

岛津 Off-Flavor 异味系统分析汽车内饰零部件材料中异味物质

GCMSMS-109

摘要：本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样装置结合 Smart Database Off-flavor 数据库建立了汽车内饰品中 150 种异味物质分析方法，采用校准用标准样品生成的曲线进行半定量分析，并使用异味样品与非异味样品估算出的浓度与臭气阈值进行比较，筛查出异味物质成分。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合汽车内饰品中异味物质的筛查。

关键词：三重四极杆串联气质 异味物质 汽车内饰零部件材料

汽车，是由钢铁、机械加工、纺织材料、化工产品、电子元器件等等很多复杂材料和工序组成的复杂产品，各种物质共存产生各种对人体有害的味道。车内的异味来源通常有三方面。一是源于新车本身。汽车零部件的有害气体和气味没有得到充足释放；二是源于车内装饰。装饰材料中含有的有害气体包括苯、甲醛、丙酮和二甲苯等；除了这些汽车内部使用的材料散发出的异味外，新车空调在初期使用时也会带出一些异味。

岛津异味分析系统是由数据库 (Smart Database) 结合 GCMS 单级质谱仪或 GCMSMS 三重四极杆串联质谱

仪构成的系统，也可以同时连接 Sniffer 嗅辨仪。数据库登录有对导致异味的主要成分 (约 150 种化合物) 和分析时所需的参数和感官信息 (气味特征和臭气阈值等)。因此，即使是在异味分析方面知识和经验尚浅的分析人员，也可马上开始异味成分的分析。

本文利用 HS-SPME-GCMSMS 结合岛津异味数据库，可实现在无标准品的情况下快速建立汽车内饰品中 150 种异味物质的筛查方法，为汽车企业对异味物质溯源以及整体汽车评价提供一定的参考。

实验部分

1.1 仪器

AOC-6000 自动进样器 +GCMS-TQ8050 三重四极杆串联气质联用仪

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：1 cm DVB/Carboxen/PDMS

老化温度：260℃

老化时间 (萃取前)：10 min

样品平衡温度：70℃

样品平衡时间：10 min

解吸时间：2 min

萃取时间：30 min

GC-MS/MS 分析条件：

色谱柱：InertCapPure-Wax (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

进样口温度：250℃

柱温程序：50℃ (5 min)_10℃ /min_250℃ (10 min)

载气控制方式：恒压控制，83.5 kPa

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：200℃

接口温度：250℃

采集模式：SCAN+MRM(MRM 离子对见 off-flavor 数据库)

1.3 样品前处理

取有异味的汽车座椅皮革和座椅泡沫，放入 20 mL 顶空瓶中，另取无异味的对照样品采取相同的处理方式放入 20 mL 顶空瓶中，取用带 PTFE 涂层硅胶垫的瓶盖密封，上机分析。

结果讨论

2.1 异味系统方法建立流程

异味分析系统方法包包含一系列的分析方法和批处理文件。使用方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法测定正构烷烃样品，用于调整目标组分的保留时间。正构烷烃样品色谱图见图 1。使用方法包中的 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定 4- 溴氟苯、1,2- 二氯苯 -d4、苊 -d10 等 3 个内标物标准品，利用此内标样品的数据，在没有目标组分标准品的情况下也可以得到目标组分的半定量浓度。内标样品色谱图见图 2。

