电磁效应加热顶空气质联用法对人造板材有机挥发物检测

引言

静态顶空气相色谱质谱联用法是利用气固平衡的原理用气体萃取固体成分，形成有效的分离的能力并和气质联用检测仪的选择性和高灵敏度相结合的一种检测方法。顶空气相气质联用法与传统的利用溶剂提取固体中的成分进行分析法的优势在于此方法对样品中微量的有机挥发物具有更高的检测灵敏度，并且其检测速度也比传统方法有了很大的提高，同时顶空分析法是利用气体萃取，无需溶剂，这就避免了对人员及环境的危害，符合绿色化学的要求。

静态顶空气质联用法的主要缺点是有时为了提高检测灵敏度必须大体积气体进样，这样挥发性物质的色谱峰会变得较宽，使得分辨率变差，影响分离效果。但如果所分析的样品含量不是非常低时，利用较小的气体体积进样，其气相的分辨率还是很好的也不会影响物质的分离。故此静态顶空气质联用仍是一种非常适合对人造板材中有机挥发物检测的简便、快捷、有效的分析手段。顶空气质联用法可以直接得到样品所释放出的气体的化学组成,因此在对人造板材有机挥发物分析方面有着独特的意义和价值。应用顶空气质联用法对人造板材中的有机挥发物进行检测可以大大提高检测速度，并且操作简单安全。本章节将对静态顶空收集装置进行改进，从而使其更适合人造板材中的有机挥发物的快速检测。

1、静态顶空色谱分析的样品收集装置的设计

为了使静态顶空气质联用分析实现快速高效检测对其收集装置进行了全新的设计。整个收集装置的设计分为样品顶空进样瓶的设计和加热装置的设计两部分。

顶空测试是检测样品上层所挥发的顶空部分，故此顶空样品瓶在收集时必须密闭，但是在取样时又必须使样品针可以深入瓶中，抽取顶空气体，为了检测可以快速准确，设计并改造了可以反复开合的顶空样品收集瓶如图 1 所示。

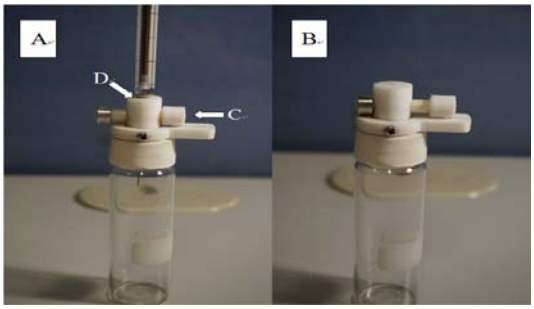


图 1. 新型顶空进样瓶示意图

在带有旋口的 20ml 玻璃瓶的瓶盖处加装可以轻松开启和密闭的装置，此装置设计有旋口可以与玻璃瓶密闭连接，C 为可滑动并与 D 密闭连接的滑动棒。装置在 D 处中心位置及 C 处都留有可容样品针插入的贯穿的小孔，当 C 滑动到图 A 位置时，C 处的小孔恰好与 D 处小孔在同一位置，两小孔相连，整个装置贯穿，顶空进样瓶与大气联通，此时可以使用密闭的样品针插入顶空进样瓶内部取样。当 C 滑动到图 B 位置时两孔搓开，整个装置密闭，可进行加热，使得样品组分在密闭的环境中不断挥发到顶空部分。

此装置完全由聚四氟乙烯加工，由于聚四氟乙烯 耐酸、耐碱、且无溶出和吸附析出现象故此在样品收集过程中不会因为加热，或酸碱腐蚀等各种情况将杂质引入分析物中，干扰检测。玻璃瓶是 采用标准的硼硅酸盐玻璃制成的防爆试剂瓶，透明无色。热膨胀系数低,可抵抗化学侵蚀,具有极高耐水、耐酸、耐强碱、耐盐溶液、有机物和卤素的特性。耐高温（可受 140℃蒸汽的高压加热消毒）,抗热冲击性高（急变温度 280℃）抗压。

2、加热装置的设计

静态顶空分析在收集样品时所用的加热方式一般为恒温水浴加热，也可采用恒温烘箱加热的方式。但是两者都存在着操作复杂繁琐，温度很难精准控制，设备体积过大等缺点。故此本文应用电磁加热的原理，设计并制作了用于静态顶空分析中样品收集所需的电磁加热装置。

