

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024011901

CSTR:32061.14.hjhx.2024011901

曲晶明, 亓学奎, 张静静, 等. 小型密闭环境舱法测定非金属材料中挥发性有机化合物[J]. 环境化学, 2025, 44(5): 1734-1744.

QU Jingming, QI Xuekui, ZHANG Jingjing, et al. Determination of volatile organic compound emission from nonmetallic materials in a small airtight environmental chamber[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (5): 1734-1744.

小型密闭环境舱法测定非金属材料中挥发性有机化合物*

曲晶明¹ 亓学奎^{1**} 张静静^{2**} 贾 凯¹ 王欣欣¹ 汤庆峰¹ 李 晨¹

(1. 北京市科学技术研究院分析测试研究所(北京市理化分析测试中心), 北京, 100094;

2. 中国空间技术研究院, 北京, 100094)

摘 要 为降低非金属材料挥发性有机化合物(VOCs)的检测成本, 提高检测效率, 设计并制作了一种新型低成本且可原位取样的小型密闭环境舱. 以聚丙烯塑料(PP)为研究对象, 应用开发的小型密闭环境舱法, 在设定条件下检测样品 VOCs 的释放情况, 考察了温度和压力对样品释气测试结果的影响. 结果表明, 烷烃类物质是 PP 的主要挥发性组分. 与压力相比, 温度对材料中 VOCs 物质挥发特性的影响更为显著, 高温状态下 VOCs 物质的释放浓度和气体种类较常温均显著增加, 但不同的物质对温度的敏感性存在差异. 低压条件下大多数气体组分更易脱出, 低沸点组分的释放量受压力变化影响比高沸点组分更为显著. 本方法性能可靠, 可实现温度、压力可控的实验环境, 用于非金属材料释放 VOCs 的检测.

关键词 小型密闭环境舱, 非金属材料, 挥发性有机化合物, 挥发特性.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Determination of volatile organic compound emission from nonmetallic materials in a small airtight environmental chamber

QU Jingming¹ QI Xuekui^{1**} ZHANG Jingjing^{2**} JIA Kai¹
WANG Xinxin¹ TANG Qingfeng¹ LI Chen¹

(1. Institute of Analysis and Testing, Beijing Academy of Science and Technology (Beijing Center for Physical and Chemical Analysis), Beijing, 100094, China; 2. China Academy of Space Technology, Beijing, 100094, China)

Abstract In order to reduce the cost of testing for volatile organic compound (VOCs) emission from nonmetallic materials and improve the detection efficiency, a new low-cost and in-situ sampling of small airtight environmental chamber was designed and fabricated. In this study, polypropylene (PP) plastics were used to detect the release of VOCs under set conditions by using the developed small airtight environmental chamber method, and the effects of temperature and pressure on the outgassing test results of the samples were investigated. The results showed that alkanes were the main volatile components in PP. Compared with pressure, temperature has a more significant effect on the volatile characteristics of VOCs in materials, and the release concentration and gas types of VOCs in high temperature are significantly higher than those at room temperature, but the sensitivity of different components to temperature is different. Most of the volatile components were easier to

2024 年 1 月 19 日收稿(Received: January 19, 2024).

* 国家重点研发计划项目(2023YFC3806100)和北京市改革与发展专项项目(23CB022)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2023YFC3806100) and Beijing Municipal Reform and Development Special Project (23CB022).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 010-58711265, E-mail: qixkll@163.com; Tel: 010-68116495, E-mail: naokojj@126.com

come out under low pressure conditions, and the release of low boiling point components was slightly more significant affected by pressure change than that of high boiling point components. This method has reliable performance and can realize the experimental environment with controllable temperature and pressure, and could be used for the analysis of VOCs in nonmetallic materials.

Keywords small airtight environmental chamber, nonmetallic materials, volatile organic compound (VOCs), emission characteristics.

非金属材料因其优异的物化性能, 在汽车、舰船、航天器等密闭空间中应用广泛, 但在其使用过程中, 会释放出各种有毒有害的挥发性有机物 (VOCs), 严重影响着人们的健康和安全. 大量研究表明^[1-5], 非金属材料已经成为密闭空间中 VOCs 的重要来源, 因此, 如何评估和检测非金属材料挥发性有机物的释放, 从源头上对污染物进行控制, 是改善密闭环境空气质量的最有效手段.

目前非金属材料的 VOCs 测试方法主要包括气袋法^[6-8]、环境舱法^[9-13]、顶空法^[14-15]、热解析法^[16], 其中比较常用的检测方法为气袋法和环境舱法, 其研究已趋于成熟, 相关标准也较完善. 但是, 传统的环境舱法存在着实验周期长、成本高、结构复杂且测试结果再现性差. 气袋法因其价格低廉、检测周期短、气袋可选规格多等特点而被广泛应用. 但是气袋存在气密性不高, 进行较长时间挥发实验时, 污染物浓度衰减明显, 且气袋本身会对 VOCs 物质有一定的吸附效应, 从而造成 VOCs 测试浓度偏低^[17-18]. 此外, 上述方法大都首先对挥发出的有机物进行采集, 再进行仪器分析. 由于采样过程中存在管线或器壁吸附、吸附解析不充分以及和目标化合物发生反应等问题, 会导致样品损失和污染. 因此, 为了提高检测效率和准确率, 设计开发一种快速、低成本且可原位取样的检测方法具有重要的意义.

