

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.018

树脂工艺品总挥发性有机物的测定研究^{*}

黄宗平,黄长春,普旭力,林海霞,涂星朋,黄龙,董清木

(厦门出入境检验检疫局,福建厦门 361012)

摘要:通过测定总挥发物、水分及沸点大于250℃的有机化合物,建立了树脂工艺品中总挥发性有机物的测定方法。研究了烘干温度条件、卡氏炉分析条件,讨论和优化了超声萃取条件和气相色谱工作参数。结果表明,在125℃下恒温120 min,可测得总挥发物,卡氏炉在温度200℃、载气流量为50 mL/min、加热20 min条件下,与卡尔费休滴定仪连用可准确测定水分含量。样品用三氯甲烷在60℃超声萃取40 min,选择HP-5色谱柱,用气相色谱法测定高沸点有机物,可获得良好的灵敏度和准确的定量结果。方法的相对标准偏差($n=6$)低于5%。6家实验室对5个不同含量水平下的样品的3次平行测定结果表明,实验室内和实验室间的相对标准偏差分别为1.0%~1.8%和4.8%~7.2%。建立的方法能满足实际工作要求。

关键词:总挥发性有机物;总挥发物;水分;卡尔费休滴定;气相色谱;树脂工艺品

中图分类号: O656.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)08-0078-05

Study on Determination of Total Volatile Organic Compounds in Resin Crafts

Huang Zongping, Huang Changchun, Pu Xuli, Lin Haixia, Tu Xingpeng, Huang Long, Dong Qingmu

(Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361012, China)

Abstract: A method was developed for determination of the total volatile organic compounds in resin craft by determining the total volatile materials, water contents and organic compounds whose boiling points are more than 250 °C. The drying temperature conditions and analysis conditions for the oven sample-changer were investigated. The ultrasonic extraction conditions and gas chromatography(GC) parameters were discussed and optimized. The test results show that the total volatile materials can be determined under 125°C drying for 2 h. The water contents were obtained precisely with Karl Fischer moisture titrator with oven sample-changer under 200 °C drying temperature, 50 mL/min carrier gas flux for 20 min. The test results for high boiling-point compounds also show that good sensitivity and accurate quantitative performances are achieved by GC-FID when the samples are ultrasonic-extracted with chloroform for 40 min at 60°C and HP-5 capillary is chosen. The relative standard deviations (RSDs, $n=6$) are all less than 5%. The test results of 3 replicates by 6 laboratories for 5 different content level's samples show that the laboratory RSDs are 1.0%~1.8% and interlaboratory RSDs are 4.8%~7.2%. The established method can fully meet the requirements of practical work.

Keywords: total volatile organic compounds; total volatile materials; water; Karl Fischer moisture titration; gas chromatography; resin craft

近年来,挥发性有机物(VOCs)对人体健康的危害成为消费者日益关注的热点问题。按化学结构不同,VOCs包括醛类、苯系物、卤代烃、醚类、酯类等,数量超过300种,大部分VOCs对人体都有毒害作用,当达到特定浓度时其具有强烈的致癌、致突变作用^[1]。VOCs的定义有多种,包括美国联邦环保署(EPA)、美国标准ASTM D3960-2005、世界卫生组织(WHO,1989年)、国际标准ISO 4618-2006、德国标准DIN 55649-2000、国家标准GB 18581-2009等都给出了不同的定义。目前,最普遍的共识认为,VOCs是指那些沸点等于或低于250℃的有机化学

物质。

在树脂工艺品生产中,使用大量的液态不饱和树脂及其它有机原料,产品成型彩绘时需要油漆、涂料和溶剂,其中,有毒有害挥发性有机物(包括有机合成单体)会残留在成品中并于环境中缓慢释放,易造成头痛、眩晕、恶心等身体不适,对人体造成潜

^{*} 国家质检总局科技计划项目(2012IK124),国家质检总局科技计划项目(2009IK075)