应用 CA6140 完成对整体加热装置的加工，CA6140 型卧式车床加工的对象主要是轴类零件和直径不太大的盘类零件，还可以加工螺纹表面。该车床的工艺范围广，可进行多种表面加工。

其主要技术参数：

床身最大工件回转直径：400mm，刀架最大工件回转直径：210mm，主轴正转转速范围：101400r/min，共 24 级，主轴反转转速范围：141580r/min，共 12 级，纵向切削最大进给速度：0.6m/min，横向切削最大进给速度：0.3m/min，纵向刀架最大进给速度：2.4m/min，横向刀架最大进给速度：1.2m/min。

对直径 150mm，高 150mm 的轴型钢材进行抛光处理，在轴型钢材上分别加工直径 25mm 深 80mm 和直径 8mm 深 80mm 的圆孔，用以分别放置顶空进样瓶和温度计。将加工好的轴型钢材放置在电磁炉上加热，即完成了整个加热装置。在使用时分别将新型顶空进样瓶和温度计放入圆孔即可。

3、实验

3.1 实验材料

3.1.1 板材

（1）刨花板（2）杨木胶合板（3）柳胺胶合板（4）大芯板（5）中密度板

（6）实际板材，实验室操作台所用板材。

3.1.2 其他材料及试剂

(1)乙醇(色谱纯，含量〕99.8%，(2)超纯水(3)高纯氦气 99.999%

3.1.3 实验仪器

(1)日本岛津公司的 GCMS-QP2010 气相色谱质谱联用仪。该质谱仪配有电子轰击离子源及正负化学电离离子源，使用四级杆质量分析器。多用于分析多组低极性分混合样品。

(2)美的公司 C21-SK2105 型电磁炉，额定功率 2100w，频率 50Hz。

(3)SGC 公司气密进样针，体积 500μL，斜切针尖。

3.2 色谱-质谱工作条件

3.2.1 气相色谱条件：

色谱柱：DB-5 弱极性通用柱；柱温：初始温度 50 ℃，保持 2 min，20 分钟后以升至 250 ℃，再保持 20min；进样口温度：温度为 250 ℃；检测器：四级杆质谱检测器载气：氦气（纯度：99.999%）流速：25 ml/min；分流比：1：5；

3.2.2 质谱条件

连接口温度：250 ℃；离子源温度：200℃；溶剂切除时间：无全扫描：10-650 m/z。

3.3 实验方法

3.3.1 人造板材的前期准备

为了避免人造板材试件中的有机挥发物测试前大量挥发，要对其进行封边处理，用清洁的铝箔将试件随周围包裹后在放入密封袋，最后放入冰箱待测。

3.3.2 清洗顶空进样瓶和所设计的瓶盖

首先用自来水冲洗整套装置，然后用超纯水清洗最后用色谱纯的乙醇清洗后放入烘箱 50℃烘干备用。

3.3.3 试件准备

将各种人造板材切割成 15mmx10mmx10mm 长方体放入顶空进样瓶中。在瓶子的旋口处装上 2.1 中所设计的密封装置，使其处于 A 处的开放位置，并从装置顶部将接有高纯氦的针头插入顶空进样品种，向瓶中充高纯氦气，使得空气从未旋紧的瓶口处溢出，此操作的目的是防止空气中的氧气对气质联用仪器中的离子源部分的灯丝造成损害。大约五分钟后，旋紧旋口，拔出通氦气的针，迅速将密封装置播到 B 处，使整个顶空进样瓶处于充满氦气的密闭状态，备用。

3.3.4 顶空进样装置的加热

将 3.3.3 中已准备好的顶空进样装置放置在 2.2.3 中的轴承钢的孔洞中，并置于电磁炉上按照确定好的平衡温度及平衡时间进行加热。

3.3.5 GC/MS 分析

将加热后的顶空进样瓶取出,将密封装置拨到 A 处，处于敞开位置，用气密的进样针深入瓶中，抽取瓶中的顶空气体 100ml，迅速送入气质联用仪中检测，采用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)分析人造板材 VOCs，对所得到的气相图的每一峰所对应的质谱图进行 NIST 库检索从而得到该组分的结果进行定性分析，同时对每一个色谱峰进行积分，从而得到该组分所占比例进行定量分析。