研究表明影响非金属材料脱气性质的外部因素主要有温度、压力、时间等. 国内外对温度变化的影响做了较多研究^[19-22], 但对于压力变化带来的影响研究鲜有报道, 一方面主要是由于非金属材料使用场所通常为常压, 另一方面当前的非金属材料释气评价方法难以实现压力的调节, 但非金属材料在某些特殊场所需要低压环境使用, 因此有必要探讨低压环境下非金属材料中 VOCs 的释放.

本文设计制作了一种新型低成本且可原位取样的小型密闭环境舱, 并利用开发的小型密闭环境舱, 选取典型的非金属材料 (PP), 在常压和低压环境下进行材料有害气体释放试验, 将小型密闭环境舱直接与三级冷阱预浓缩—气相色谱/质谱仪连接, 分析材料在不同环境下的出气成分、种类及浓度特点, 探讨其释放气体的规律.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 试验装置

本文设计的小型密闭环境舱容积为 2 L, 为了减弱环境舱内壁对 VOCs 气体的吸附/脱附效应, 整个舱体由玻璃材料制作, 并对舱体内壁进行硅烷化处理. 舱体设置有开口以及一个可以打开加载样品的螺纹盖, 盖子和舱体之间的密封使用聚四氟乙烯密封垫. 用于连接三级冷阱预浓缩—气相色谱/质谱仪的不锈钢阀体和管路内表面均经过了 Sulfinert 钝化处理. 通过调节阀体中阀芯的位置, 可以实现对压力的精确控制. 小型密闭环境舱的实物如图 1 所示.

1.2 试验方法

国内外对于民用装饰、装修等各类非金属材料释放有害气体的检测, 常温 (23 ℃ 或 25 ℃) 条件进行试验时, 试验时间一般从十几个小时到 28 d 不等^[23]. 为了提高实验效率和提高检出率, 在进行特殊密闭空间用各类非金属材料释气检测的试验温度一般采用 50 ℃, 平衡时间为 72 h^[24-25]. 由于常温下非金属材料的 VOCs 挥发量低^[26], 条件参数的微小变化会导致测试结果差异不明显, 不能有效进行数据的比对. 为此, 对比试验温度选定为 25 ℃ 和 50 ℃, 平衡时间设定为 24 h 和 72 h. 并选择在常压和低真空 (6.7 Pa) 环境下, 检测材料释放的气体数量、种类及其浓度, 并就不同环境下材料释放气体的情况进行比对分析.

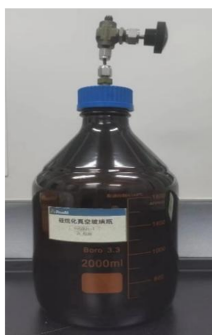


图 1 小型密闭环境舱实物图

Fig.1 Physical diagram of a small airtight environmental chamber

1.3 试验过程

试验样品选取均匀性较好的聚丙烯(PP)塑料粒子样品,由航天物资部提供,样品用铝箔袋密封包装,实验前储存在温度 (23 ± 2) ℃,相对湿度 $50\%\pm 5\%$ 的恒温恒湿环境中.根据具体试验方案,称取 10.0 g 的待测样品放置于老化清洗好的密闭环境舱中,调压到测试压力(101.3 kPa , 6.7 Pa),密封.然后将密闭环境舱放入温度控制箱整体加热到试验温度,并保持试验所需时间.待环境舱冷却到室温后直接与冷阱预浓缩-气相色谱/质谱仪连接,按照 EPA TO-15 方法测试挥发性有机组分.

1.4 仪器与试剂

Agilent 7890A/5975C 型气相色谱质谱仪; Entech 3100 型清罐仪; ENTECH 4700 型高精度气体稀释仪; Entech 7200 型冷阱预浓缩仪; Entech 7016D 型自动进样装置; 3.2 L 真空罐,内壁和转接头(连接预浓缩系统)均经过硅烷化处理.

高纯氮气,纯度 $>99.999\%$;液氮,纯度 $>99.99\%$;高纯氦气,纯度 $>99.999\%$;117种有毒害 VOCs 标准气体($1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$,购自美国 Linder 公司);内标:溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯和对溴氟苯($1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$,美国 Spectra Gases 公司).

1.5 仪器分析条件

1.5.1 预浓缩条件

一级冷阱(硅烷化空冷阱, M_1)捕集温度 $-40\text{ }^\circ\text{C}$,捕集速率 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,解析温度 $10\text{ }^\circ\text{C}$,阀温 $80\text{ }^\circ\text{C}$,烘烤温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$,烘烤时间 10 min ;二级冷阱(Tenax 冷阱, M_2)捕集温度 $-50\text{ }^\circ\text{C}$,捕集速率 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,解析温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$,解析时间 2 min ,烘烤温度 $230\text{ }^\circ\text{C}$,烘烤时间 10 min ,样品转移时间 3 min ;三级冷阱(聚焦冷阱, M_3)捕集温度 $-190\text{ }^\circ\text{C}$,解析温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,解析时间 2.5 min ,烘烤温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$,烘烤时间 10 min ;传输线温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$;进样体积 400 mL .