联系人:黄宗平,高级工程师,主要从事轻工、工业品等的检测分析

收稿日期:2013-05-15

在的危害^[2]。2010年,福建省出口欧盟的树脂工艺品中发生过多起因货柜中挥发性有害有机气体浓度过高,造成装卸工人晕倒事件,被德国、荷兰等欧盟客户投诉索赔,给企业造成重大损失。

目前,VOCs的检测方法普遍采用气相色谱和气相色谱-质谱法^[3-11],分析对象大多是水^[3-4]、其它液态物如丙烯酸树脂^[5]等,文献报道涉及的固态样品有装修材料^[6-7]、玩具^[8]、塑料^[9-10]等。此外,行业标准SN/T 0541.4-2010采用直接烘干法检测橡胶的挥发物。

总挥发性有机物(TVOCs)从某种程度上能更全面、直接反映有害物质释放对人体健康的潜在危害。目前,国内外还没有树脂工艺品中TVOCs的检测标准或文献报道,笔者曾研究了树脂工艺品中8种残留卤代烃的测定方法^[11]。因VOCs种类极多,而且多数未知,所需校准品多,已见文献中,气相色谱/质谱法只能分析待测物中的部分或已知VOCs,全部准确定量几乎不可能,同时操作繁琐。笔者定义树脂工艺品中TVOCs为沸点等于或低于250℃的有机物总和,采用烘干恒重方法得到总挥发物,扣除水分和沸点大于250℃的有机化合物,建立了树脂工艺品中TVOCs的测定方法,方法科学、便捷、准确,分析成本低,为树脂工艺品中有害有机物释放的检验监管提供重要依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

卡尔费休试剂:包括阳极液和阴极液,美国Sigma-Aldrich公司;

内标物:邻苯二甲酸二甲酯(DMP),纯度 $\geq 99.5\%$,沸点为283℃,德国Dr.Ehrenstorfer GmbH公司;

标记物:己二酸二乙酯,纯度 $\geq 99.5\%$,沸点为251℃,天津光复精细化工公司;

三氯甲烷及其它试剂:均为分析纯,市售;

树脂办公桌:XB型,厦门A工艺品公司;

树脂圣诞树:K194型,厦门B工艺品公司;

树脂蛤蟆:H-7T型,厦门A工艺品公司;

树脂鬼屋:091-QS型,厦门B工艺品公司;

仿铜树脂鼎:TR-6105型,泉州M工艺品公司;

树脂天使:JYJ型,泉州M工艺品公司。

1.2 主要仪器与设备

气相色谱仪:7890A型,配FID检测器,美国Agilent公司;

超声波仪:T890/H型,德国Elma Osterreich公司;

卡尔费休库仑滴定仪:DL39型,瑞士Mettler公司;

卡氏炉:STROMBOLI型,带自动进样器,瑞士Mettler公司;

烘箱:ED115型,德国Binder公司;

高效万能粉碎机:DFY-200C型,上海比朗仪器公司;

具塞玻璃称量瓶:规格为79×35 mm,市售。

1.3 气相色谱仪工作参数

色谱柱:HP-5(30 m×0.32 mm×0.25 μ m);

程序升温:160℃保持1 min,以10℃/min升至290℃,保持15 min;进样口温度为300℃;载气为N₂,恒流模式,流速为1.2 mL/min;FID检测器温度为300℃;尾吹气流速为30 mL/min;进样量为1 μ L;进样方式为分流进样,分流比为50:1。

1.4 实验方法

(1) 总挥发物的测定。

用烘干恒重法测定。

准确称取经粉碎后的试样约2 g于称量瓶中,加盖,置于(125±2)℃的烘箱中干燥2 h。取出,在室温下冷却10 min,称重,计算总挥发物的含量。

(2) 水分的测定。

用卡氏炉—卡尔费休库仑滴定法测定。

卡氏炉分析条件:加热温度为(200±5)℃,加热时间为(20±5) min,载气流速为(50±5) mL/min,终点相对漂移10 μ g/min。

准确称取经粉碎后的试样约1 g,加入卡氏炉中,启动卡尔费休库仑滴定仪,进行水分测定。

(3) 沸点大于250℃有机物总量测定。

用超声萃取—气相色谱法测定。

将标记物己二酸二乙酯注入气相色谱仪中,记录其保留时间,以确定色谱图的积分起点。

准确称取经粉碎后的试样约2 g于25 mL具塞比色管中,加入内标物DMP和标记物,以三氯甲烷定容至刻度。在60℃下萃取40 min。取上清液,用0.22 μ m有机滤膜过滤,滤液进行气相色谱分析。参照GB 18581-2009,沸点大于250℃的有机物相对于内标物的校正因子设为1.0。