3.4 结果与讨论

3.4.1 顶空测定条件的选择

3.4.1.1 平衡温度的选择

在顶空分析中温度是影响气固两相分配及平衡的最总要的因素。如果平衡温度升高，从固体样品中所析出的挥发性物质的浓度就会增加从而使分析测定的灵敏度升高。但平衡温度不能太高，因为在气相中组分的蒸气增多的同时样品中的

副反应也会增加从而会为测试引入干扰。另外，温度升高，蒸汽增加会使顶空进样瓶内压力增高，容易使进样瓶漏气或爆裂，气相逸出损失组分，严重时无法取样测定。但是前面介绍了如果温度偏低，在测定低浓度的样品时，灵敏度会无法达到仪器要求。故此选择合适的平衡温度尤为重要。

所以在测试前要对顶空进样的平衡温度进行选择，取同质量的的刨花板，按相同的方法，分别在 100，110，120，130 和 140℃温度下平衡 40min 后进样测定。以混合物中乙酸的峰高与平衡温度的关系见图 2。由图中所反映的结果可以看出:

随着温度的增加,在相同的时间内刨花板中所挥发出的乙酸的峰面积急剧增加，直至 120℃时乙酸的峰面积的增加趋势趋于平缓。由于温度太低气相中的样品组分浓度会过低，但是如果温度太高会影响顶空进样瓶的气密性导致样品外溢，故此本试验选择 120℃作为平衡温度。

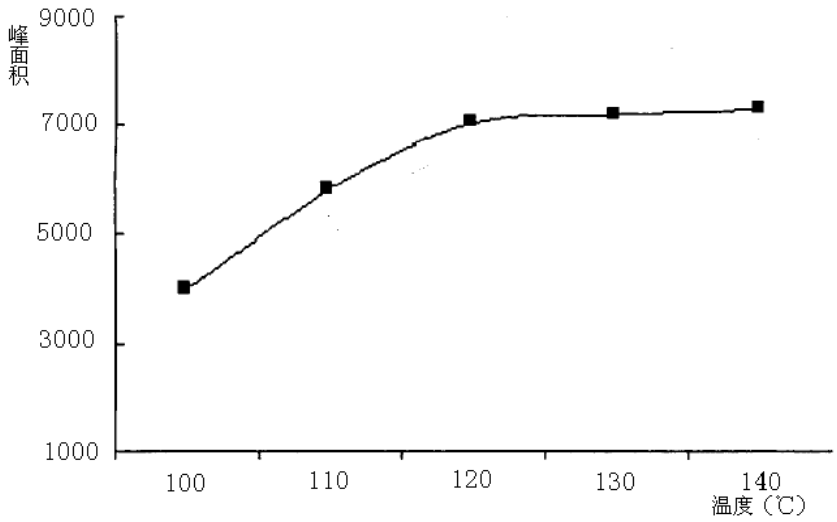


图 2. 刨花板中乙酸挥发物峰面积与平衡温度的关系

3.4.1.2 平衡时间的选择

待测组分在气固两相间达到平衡，需要一定的时间。在气固之间的物质分配是随时变化的，无法达到真正的平衡，所谓气固平衡就是随着时间的增加气相中的物质组分增加的非常小，可忽略不计时即为平衡，这时所需时间被定义为平衡时间。对于平衡时间的确定不一定非要达到真正的平衡，为了提高分析速度可以选择近似平衡的时间，因为在达到近似平衡后组分就很难进入气相中了，此时增加很长的平衡时间但气相中增加的组分浓度却很小。

为了确定接近平衡状态的时间选择取同质量的刨花板，按相同的方法，由于在上节中已确定平衡温度为 120℃，故此应在 120℃的条件下选择平衡时间，在 10min，20min，30min， 40min 不同平衡时间下的乙酸的峰面积进行比较结果如图 3 所示。