1.5.2 色谱条件

Agilent DB-1 毛细管色谱柱($60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 1.0\text{ }\mu\text{m}$);色谱柱升温程序:初始温度 $5\text{ }^\circ\text{C}$,保持 6 min ,以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $170\text{ }^\circ\text{C}$,保持 5 min ,再以 $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $220\text{ }^\circ\text{C}$,保持 6 min ;进样口温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$;载气为高纯 He,载气流量 $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;分流进样,分流比 $50:1$.

1.5.3 质谱条件

电子轰击离子源(EI),离子化能量 70 eV ;离子源温度 $230\text{ }^\circ\text{C}$;四极杆温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$;传输线温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;全扫描模式(Scan),扫描范围 $20\text{--}300\text{ amu}$;溶剂延迟时间 7 min .

1.6 定性和定量

通过 Scan 扫描,根据各目标化合物的保留时间和标准谱库检索的特征离子定性.按内标法建立曲线,首先使用高精度动态稀释仪,用高纯氮气将 117 种标准气分别稀释为 $10\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的混合标准使用气 I 和 $5\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的混合标准使用气 II,内标气稀释为 $100\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的标准使用气.分别抽取 40 、 80 、 200 、 400 、 600 、 800 mL 混合标准使用气 I,同时加入 50 mL 内标使用气,绘制高浓度校准曲线,对应校正点浓度分别为 1 、 2 、 5 、 10 、 15 、 $20\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$,内标物浓度为 $12.5\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$;分别抽取 20 、 40 、 80 、 200 、 300 、 400 mL 混合标准使用气 II,同时加入 50 mL 内标使用气,绘制低浓度校准曲线,

对应校正点浓度分别为 0.25、0.5、1、2.5、3.75、5 nmol·mol⁻¹, 内标物浓度为 12.5 nmol·mol⁻¹. 对高浓度物质对应的样品调整稀释倍数, 直至浓度在校准曲线范围以内. 各目标化合物所对应的不同内标物参照 HJ759—2023^[27] 的划分原则, 具体为: 根据出峰时间先后排序, 出峰时间在内标 1 之前的目标物对应内标 1, 介于内标 1 和内标 2 之间的目标物对应内标 2, 介于内标 2 和内标 4 之间的目标物对应内标 3, 内标 4 之后的目标物对应内标 4.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 环境舱稳定性考察

针对低压条件下材料释放气体的测试, 环境舱真空保持的稳定性是保证测试结果的关键. 取清洗干净的小型密闭环境舱 4 个, 每个环境舱真空度抽至 6.7 Pa, 分成两组, 其中一组常温放置(约 25 ℃), 另一组放入温度为 50 ℃ 的烘箱内, 分别在 1、2、3、4、5、6、7 d 之后测定舱体的真空度, 考察环境舱真空度随存放时间及存放温度的变化情况. 结果见表 1.

表 1 真空度与存放时间的关系
Table 1 The relationship between the degree of vacuum and the storage time

存放时间/d Storage time	真空度/Pa Vacuum degree			
	常温		50 ℃	
	罐 1 [#]	罐 2 [#]	罐 3 [#]	罐 4 [#]
1	6.7	6.8	6.7	6.7
2	6.8	6.8	6.8	6.9
3	6.7	6.9	6.9	6.8
4	6.8	6.8	7.2	7.1
5	6.8	6.9	7.5	7.2
6	7.9	8.1	8.7	8.8
7	10.1	10.5	10.9	11.6

由表 1 可以看出, 存放时间为 1—5 d 时, 常温下舱体的真空度均无明显变化, 50 ℃ 下舱体的真空度也在允许范围内保持稳定波动, 存放时间超过 5 d 时, 两种温度下的舱体真空度均随时间的增长而变大, 逐渐偏离 6.7 Pa. 说明研制的小型密闭环境舱真空度的稳定时间为 5 d, 满足本实验设置的 72 h 要求.

2.2 小型密闭环境舱本底测试

试验前, 对环境舱的背景浓度进行测定. 选取 3 个小型密闭环境舱, 在不放入试样的前提下, 舱体使用清罐仪, 用高纯氮气、超纯水加湿加热清洗, 循环清洗 8 次, 清洗完毕后, 将舱内压力抽至 6.7 Pa, 在 50 ℃ 的试验温度下稳定 72 h, 以样品测定相同的方法对环境舱中背景浓度进行了测定. 结果如表 2 所示, TIC 图见图 2.

表 2 环境舱背景浓度测定结果(μg·m⁻³)
Table 2 Background concentration measurement results of the environmental chamber(μg·m⁻³)

序号 Number	化合物 Compound	保留时间/min Retention time	舱1	舱2	舱3	平均值 Average
1	甲醇	11.95	1.69	1.72	1.58	1.66
2	乙醇	15.25	1.73	1.77	1.66	1.72
3	丙酮	16.54	1.74	1.63	1.77	1.71
4	二氯甲烷	19.03	1.75	1.81	1.87	1.81
5	二硫化碳	19.62	1.65	1.66	1.71	1.67
6	一溴一氯甲烷	23.52	—	—	—	—

续表 2

序号 Number	化合物 Compound	保留时间/min Retention time	舱1	舱2	舱3	平均值 Average
7	1,4-二氟苯	26.99	—	—	—	—
8	甲苯	31.60	1.78	1.78	1.74	1.77
9	氘代氯苯	34.99	—	—	—	—
10	对溴氟苯	38.13	—	—	—	—
11	TVOC	—	10.34	10.37	10.33	10.35