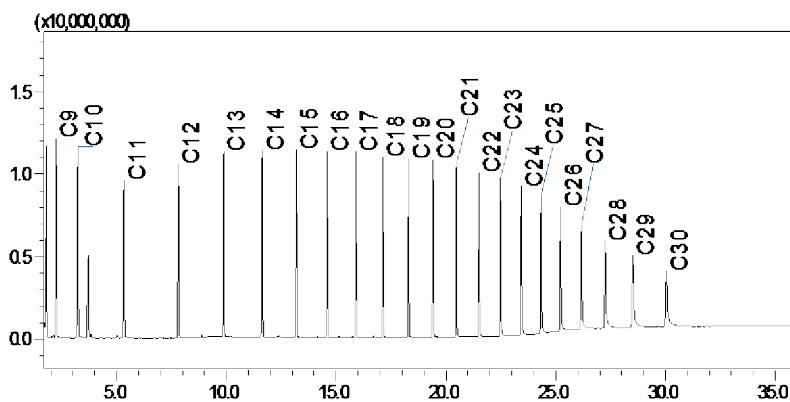


图1 正构烷烃色谱图

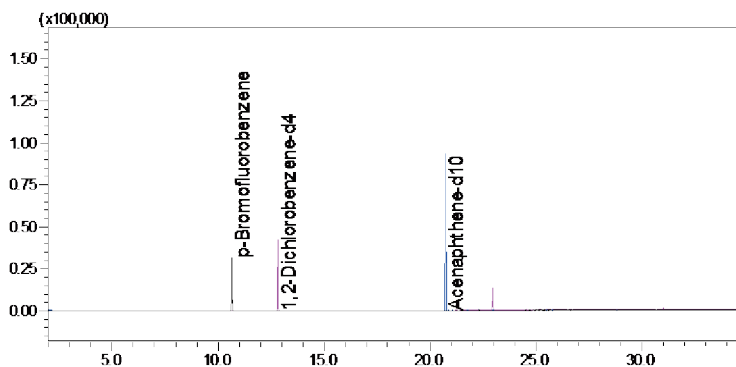


图2 校正内标样品色谱图

然后利用所得数据及 SmartDatabase Off-flavor 数据库建立筛查方法文件。GCMS-TQ8050 可利用该方法对 150 种异味物质进行筛查。图 3 为 Smart Database Off-flavor 数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。

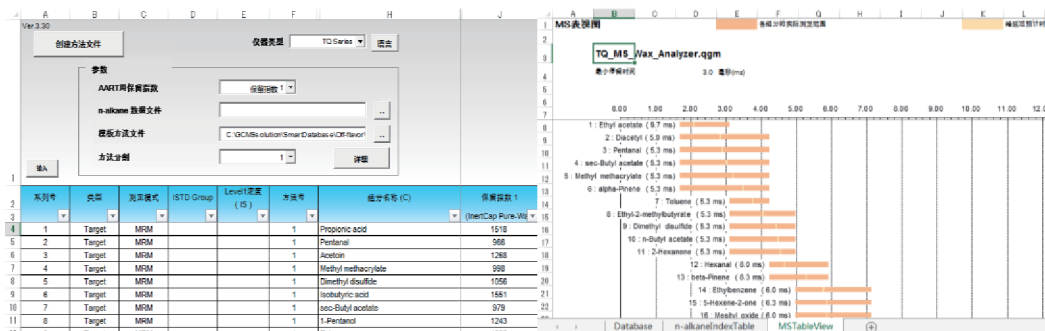


图3 Smart Database Off-flavor数据库界面

2.2 汽车异味样品测试结果

称取适量异味样品置于顶空瓶中密封，利用 AOC-6000 固相微萃取 (SPME) 进样，GCMS-TQ8050 检测，得到样品中各异味组分的半定量浓度。汽车座椅皮革和座椅泡沫的的 SCAN 谱图和 MRM 谱图以及对照样品的相应谱图如图 4-9 所示，检测到的组分结果见表 1。