2 结果与讨论

2.1 试样粒径

由于粒径过大时,测定总挥发物、水分和高沸

点有机物时所需的条件会更苛刻;粒径太小时,易导致试样吸水、VOCs挥发损失。笔者在顶空气相色谱法测定树脂工艺品中残留卤代烃^[1]的研究中,讨论并选取粒径小于2 mm的试样,所以,实验中都选取粉碎试样的粒径小于2 mm,以万能粉碎机粉碎样品3~5 min,即可达到要求。

2.2 试样烘干恒重温度

按照 ISO 3251-2008,测定粉末树脂的不挥发物试验条件:称样量为 (1 ± 0.1) g,加热温度为200℃,加热20 min。考虑到树脂工艺品的化学组成实际情况,为避免有机组分发生聚合或氧化反应,以XB型树脂办公桌为试样,实验烘干恒重温度分别为105,125,150℃条件下对总挥发物含量测定的影响。

结果表明,在加热温度105℃条件下,恒温100 min后,总挥发物含量趋于稳定;在加热温度125℃条件下,恒温80 min后,总挥发物含量趋于稳定;在加热温度150℃条件下,恒温60 min后,总挥发物含量趋于稳定。为确保总挥发物完全挥发,选用加热温度125℃、恒温120 min作为烘干恒重条件。

2.3 卡氏炉条件的优化

以XB型树脂办公桌为样品,确定卡氏炉的优化条件。

(1) 卡氏炉加热温度。

卡氏炉的加热温度是影响水分测定结果的关键因素,直接关系到水分是否完全引入滴定池中。考察加热温度110~240℃对水分含量测定结果的影响。结果表明,当试样加热到180℃后,水分含量趋于稳定,为保证适用所有样品,选择200℃作为卡氏炉的加热温度。

(2) 卡氏炉加热时间。

在加热温度200℃条件下,分别实验加热时间5,10,15,20,25,30 min对水分含量测定结果的影响。结果表明,当加热时间大于15 min后,水分含量测定结果趋于稳定。最终确定加热时间为20 min。

(3) 载气流速。

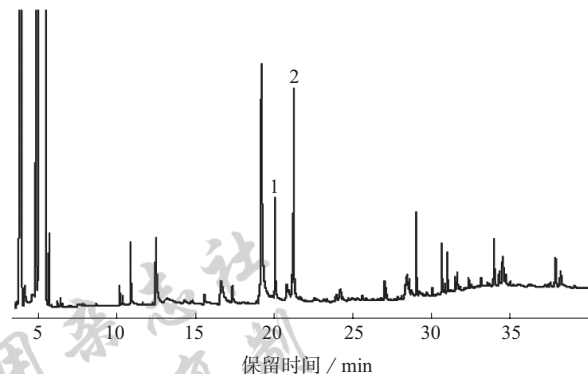
卡氏炉载气(N_2)的流速太小时,水分不容易被带出,而过大的载气流量会出现将电极吹起的现象,导致实验失败。分别实验载气流速为20,30,40,50,60,80 mL/min等条件下,对水分测定结果的影响。结果表明,当载气流速大于40 mL/min

后,水分测定结果趋于稳定。选择载气流速为 (50 ± 5) mL/min。

2.4 超声萃取—气相色谱测定条件的优化

(1) 气相色谱条件。

根据VOCs定义,参照GB 18581-2009,采用非极性的HP-5毛细管柱,按1.3节条件对XB型树脂办公桌试样进行气相色谱分析,内标物、标记物能与沸点大于250℃的有机物色谱图分离良好,气相色谱图见图1。