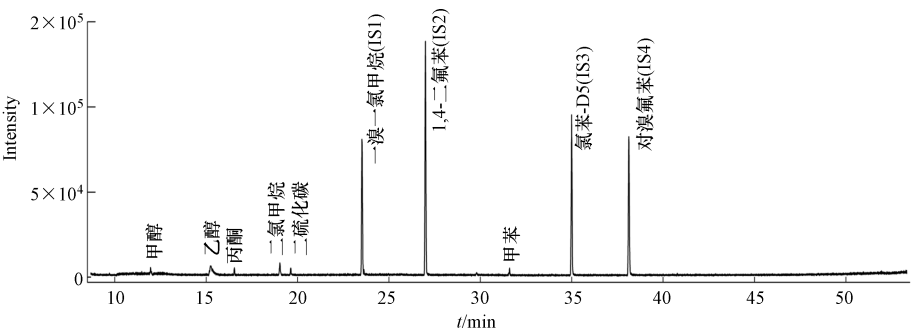


图 2 小型密闭环境舱本底图谱

Fig.2 Background chromatogram of a small airtight environmental chamber

由表 2 可以看出,各单体浓度最大为 1.87 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,总挥发性有机化合物(TVOC)浓度为 10.37 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,根据《GB/T 37757—2019 电子电气产品用材料和零部件中挥发性有机物释放速率的测定 释放测试舱-气相色谱质谱法》和《GB/T 29899—2013 人造板及其制品中挥发性有机化合物释放量试验方法 小型释放舱法》对测试舱 VOCs 背景浓度的规定^[28-29],TVOC 的背景浓度应低于 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,任一目标单体的浓度应低于 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.该环境舱能够满足对 VOCs 背景值的要求.

2.3 样品测试结果分析

为了便于考察试验温度和压力对材料释放的气体组分种类、数量及浓度的影响,表 3 和表 4 分别列出了样品在常压和低压两种条件下释气组分的定量结果及部分组分的定性结果.文中的定性组分根据标准谱库检索,只有当匹配度大于 80% 的鉴定结果才予以确认,定性组分含量以正庚烷计.从表 3 可以看出,常压下,当温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 上升到 50 $^{\circ}\text{C}$ 时,随着温度的升高,材料中散发的 VOCs 物质均有不同程度的增加,且释放气体种类增多,VOCs 组分由 25 $^{\circ}\text{C}$ 时的 11 种到 50 $^{\circ}\text{C}$ 时的 27 种.VOCs 组分主要为烷烃和芳烃的混合物,其中又以 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 的长链烷烃居多.

由表 3 可见,随着平衡时间由 24 h 延长至 72 h,常温 25 $^{\circ}\text{C}$ 下材料中散发的污染物浓度增幅较小.在 50 $^{\circ}\text{C}$ 时,不同组分释放浓度均有不同程度增加,增幅范围在 10%—50% 之间,某些气体组分浓度高了近 2 倍.因此,适当的高温以及足够长的平衡时间对材料中挥发性组分的加速释放是必要的.

表 3 常压下释放气体组分测定结果($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 3 Determination results of the components of the released gas at normal pressure

组别 Category	序号 Number	保留时间/min Retention time	化合物 Compound	25 $^{\circ}\text{C}$ /24 h	25 $^{\circ}\text{C}$ /72 h	50 $^{\circ}\text{C}$ /24 h	50 $^{\circ}\text{C}$ /72 h
定量结果	1	12.36	异丁烷	2.10	2.07	3.15	3.52
	2	13.62	正丁烷	1.52	1.68	2.71	2.86
	3	18.41	正戊烷	0.49	0.85	3.54	4.38
	4	21.95	2,3-二甲基-丁烷	2.03	2.11	84.31	127.95
	5	22.14	2-甲基-戊烷	9.60	10.06	352.72	501.71
	6	22.90	3-甲基-戊烷	0.15	0.50	1.92	4.63
	7	23.69	正己烷	2.11	3.42	15.09	37.51

续表 3

组别 Category	序号 Number	保留时间/min Retention time	化合物 Compound	25 ℃/24 h	25 ℃/72 h	50 ℃/24 h	50 ℃/72 h
定量结果	8	25.36	2,4-二甲基-戊烷	nd	nd	8.79	12.91
	9	27.16	2-甲基-己烷	nd	nd	2.31	4.54
	10	27.39	2,3-二甲基-戊烷	nd	nd	1.92	2.72
	11	31.33	2,3,4-三甲基-戊烷	nd	nd	2.86	4.38
	12	31.61	甲苯	0.62	0.74	59.39	68.67
	13	31.85	2-甲基-庚烷	nd	nd	2.54	4.38
	14	32.21	3-甲基-庚烷	nd	nd	11.76	12.66
	15	35.78	乙苯	nd	nd	1.33	2.80
	16	36.15	间、对二甲苯	nd	nd	4.64	8.33
	17	37.14	邻二甲苯	nd	nd	3.50	4.78
	18	41.36	癸烷	nd	nd	30.81	43.04
	19	45.50	十一烷	nd	nd	137.15	177.81
定性结果	20	48.95	十二烷	nd	nd	6.22	6.60
	21	34.20	2,3,5-三甲基-己烷	5.94	6.15	270.93	439.79
	22	34.41	2,4-二甲基-庚烷	48.27	50.38	698.48	993.31
	23	36.07	4-甲基-辛烷	17.71	18.86	435.66	613.18
	24	44.08	3,7-二甲基-癸烷	nd	nd	189.44	232.78
	25	44.34	3,6-二甲基-癸烷	nd	nd	164.69	182.18
	26	45.77	5-甲基-十一烷	nd	nd	182.25	216.42
	27	45.97	4-甲基-十一烷	nd	nd	131.32	157.22