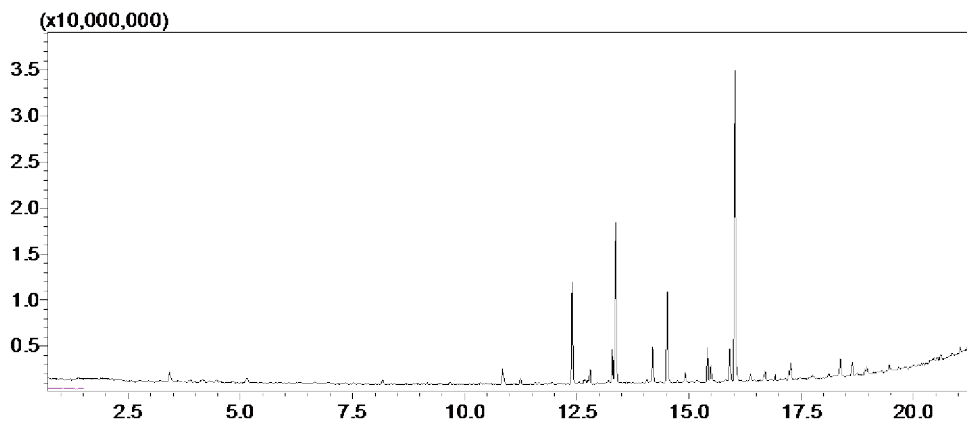


图4 异味汽车座椅皮革SCAN采集TIC图

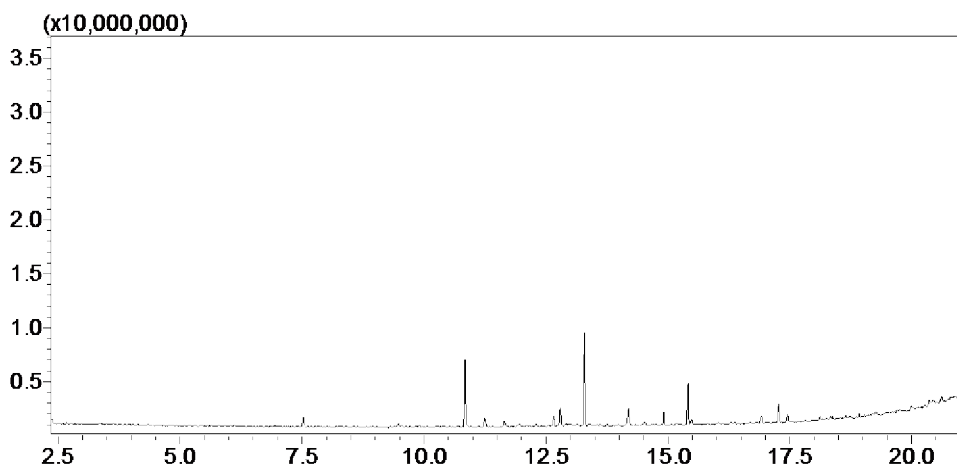
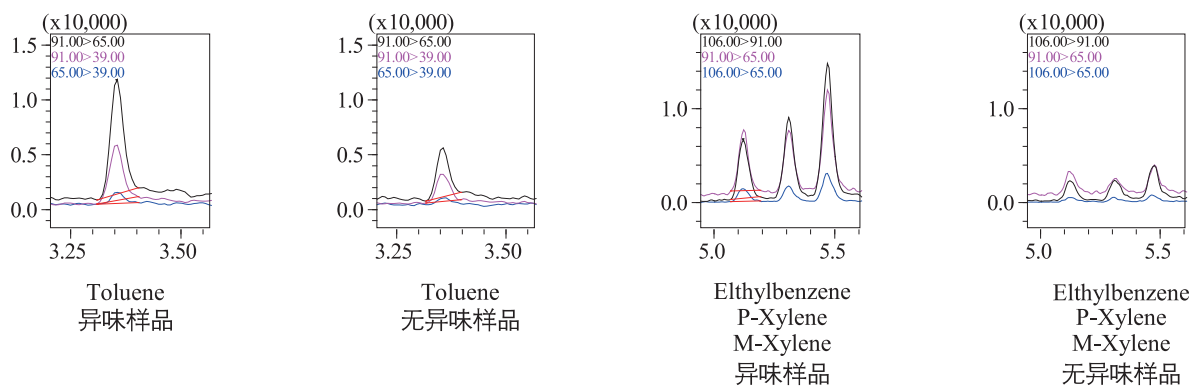