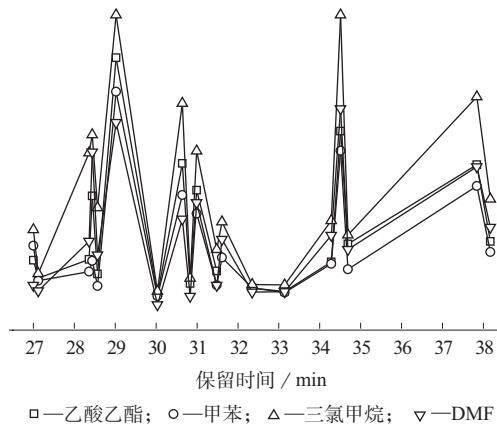


1—标记物(己二酸二乙酯); 2—内标物DMP(浓度为100 mg/L)

图1 XB型树脂办公桌试样气相色谱分离图

(2) 萃取溶剂的选择。

以XB型树脂办公桌作为样品,在温度60℃、超声60 min的条件下,实验了三氯甲烷、甲苯、二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸乙酯等4种溶剂对被测有机物(沸点250℃以上)的萃取效果,结果如图2所示。



□—乙酸乙酯; ○—甲苯; △—三氯甲烷; ▽—DMF

图2 不同萃取溶剂对各被测物峰面积的影响

结果发现,三氯甲烷对被测物的总体萃取效果较佳,且基体干扰小,选择三氯甲烷作为超声萃取试剂。

(3) 超声萃取温度。

以XB型树脂办公桌为样品,三氯甲烷为溶剂,分别在常温(25℃)及40,50,60,70℃下萃取

60 min,考察不同超声萃取温度下对被测有机物的萃取效果。

结果表明,当超声萃取温度大于 50℃时才有较为明显的萃取效果;大于 60℃时,各被测有机物的峰面积趋于稳定,但温度过高时,溶剂极易挥发损失。笔者的相关研究^[11]中,优化的萃取温度为 60℃。因此,选择 60℃作为最佳溶剂萃取温度。

(4) 超声萃取时间。

用三氯甲烷作为溶剂,在 60℃下对 XB 型树脂办公桌试样分别萃取 30,40,50,60 min 后进样检测,对各被测有机物的峰面积大小进行比较。结果表明,各被测有机物在超声萃取时间超过 40 min 后,其峰面积变化不大,最终实验选择 40 min 为最

佳萃取时间。

2.5 气相色谱法分析沸点大于 250℃有机物的检测限

按测试条件,加入 10 μg 内标物 DMP 进样分析,以 10 倍信噪比计算,方法对于沸点大于 250℃有机物的检测限为 2.0 mg/kg。

2.6 精密度试验

选择树脂蛤蟆、仿铜树脂鼎、树脂天使、树脂圣诞树、树脂鬼屋 5 个样品,每个样品的总挥发物、水分、沸点大于 250℃有机物总量分别重复测定 6 次,计算精密度,结果如表 1 所示。结果表明,5 个样品的相对标准偏差 (RSD) 均低于 5%,满足分析测定要求。