从表 4 可以看出,与常压条件相似,当温度从 25 ℃ 上升到 50 ℃ 时,VOCs 组分由 25 ℃ 时的 14 种增加到 50 ℃ 时的 32 种.对比表 3 和表 4 可以看出,常压和低压环境气体释放量的变化基本一致,均是随着时间的延长,温度的升高而增多.无论是常温还是高温条件下,低压比常压释放量均要高.低沸点组分的释放量受压力影响较大,而沸点相对较高的 C₆ 及以上组分受温度影响比压力大的多.另外,3-甲基己烷、正庚烷、甲基环己烷、正辛烷、正壬烷组分只在高温低压的条件下检测到,说明对于样品中本身含量较小且沸点较高的组分,高温低压的试验条件利于此类组分的释放.

表 4 低压下释放气体组分测定结果(μg·m⁻³)

Table 4 Determination of the components of the released gas at low pressure(μg·m⁻³)

组别 Category	序号 Number	保留时间/min Retention time	化合物 Compound	25 ℃/24 h	25 ℃/72 h	50 ℃/24 h	50 ℃/72 h
定量结果	1	12.36	异丁烷	3.06	3.34	3.71	4.57
	2	13.62	正丁烷	2.64	2.85	3.57	4.25
	3	18.41	正戊烷	3.53	3.80	5.14	8.99
	4	21.95	2,3-二甲基-丁烷	2.96	3.23	97.48	168.51
	5	22.14	2-甲基-戊烷	20.60	25.80	428.35	655.90
	6	22.90	3-甲基-戊烷	0.46	0.69	4.53	6.64
	7	23.69	正己烷	3.42	3.69	36.59	47.68
	8	25.36	2,4-二甲基-戊烷	nd	nd	10.40	18.30
	9	27.16	2-甲基-己烷	nd	nd	4.11	6.79
	10	27.39	2,3-二甲基-戊烷	nd	nd	2.14	2.95
	11	27.66	3-甲基-己烷	nd	nd	1.12	1.96

续表 4

组别 Category	序号 Number	保留时间/min Retention time	化合物 Compound	25 ℃/24 h	25 ℃/72 h	50 ℃/24 h	50 ℃/72 h
定量结果	12	28.78	正庚烷	nd	nd	1.58	2.25
	13	30.09	甲基-环己烷	nd	nd	3.16	3.73
	14	31.33	2,3,4-三甲基-戊烷	nd	nd	3.92	4.89
	15	31.61	甲苯	0.86	1.44	64.89	69.29
	16	31.85	2-甲基-庚烷	nd	nd	3.92	5.14
	17	32.21	3-甲基-庚烷	nd	nd	12.23	13.86
	18	33.31	正辛烷	nd	nd	2.19	3.72
	19	35.78	乙苯	0.76	0.90	1.99	3.21
	20	36.15	间、对二甲苯	0.92	1.44	7.81	8.47
	21	37.14	邻二甲苯	1.04	1.18	4.59	5.68
	22	37.44	正壬烷	nd	nd	4.57	10.06
	23	41.36	癸烷	nd	nd	39.75	53.31
	24	45.50	十一烷	nd	nd	163.68	199.60
	25	48.95	十二烷	nd	nd	6.28	6.85
定性结果	26	34.20	2,3,5-三甲基-己烷	6.36	6.94	294.51	688.51
	27	34.41	2,4-二甲基-庚烷	52.29	56.64	753.01	1105.07
	28	36.07	4-甲基-辛烷	24.91	27.53	459.41	824.22
	29	44.08	3,7-二甲基-癸烷	nd	nd	190.38	260.52
	30	44.34	3,6-二甲基-癸烷	nd	nd	167.61	197.27
	31	45.77	5-甲基-十一烷	nd	nd	190.34	228.73
	32	45.97	4-甲基-十一烷	nd	nd	131.86	182.94

从常压下不同试验温度释放的气体总离子流色谱图(图 3)上可明显地看到,随着加热温度的升高,不同沸点的 VOCs 会依次释放出来,释放总量显著增加,但加热温度对不同组分的释放量影响程度不同.随着温度升高,异丁烷和正丁烷释放量变化不大,而 C₆ 及以上的 VOCs 的释放量却不同程度的增加,尤其是 C₉ 以上的烷烃类在高温下急剧增加.这可能是由于异丁烷和正丁烷两种挥发组分沸点低,常压下低于 0 ℃,在常温下已挥发充分,继续升高温度,挥发分残余量已较少.而 C₉ 以上的烷烃同系物多为材料的聚合单体或多聚体,沸点相对较高,在常温下释放较少,随着温度的升高,开始大量释放,对总挥发性有机物的贡献最大.芳烃类化合物的主要释放单体为甲苯,其在常温下的挥发量小,只占总挥发量很小的一部分,而在高温下挥发也显著增加.上述现象表明,材料中沸点较高的组分可能是以一种束缚态的形式存在,在常温下难以释放出来,而当温度升高时,气体分子动能增加,具有较高的活化能,而从材料中脱附出来.