图5 无异味汽车座椅皮革SCAN采集TIC图



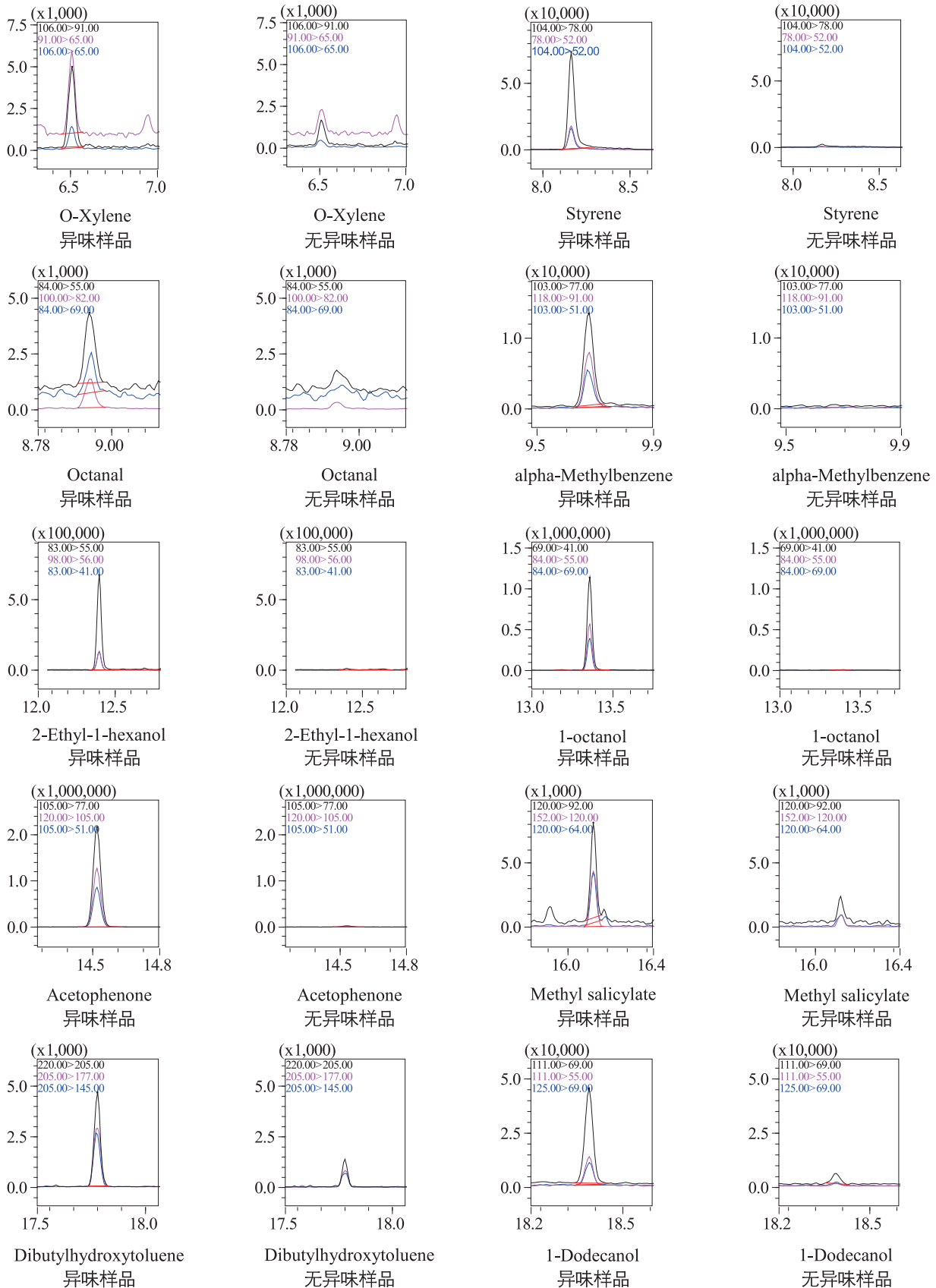


图6 异味汽车座椅皮革与无异味座椅皮革MRM图对比

表1 异味汽车座椅皮革与无异味座椅皮革数据筛查结果对比(浓度单位: pg)

