王志刚, 于涛, 等. 大容积环境舱/GC-MS联用智能检测系统建立与应用研究[J]. 广东化工, 2013, 40(1): 107-109.
LI Z Q, WANG Z G, YU T, et al. Establishment and application of a large environmental chamber and GC/MS intelligent test system[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(1): 107-109.

(责任编辑 孟凡丹、向琴)