为了探讨温度、压力对材料释放挥发性气体组分的影响大小.表 5 列出了几个关键参数条件下不同组分的比值,由表 5 可以看出,无论是常压还是低压,温度越高挥发越大,不同的挥发组分对温度的敏感性也有较大差异,常压和低压条件下 50 ℃/24 h 挥发与 25 ℃/72 h 的挥发比例最高分别超过 80 倍和 45 倍,最低值分别为 1.52 倍和 1.11 倍.为了便于考察压力对挥发组分特性的影响,通过比较 50 ℃实验温度,常压与低压条件下均挥发 72 h 的各组分比值,从而剔除高温、平衡时间因素的影响.由表 5 可知,低压 50 ℃/72 h 挥发与常压 50 ℃/72 h 的挥发比值范围在 1.01—2.05,平均值为 1.28,可以看出低压环境下大多数挥发组分更易脱出,低沸点组分的释放量受压力变化影响比高沸点组分略为显著.综上所述样品中 VOCs 物质的挥发特性主要跟温度相关,而压力的变化也在一定程度上影响着不同挥发组分的释放,因此,在某些特定的低压环境,可以利用本实验舱进行模拟采样,以更真实重现、测试某些特殊环境释放的 VOCs 水平及其健康效应评估.

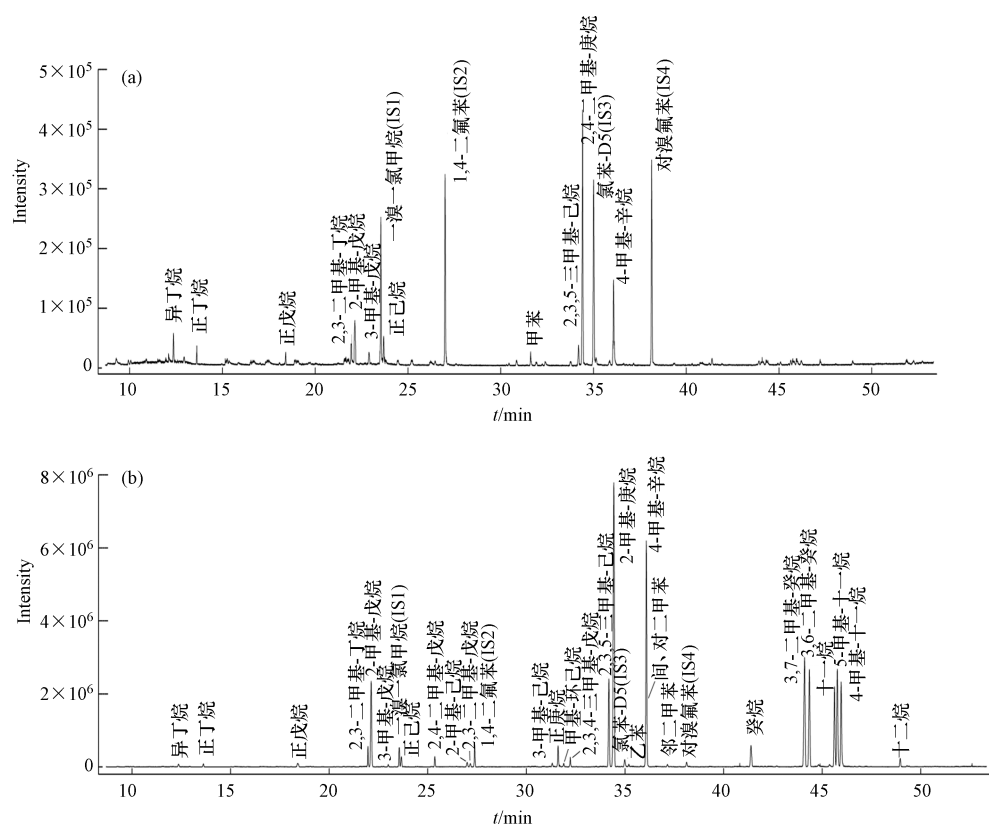


图 3 25 °C(a)和 50 °C(b)释放气体 TIC 图

Fig.3 Total ion current plot of the released gas at 25 °C (a)and 50 °C(b)

表 5 挥发气体组分在不同条件下的对比分析

Table 5 Comparative analysis of volatile gas components under different conditions						
序号 Number	保留时间/min Retention time	化合物 Compound	比值 Ratio			
			常压50 °C/24 h: 常压25 °C/72 h	低压50 °C/24 h: 低压25 °C/72 h	低压50 °C/72 h: 常压50 °C/72 h	
1	12.36	异丁烷	1.50	1.11	1.30	
2	13.62	正丁烷	1.62	1.25	1.49	
3	18.41	正戊烷	4.15	1.35	2.05	
4	21.95	2,3-二甲基-丁烷	39.93	30.21	1.32	
5	22.14	2-甲基-戊烷	35.06	16.60	1.31	
6	22.90	3-甲基-戊烷	3.84	6.59	1.44	
7	23.69	正己烷	4.42	9.93	1.27	
8	25.36	2,4-二甲基-戊烷	—	—	1.42	
9	27.16	2-甲基-己烷	—	—	1.50	
10	27.39	2,3-二甲基-戊烷	—	—	1.08	
11	27.66	3-甲基-己烷	—	—	—	
12	28.78	正庚烷	—	—	—	
13	30.09	甲基-环己烷	—	—	—	
14	31.33	2,3,4-三甲基-戊烷	—	—	1.12	
15	31.61	甲苯	80.33	45.14	1.01	
16	31.85	2-甲基-庚烷	—	—	1.17	
17	32.21	3-甲基-庚烷	—	—	1.09	
18	33.31	正辛烷	—	—	—	