No.	英文名称	中文名称	CAS号	异味样品 估算浓度	无异味样品 估算浓度	阈值	气味特征
1	Toluene	甲苯	108-88-3	33.72	9.71	2000	Paint
2	Ethylbenzene	乙苯	100-41-4	20.44	6.09	100	Gasoline
3	p-Xylene	对二甲苯	106-42-3	32.82	7.09	1000	Geranium
4	m-Xylene	间二甲苯	108-38-3	47.36	8.96	2000	Plastic
5	o-Xylene	邻二甲苯	95-47-6	19.70	1.73	2000	Geranium
6	Styrene	苯乙烯	100-42-5	266.89	3.62	100	Gasoline, Balsamic
7	Octanal	辛醛	124-13-0	421.86	99.63	100	Soap, Lemon
8	alpha-Methylstyrene	甲基苯乙烯	39294-88-7	80.17	0	10	Gasoline, Balsamic
9	2-Ethyl-1-hexanol	异辛醇	104-76-7	4583.88	74.45	1000	Green, Rose
10	1-Octanol	1-辛醇	111-87-5	14263.33	74.62	100	Burnt, Chemical
11	Acetophenone	苯乙酮	99-86-2	6570.94	90.13	1000	Musty, Almond
12	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	21.55	5.83	1	Peppermint
13	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	13.70	2.31	10	Phenol
14	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	864.11	103.64	1	Fat, Wax