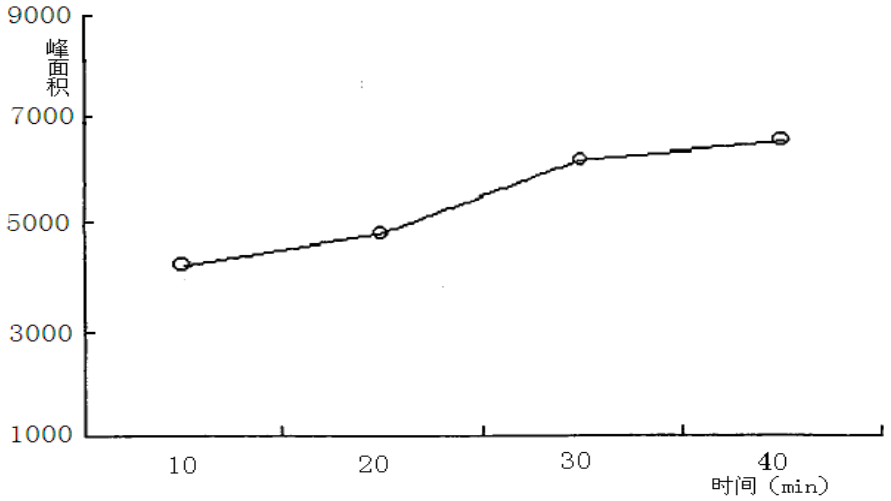


图 3. 刨花板中乙酸挥发物峰面积与平衡时间的关系

从图中可以看出随平衡时间的增加乙酸的峰面积也不断增加，在 30min 处趋于平缓，为了使下面实验有较高灵敏度并且最大程度的缩短实验时间增加效率故此选择 30min 为平衡时间。

3.4.2 对于刨花板中有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对刨花板中有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析，得出下面分析结果。刨花板中所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 1 中列出。

表 1. 刨花板 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	93.08
2	乙酸	1.55
3	罗勒烯	0.02
4	环葑烯	0.28
5	α-蒎烯	0.03
6	甲苯	0.23
7	桧烯	0.03
8	2-正戊基呋喃	0.03

9	对二乙苯	0.05
10	紫罗兰酮	0.02
11	邻二甲苯	0.02
12	松油烯	0.05
13	小茴香醇	0.13
14	樟脑	0.06
15	冰片	0.11
16	乌洛托品	4.16
17	α-柏烯	0.02
18	柏木脑	0.13

由表可见,在对刨花板中有机挥发物的气质联用分析中共识别出包括甲苯，邻二甲苯等芳香族化合物，烯烃类物质,其中还有少量的酮类，酯类，酸类，呋喃类物质。其中部分物质如乙酸，罗勒烯，甲苯，邻二甲苯，松油烯，冰片等与以往文献中应用经典方法所检测的物质相同。醇类和烯烃类化合物主要是刨花板基材中木素的主要成分，醛类物质之所以含量低几乎没有,是由于挥发快,在生产过程中基本挥发完全,所以检测含量少，基本没有信号。值得注意的是由于应用新型顶空进样法，所用温度较高，所以检测到了乌洛托品这种酚醛树脂胶粘剂用的固化剂，乌洛托品具有较大的毒性，在以往的常规方法检测时，由于温度较低无法检测到。

3.4.3 对于杨木胶合板中有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对杨木胶合板中有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析,得出下面分析结果。杨木胶合板中所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 2 中列出。

表 2. 杨木胶合板 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	81.19
2	己醛	1.33
3	己酸	0.53
4	2-甲基烯醛	0.67
5	2-庚酮	1.89
6	α-蒎烯	1.00
7	松油醇	0.13
8	乌洛托品	11.50
9	氨基环戊烷	0.19
10	α-柏木烯	0.05

11	雪松烯	0.03
12	柏木脑	1.29
13	油烯醇	0.20

由表可见在相同的测试条件下杨木胶合板的有机挥发物要少于刨花板，但是这并不代表杨木胶合板危害小，在检测中得到了己醛的信号。己醛对人的嗅觉，皮肤都有较大刺激，对呼吸及神经系统都会造成不同程度的危害，轻度时会引发咳嗽、恶心、头痛，重度时会引发呼吸困难，意识恍惚等，所以更应该引起重视。

3.4.4 对于柳胺胶合板中有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对柳胺胶合板中有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析,得出下面分析结果。柳胺胶合板中所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 3 中列出。

表 3. 柳胺胶合板 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	53.11
2	乙酸	14.85
3	糖醛	1.26
4	吡啶	7.55
5	乌洛托品	15.64
6	芴	3.69
7	蒽	0.84
8	十六烷基酸	3.06