续表 5

序号 Number	保留时间/min Retention time	化合物 Compound	比值 Ratio		
			常压50 ℃/24 h; 常压25 ℃/72 h	低压50 ℃/24 h; 低压25 ℃/72 h	低压50 ℃/72 h; 常压50 ℃/72 h
19	34.20	2,3,5-三甲基-己烷	44.05	42.42	1.57
20	34.41	2,4-二甲基-庚烷	13.86	13.29	1.11
21	35.78	乙苯	—	2.21	1.15
22	36.07	4-甲基-辛烷	23.10	16.69	1.34
23	36.15	间、对二甲苯	—	5.44	1.02
24	37.14	邻二甲苯	—	3.88	1.19
25	37.44	正壬烷	—	—	—
26	41.36	癸烷	—	—	1.24
27	44.08	3,7-二甲基-癸烷	—	—	1.12
28	44.34	3,6-二甲基-癸烷	—	—	1.08
29	45.50	十一烷	—	—	1.12
30	45.77	5-甲基-十一烷	—	—	1.06
31	45.97	4-甲基-十一烷	—	—	1.16
32	48.95	十二烷	—	—	1.04

3 结论(Conclusion)

本研究开发的 2 L 小型密闭环境舱与传统的环境舱法相比具有检测周期短, 实验成本低且可实现直接原位预浓缩进样的特点, 舱体具有良好的气密性和背景浓度, 符合相关标准要求. 此外该小型密闭环境舱还增加了压力调节功能, 可以更逼真的模拟各种实验环境.

以 PP 塑料粒子作为研究对象, 考察了小型密闭舱法测试过程中温度和压力对样品释气测试结果的影响, 实验结果表明, 常压和低压状态下, 材料中散发的 VOCs 物质均是随着时间的延长, 温度的升高而有不同程度的增加, 但不同的物质对温度的敏感性存在差异; 低压条件下大多数 VOCs 组分更易脱出, 而沸点相对较高的 C₆ 以上组分受温度影响比压力变化要大的多.

本研究从小型密闭环境舱设计出发, 通过研究其性能, 考察不同条件下样品中 VOCs 物质的挥发特性, 可为相关企业在生产和使用环节对非金属材料 VOCs 物质释放过程的控制与筛选提供参考.

参考文献 (References)

[1] 唐雪朦, 李得天, 杨生胜, 等. 密闭空间非金属材料出气模型研究进展 [J]. 真空与低温, 2016, 22(6): 331-334,339.
TANG X M, LI D T, YANG S S, et al. Progress in nonmetallic materials voc emission in airtight container[J]. Vacuum and Cryogenics, 2016, 22(6): 331-334,339(in Chinese).

[2] WANG H M, ZHENG J H, YANG T, et al. Predicting the emission characteristics of VOCs in a simulated vehicle cabin environment based on small-scale chamber tests: Parameter determination and validation[J]. Environment International, 2020, 142: 105817.

[3] 徐德辉, 余涛, 陈亮, 等. 舰船用非金属材料污染散发特性及检测评价研究进展 [J]. 中国舰船研究, 2015, 10(3): 113-120.
XU D H, YU T, CHEN L, et al. Advances on the evaluation methods of ship nonmetallic material emission property and measurement[J]. Chinese Journal of Ship Research, 2015, 10(3): 113-120(in Chinese).

[4] KIM H J, JEONG C, OH A, et al. Elevated volatile organic compound emissions from coated thermoplastic polyester elastomer in automotive interior parts: Importance of plastic swelling[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 461: 132614.

[5] 俞进, 于潇, 魏传锋. 载人航天器密封舱内非金属材料控制 [J]. 航天器环境工程, 2011, 28(6): 601-604.
YU J, YU X, WEI C F. Selection and control of nonmetallic materials used in the sealed cabin of manned spacecraft[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2011, 28(6): 601-604(in Chinese).

[6] International Organization for Standardization. Interior air of road vehicles-Part 2: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts a materials-bag method: ISO 12219-2—2012[S]

[7] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 车内非金属部件挥发性有机物和醛酮类物质检测方法: GB/T 39897—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of volatile organic compounds and aldehydes and ketones in nonmetallic parts of vehicles: GB/T 39897—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021(in Chinese).

[8] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 胶粘剂挥发性有机化合物释放量的测定 袋式法: GB/T 36803—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of the emissions of volatile organic compounds form adhesive—Bag method: GB/T 36803—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018(in Chinese).