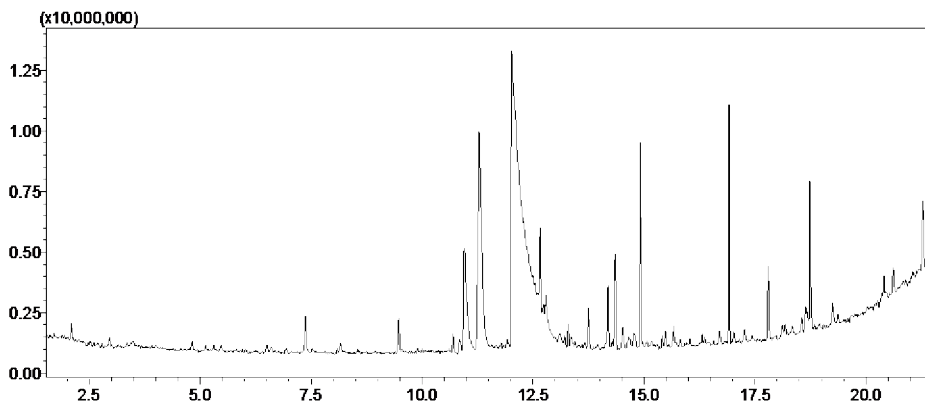


图7 异味汽车座椅泡沫SCAN采集TIC图

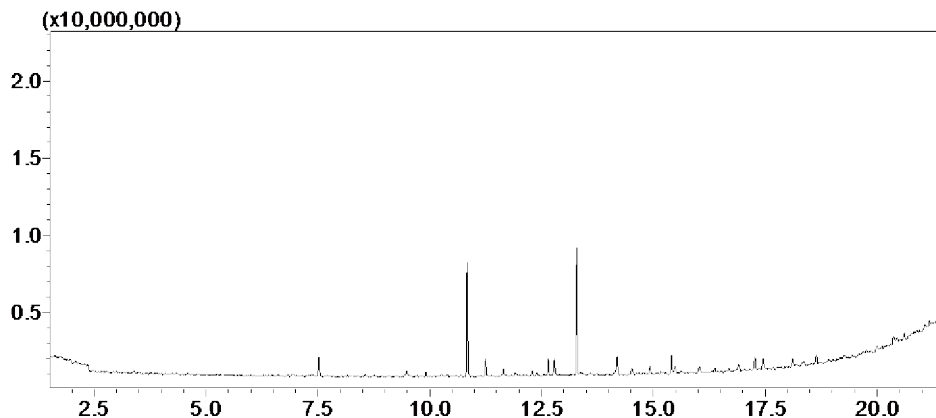
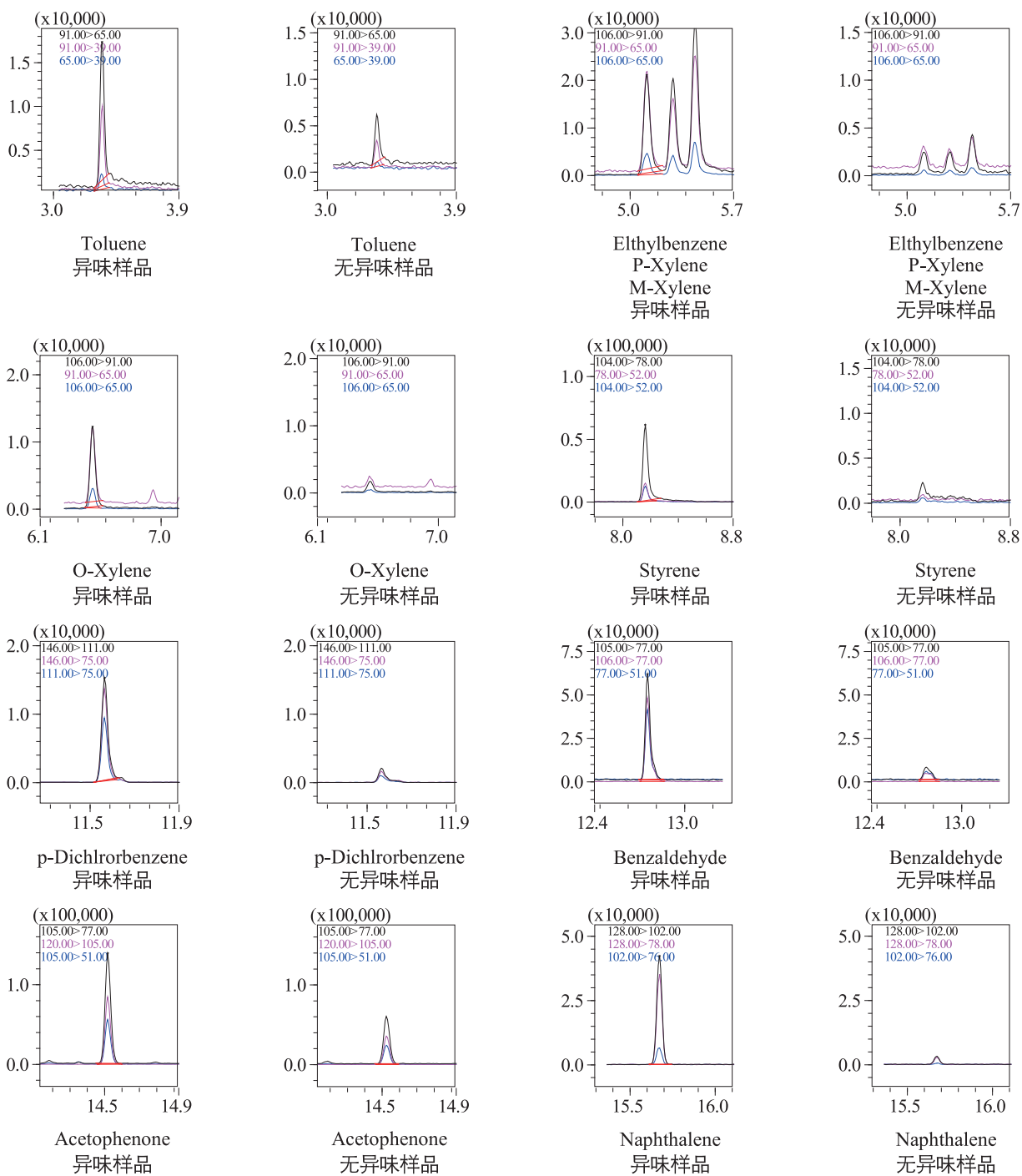