在柳胺胶合板中含有的有机挥发物同样较少，但吡啶的检出应引起重视。吡啶具有非常强的刺激性，严重时会麻痹中枢神经系统。对人类的视觉及呼吸系统都会造成危害。当吸入浓度过高时，轻者有心快或窒息感，如不得到及时救治会出现 抑郁、呕吐，肌无力，大小便失禁、强直性痉挛、重者意识丧失、血压下降等症状。

3.4.5 对于大芯板中有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对大芯板有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析,得出下面分析结果。大芯板中所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 4 中列出。

表 4. 大芯板 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	44.51
2	乙酸	48.57
3	吡啶	0.55
4	乌洛托品	4.89
5	石竹烯	0.18
6	柏木脑	0.43
7	十六烷	0.08
8	二甲苯	0.79

在对大芯板的检测中检出了二甲苯，二甲苯对人类的眼睛及上呼吸道系统有强烈刺激，在浓度较高的情况下会对人类的中枢神经系统产生麻醉作用。人体在较高浓度的二甲苯环境中较短时间就会出现咽喉及眼结膜充血肿痛、胸闷、恶心、头痛、头晕、四肢无力、意识模糊等症状。如再不及时脱离环境实施救治会有躁动、抽搐或昏迷等症状发生。如果长期接触微量的二甲苯可能会导致神经衰弱综合症，女性有可能导致月经异常等症状。

3.4.6 对于中密度板中有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对中密度板中有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析，得出下面分析结果。中密度板中所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 5 中列出。

表 5. 中密度板 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	96.63
2	己醛	0.89
3	2-甲基烯醛	0.23
4	糖醛	0.02
5	2-正戊基呋喃	0.24
6	冰片	0.04
7	乌洛托品	1.77
8	柏木脑	0.18

由表可见虽然在中密度板的检测结果中显示，其大部分的成分均为对人体无害的天然植物的挥发物，但较之其他人造板材其中己醛的相对和绝对量都有明显的提高，这对于人类的健康十分不利的。

3.4.7 对于实际市场中的人造板材有机挥发物的分析

应用新型的顶空收集装置对实际市场中的人造板材中有机挥发物进行气相色谱质谱联用分析,得出下面分析结果，其所含有机挥发物的化学组分经过 NIST 库检索所定性的化合物成分和百分比在表 6 中列出。

表 6. 实际市场中人造板材 VOCs 所含化合物及其所占比例

序号	化合物名称	相对含量（%）
1	水	55.48
2	丙醛	0.79
3	乙酸甲酯	5.11
4	乙酸	0.60
5	甲基吡咯	0.14
6	吡啶	3.89
7	甲酰乙胺	0.21
8	醋酸胺	2.52
9	甲基乙酰胺	1.54
10	糖醇	0.11
11	过氧化乙酰酮	1.23
12	二甲基乙酰胺	0.85
13	α-蒎烯	0.16
14	己酸	0.83
15	乌洛托品	2.07
16	苯酚	0.91
17	乙酰基吗啉	0.39
18	二甲基脲	0.28
19	苯基乙二胺	2.79
20	甲氧基苯酚	0.25
21	羟甲基环丙烷	8.19
22	乙酰胺	1.60
23	乙酸甘油酯	0.38
24	烟碱	0.51
25	壬酸	1.27
26	愈创木酚	0.50
27	丁香酚	1.20
28	三聚异氰酸三甲酯	0.85
29	乙酰丁香酚	0.16

从列表中可以明显看出在对于实际市场人造板材的检测中所得到的有机挥发物的种类和含量都远远高于实验测试的其他标准人造板材。这可能是因为其放置时间短，大量有机挥发物还没有扩散到环境中，在板材中的浓度还很高。也有

可能是因为实际板材组成的成分较为复杂。总之对于实际板材中的有机挥发物实现快速检测才是本文的重点。

4、结论

通过设计并改造新型的顶空进样装置，并采用新的电磁加热的方法达到迅速收集人造板材中 VOCs，并进行气质联用检测，初步得到较为满意的结果，大大减少了分析时间，将传统方法需要 48 小时收集检测的过程缩短为 60 分钟。虽然在人造板材 VOCs 挥发的变化过程研究方面及所含物质检测灵敏度方面还存在问题。但此种方法无疑是一种人造板材有机挥发物检测的快速筛查法，作为传统法的前期筛查十分合适。