[9] 国家质量监督检验检疫总局. 室内装饰装修材料 地毯、地毯衬垫及地毯胶粘剂有害物质释放限量: GB 18587—2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Indoor decorating and refurbishing materials-Limitations of harmful substances emitted from carpets, carpet cushions and adhesives: GB 18587—2001[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004(in Chinese).

[10] US-ANSI. Standard Test Method for Determining VOC Emissions from Office Furniture Systems, Components and Seating: ANSI/BIFMA M7.1—2011[S].

[11] German Association of the Automotive Industry. Determination of Organic Substances as Emitted from Automotive Interior Products Using a 1 m³ Test Chamber: VDA 276[S].

[12] American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Full-Scale Chamber Determination of Volatile Organic Emissions from Indoor Materials/Products: ASTM D6670-18—2018[S].

[13] 袁庆丹, 董雪梅, 关红艳, 等. 小型环境测试舱法测定聚氯乙烯卷材地板中 TVOC 的释放量 [J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2955-2958.

YUAN Q D, DONG X M, GUAN H Y, et al. Determination of TVOC emission from PVC floors by small environmental test chamber[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(10): 2955-2958(in Chinese).

[14] German Association of the Automotive Industry. Determination of Organic Emission of Non-Metallic Materials from Vehicles Interior: VDA 277[S].

[15] 刘实华, 袁庆丹, 田菲菲, 等. 典型室内装饰装修材料异味污染物释放和异味活性分析 [J]. 环境化学, 2019, 38(11): 2633-2637.

LIU S H, YUAN Q D, TIAN F F, et al. Study on the release of odor pollutants and odor activity of typical interior decoration materials[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(11): 2633-2637(in Chinese).

[16] German Association of the Automotive Industry. Thermal Desorption Analysis of Organic Emission for the Characterization of Non-Metallic Materials for Automobile: VDA 278[S].

[17] 崔晨, 刘伟, 徐树杰, 等. 采样袋 VOCs 吸附效应研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2017, 33(4): 436-440,459.

CUI C, LIU W, XU S J, et al. Study on adsorption effect of VOCs in sample bag[J]. Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition), 2017, 33(4): 436-440,459(in Chinese).

[18] 卜繁强, 窦磊, 黄德明, 等. 非金属材料中 VOC 袋式法测定结果的影响因素 [J]. 化学分析计量, 2023, 32(4): 78-82.

BU F Q, DOU L, HUANG D M, et al. Effect factors for test value of VOC in non-metallic materials by bag method[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2023, 32(4): 78-82(in Chinese).

[19] WEI G Q, YANG X D. Effect of temperature on VOC emissions and odor from vehicle carpet[J]. Building and Environment, 2023, 246: 110993.

[20] WANG H M, WANG H, XIONG J Y, et al. A rapid and robust method to determine the key parameters of formaldehyde emissions from building and vehicle cabin materials: Principle, multi-source application and exposure assessment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128422.

[21] BEEL G, LANGFORD B, CARSLAW N, et al. Temperature driven variations in VOC emissions from plastic products and their fate indoors: A chamber experiment and modelling study[J]. Science of the Total Environment, 2023, 881: 163497.

[22] YANG T, ZHANG P P, XU B P, et al. Predicting VOC emissions from materials in vehicle cabins: Determination of the key parameters and the influence of environmental factors[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 110: 671-679.

[23] 沈隽, 蒋利群. 人造板 VOCs 释放研究进展 [J]. 林业工程学报, 2018, 3(6): 1-10.

SHEN J, JIANG L Q. A review of research on VOCs release from wood-based panels[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(6): 1-10(in Chinese).

[24] 中央军委装备发展部. 载人航天器乘员舱非金属材料选用医学要求与评价方法: GJB 9419—2018[S]. 北京: 中央军委装备发展部, 2018.

- Equipment Development Department of the Central Military Commission. Medical requirements and evaluation methods of nonmetallic materials selection in a crew module of manned spacecraft: GJB 9419—2018[S]. Beijing: Equipment Development Department of the Central Military Commission, 2018(in Chinese).
- [25] 韦桂欢. 船用涂料释放气体检测及其释放规律研究 [D]. 天津: 天津大学, 2008.
WEI G H. Detection and release rule of gases emitted from ship-used coatings[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008(in Chinese).
- [26] 钟光亮, 曹慧林. 某车型内饰零部件及材料的 VOC 特性研究 [J]. 汽车实用技术, 2017(23): 7-11.
ZHONG G L, CAO H L. The interior parts and materials of a certain model VOC characteristics study[J]. Automobile Applied Technology, 2017(23): 7-11.
- [27] 生态环境部. 环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法: HJ759—2023[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2023.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Ambient air—Determination of 65 volatile organic compounds—Collected in canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry: HJ759—2023[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2023(in Chinese).
- [28] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 电子电气产品用材料和零部件中挥发性有机物释放速率的测定释放测试舱-气相色谱质谱法: GB/T 37757—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of emission rate of volatile organic compounds from materials and components used in electrical and electronic products—Emission test chamber-gas chromatography mass spectrometry: GB/T 37757—2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019(in Chinese).
- [29] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 人造板及其制品中挥发性有机化合物释放量试验方法 小型释放舱法: GB/T 29899—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
General Administration of Quality Supervision, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of the emission of volatile organic compounds from wood-based panels and furnishing —Small chamber method: GB/T 29899—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013(in Chinese).