图8 无味汽车座椅泡沫SCAN采集TIC图



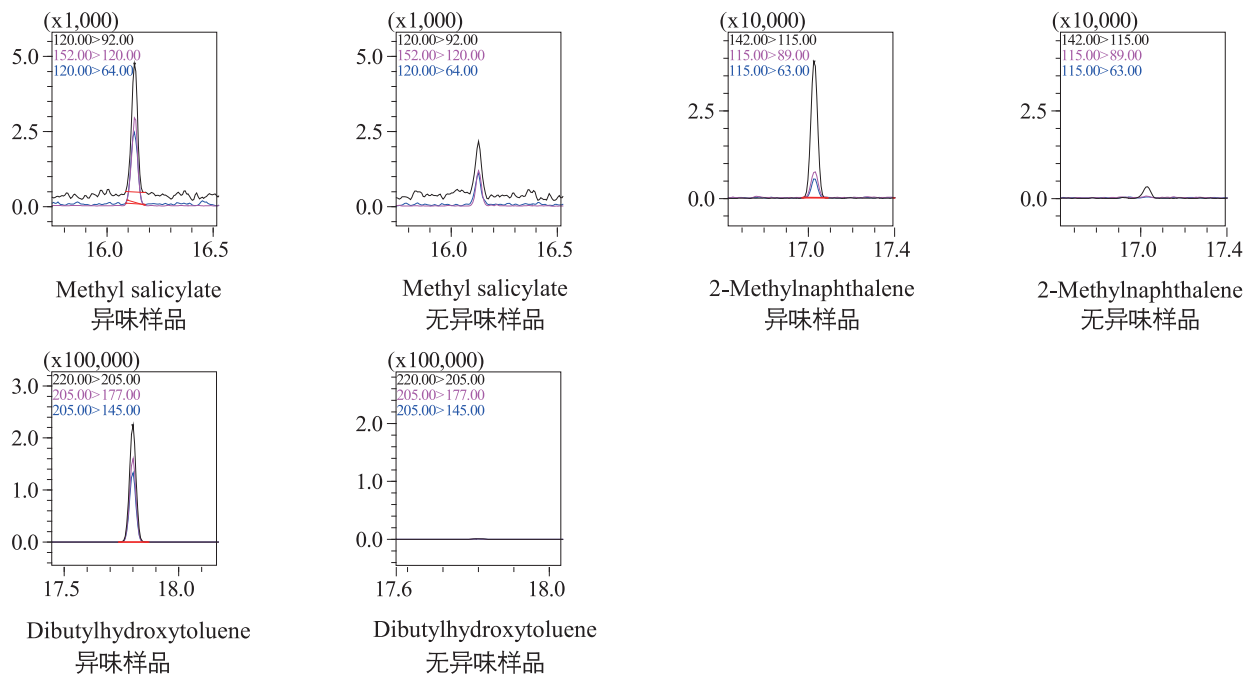


图9 异味汽车座椅泡沫与无异味座椅泡沫MRM图对比

表2 异味汽车座椅泡沫与无异味座椅泡沫数据筛查结果对比(浓度单位: pg)

No.	英文名称	中文名称	CAS号	异味样品 估算浓度	无异味样品 估算浓度	阈值	气味特征
1	Toluene	甲苯	108-88-3	56.93	13.65	2000	Paint
2	Ethylbenzene	乙苯	100-41-4	77.73	6.605	100	Gasoline
3	p-Xylene	对二甲苯	106-42-3	79.26	7.68	1000	Geranium
4	m-Xylene	间二甲苯	108-38-3	118.55	11.64	2000	Plastic
5	o-Xylene	邻二甲苯	95-47-6	53.71	3.71	2000	Geranium
6	Styrene	苯乙烯	100-42-5	216.47	2.66	100	Gasoline, Balsamic
7	p-Dichlorobenzene	对二氯苯	106-46-7	69.45	7.01	100	Sweet
8	Benzaldehyde	苯甲醛	202-860-4	345.65	59.96	1000	Almond, burn
9	Acetophenone	苯乙酮	99-86-2	461.54	212.22	1000	Flower, Must
10	Naphthalene	萘	91-20-3	192.64	12.48	10	Tar
11	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	12.65	4.93	1	Peppermint
12	2-Methylnaphthalene	甲基萘	91-57-6	149.43	12.51	1	Sweet, Rancid
13	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	818.06	1.78	10	Phenol

■ 结论

使用岛津异味分析系统结合 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪，无须标准品即可建立了汽车内饰品中 150 种异味物质的筛查方法，通过比较异味样品和非异味样品分析所得的数据，并采用数据库中生成的标准曲线进行半定量的分析，将估算出的浓度与臭气阈值进行比较，最后找到 1-辛醇、苯乙酮、甲基萘多种高于阈值的异味成分。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合汽车内饰品中异味物质的快速筛查。