表 1 精密度试验结果

样品	总挥发物			水分			沸点大于 250℃有机物总量			TVOCs/%
	测定值/%	平均值/%	RSD/%	测定值/%	平均值/%	RSD/%	测定值/(mg·kg ⁻¹)	平均值/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%	
树脂蛤蟆	0.856,0.845,0.819,0.852,0.876,0.861	0.852	2.23	0.454,0.460,0.455,0.453,0.451,0.449	0.454	0.83	461.5,479.8,423.1,435.6,444.0,472.6	452.8	4.89	0.353
仿铜树脂鼎	1.125,1.119,1.131,1.122,1.130,1.118	1.124	0.49	0.381,0.380,0.378,0.399,0.375,0.383	0.383	2.18	514.8,488.6,526.8,533.6,502.5,511.9	513.0	3.17	0.690
树脂天使	1.664,1.658,1.703,1.625,1.663,1.672	1.664	1.51	0.615,0.608,0.614,0.616,0.625,0.623	0.617	1.01	604.2,611.0,609.8,600.8,598.4,580.4	600.8	1.85	0.987
树脂圣诞树	1.968,1.987,1.984,1.978,1.978,2.008	1.984	0.68	0.778,0.776,0.781,0.788,0.775,0.786	0.781	0.69	196.5,206.5,216.4,206.7,191.1,211.3	204.8	4.58	1.183
树脂鬼屋	2.428,2.451,2.407,2.462,2.421,2.419	2.431	0.86	0.507,0.506,0.522,0.519,0.509,0.512	0.512	1.29	488.6,476.2,466.0,498.6,488.1,442.9	476.7	4.20	1.871

2.7 协同实验与统计

选定福建出入境检验检疫局技术中心(A)、辽宁出入境检验检疫局技术中心(B)、深圳出入境检验检疫局工业品检测技术中心(C)、宁波出入境检验检疫局技术中心(D)、莆田出入境检验检疫局技术中心(E)、厦门市环产环境监测服务有限公司(F)等 6 家实验室作为协同实验室,按照本方法对 2.6 节中的 5 个样品分别进行测定,进行实验比对,每个样品分别制成 3 份试样,各平行测定 3 次,结果见表 2。

按照 GB/T 6379.2-2004,对表 2 中 5 个不同含量水平下的样品进行 3 次平行测定,对测试数据进行统计,结果见表 3。

从表 3 可以看出,对于 5 个样品的测定结果表明,实验室内 RSD 在 1.0%~1.8% 之间,实验室间 RSD 在 4.8%~7.2% 之间。

表 2 TVOCs 协同实验结果

实验室	TVOCs 协同实验结果					%
	树脂蛤蟆	仿铜树脂鼎	树脂天使	树脂圣诞树	树脂鬼屋	
A	0.394	0.719	1.021	1.215	1.915	
	0.386	0.712	1.038	1.204	1.920	
	0.382	0.739	1.056	1.196	1.887	
B	0.344	0.729	0.947	1.081	1.903	
	0.346	0.735	0.951	1.084	1.922	
	0.335	0.723	0.937	1.09	1.950	
C	0.328	0.638	0.998	1.235	1.910	
	0.338	0.625	0.984	1.248	1.867	
	0.340	0.655	0.976	1.222	1.870	
D	0.335	0.689	0.928	1.098	1.876	
	0.349	0.703	0.934	1.089	1.898	
	0.346	0.691	0.938	1.067	1.924	
E	0.336	0.678	1.062	1.246	1.927	
	0.326	0.676	1.045	1.252	1.916	
	0.325	0.704	1.076	1.224	1.892	
F	0.379	0.654	0.934	1.232	1.675	
	0.385	0.645	0.943	1.219	1.694	
	0.390	0.642	0.957	1.238	1.692	

表3 协同试验统计结果

项目	树脂 蛤蟆	仿铜 树脂鼎	树脂 天使	树脂 圣诞树	% 树脂 鬼屋
总平均值	0.354	0.687	0.985	1.181	1.869
实验室内 标准偏差	0.006	0.012	0.012	0.012	0.020
实验室内 RSD	1.77	1.68	1.23	1.05	1.08
实验室内 标准偏差	0.025	0.037	0.053	0.074	0.089
实验室内 RSD	7.18	5.37	5.43	6.24	4.78
重复性允差	0.018	0.032	0.034	0.035	0.057
再现性允差	0.071	0.103	0.150	0.206	0.250

2.8 实际样品测定普查

采用建立的方法对9家树脂工艺品生产企业的83种样品进行测定,发现都含有一定量的TVOCs,其中最高为1.97%,最低为0.22%,其中TVOCs大于1%的有57个样品,占比为68.8%,应引起消费者的关注。建议尽快制定相关限量标准,也倡议树脂工艺品生产企业采用含低挥发性、绿色无毒的原料,同时建议,在成品包装前应保证足够时间的风干或烘干,以减少有害挥发性有机物对人体健康的潜在危害。

3 结语

研究了烘干恒重法测定总挥发物,卡氏炉-卡尔费休滴定法测定水分,超声萃取-气相色谱法测定沸点大于250℃的有机化合物,建立了树脂工艺品中TVOCs的测定方法。方法科学、有效、方便、快捷、准确。

参考文献

- [1] Crump D. Strategies and protocols for indoor air monitoring of pollutants[J]. Indoor and Built Environment, 2001, 10(3-4):125-131.
- [2] 杨莹. 松香改性不饱和聚酯树脂工艺品生产中的废水废气的治理[J]. 林产化工通讯, 2005, 39(4):35-38.
Yang Ying. Treatment of wastewater and waste-gas during artwork production from rosin modified UP[J]. Journal of Chemical Industry of Forest Products, 2005, 39(4):35-38.
- [3] 冯丽,李诚,张彦,等. 吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定地下水中30种挥发性有机物[J]. 岩矿测试, 2012, 31(6):1037-1042.
Feng Li, Li Cheng, Zhang Yan, et al. Determination of 30 volatile organic compounds in groundwater samples by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(6):1037-1042.
- [4] Bordajandi L R, Ramosl J J, Sanz J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the screening of persistent organohalogenated pollutants in environmental samples[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1186(1):312-324.
- [5] 赖莺,林睿,蔡鹭欣,等. 微波辅助萃取-气相色谱-质谱法测定丙烯酸树脂中9种残余单体[J]. 色谱, 2012, 30(1):21-26.
Lai Ying, Lin Rui, Cai Luxin, et al. Determination of 9 residual acrylic monomers in acrylic resins by gas chromatography-mass spectrometry coupled with microwave assisted extraction[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(1):21-26.
- [6] 卢志刚,蔡建和,封亚辉,等. 纺织铺地物中挥发性有机物的测定[J]. 印染, 2009, 35(9):33-37.
Lu Zhigang, Cai Jianhe, Feng Yahui, et al. Determination of volatile organic compounds from textile floor coverings [J]. Dyeing and Finishing, 2009, 35(9):33-37.
- [7] 吴惠勤,朱志鑫,黄晓兰,等. 汽车装饰材料挥发性有机物的气相色谱-质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(7):705-708.
Wu Huiqin, Zhu Zhixin, Huang Xiaolan, et al. Determination of the volatile organic compounds of automobile decorative materials by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2008, 27(7):705-708.
- [8] 吕庆,张庆,康苏媛,等. 顶空气相色谱-质谱法测定玩具中的10种挥发性有机物[J]. 色谱, 2010, 28(8):800-804.
Lüqing, Zhang Qing, Kang Suyuan, et al. Determination of 10 volatile organic compounds in toys by headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2010, 28(8):800-804.
- [9] 胡金妮,蒋霞,吴博,等. 顶空-气相色谱法对塑料中总碳挥发性有机物测试研究[J]. 广州化工, 2013, 41(2):88-90.
Hu Jinni, Jiang Xia, Wu Bo, et al. Study on determining of total volatile organic content in plastics by headspace-gas chromatography[J]. Guangzhou Chemical Industry and Technology, 2013, 41(2):88-90.
- [10] 郭莉华,何新星,丁军平,等. 气相色谱-质谱联用测定酚醛塑料在不同温度下脱出气体的实验研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版, 2012, 39(1):20-23.
Guo Lihua, He Xinxing, Ding Junping, et al. Investigation of volatile organic compounds outgassed from bakelite at different temperatures using gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2012, 39(1):20-23.
- [11] 黄长春,黄宗平,赖莺,等. 顶空气相色谱法测定树脂工艺品中残留卤代烃[J]. 分析试验室, 2013, 32(4):25-29.
Huang Changchun, Huang Zongping, Lai Ying, et al. Determination of alogenated hydrocarbons residue in resin crafts by gas headspace chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(4):25-29.

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告