

GCMS 法筛查检测汽车内饰材料中的异味物质

GCMS-410

摘要： 本文结合岛津汽车异味数据库建立了 GCMS 半定量筛查检测汽车内饰材料中的异味物质方法，实现无目标化合物标准品对汽车异味物质进行筛查。采用半定量筛查方法分析 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液，实际保留时间与数据库校准得到保留时间相比偏差小于 0.1 min（部分胺类物质除外），浓度偏差范围为 50~200%。分析 3 种汽车常用内饰材料 PP、PVC、泡棉，含量较高的异味物质有：苯甲腈、壬醛、癸醛、异辛醇、苯酚等物质。根据数据库建立汽车异味半定量分析方法，无需标准品及人工嗅闻操作，即可实现汽车内饰材料中的异味物质半定量筛查检测。

关键词： 汽车内饰材料 异味物质 筛查检测

随着汽车市场的日益成熟，消费者对汽车的驾乘舒适度提出了更高的要求。车内气味作为影响驾乘舒适度的重要指标受到越来越多消费者的关注。

目前，汽车整车厂主要通过主观感官评价的方式对车内气味进行管控，此方法完全依赖气味评价人员，未从客观物质含量角度找到引起车内气味的化学物质，对后续进行气味整改意义不大，且长期从事气味评价会危害人员身体健康。也有部分厂家通过气相色谱质谱联用仪和嗅辩仪溯源汽车异味物质，通过 GCMS 对易挥发有机化合物进行分离，质谱检测器定性分析，

并结合嗅辩仪衡量不同化合物的气味强度，从而对化合物的气味贡献大小进行排序，才方法操作难度较大且耗时长。

本文在 GCMS 和嗅辩仪确定了汽车异味化合物的基础上，建立异味化合物数据库，数据库中包含化合物保留指数、质谱采集参数、半定量参数及气味描述，结合此数据库，分析正构烷烃及 3 种内标物质，即可实现无标准品及人工嗅闻操作半定量筛查检测汽车内饰材料中的异味化合物。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱 - 质谱联用仪：GCMS-QP2020 NX

自动进样器：AOC-6000（SPME 进样）

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：DVB/Carboxen/PDMS

老化温度：250°C

平衡温度：80°C

GCMS 参数：

色谱柱：Rxi 5Sil MS, (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：50°C (5 min)_{10°C /min} 280°C (10 min)

载气控制模式：恒压 (83.5 kPa)

进样方式：分流进样（分流比为 20:1）

平衡时间：5 min

萃取时间：30 min

解析时间：2 min

离子源温度：230°C

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

采集方式：SIM（离子信息见表 1）

1.3 样品前处理

准确称取约 50 mg 汽车内饰材料样品，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取（SPME）装置进样，GCMS 进行检测。

■ 结果讨论

2.1 汽车异味数据库化合物信息

通过对汽车内饰材料易挥发组分定性分析, 结合嗅辩仪, 初步确定了引起汽车异味的 44 种化合物, 并建立汽车异味分析系统, 系统种包含正构烷烃采集方法、内标采集方法、模板方法及数据库。数据库包括化合物名称、保留指数、GCMS 采集信息及异味描述, 具体见表 1。

表 1 汽车异味数据库中异味物质信息

| No. | 组分名称 | 英文名称 | CAS 号 | 保留指数 | 离子 (m/z) | 异味描述 |
|-----|-----------------|------------------------------|-----------------------|------|------------|------------|
| 1 | 乙酸 | Acetic acid | 64-19-7 | 534 | 45,46,43 | 酸味 |
| 2 | 三甲胺 | Trimethylamine | 75-50-3 | 539 | 58,59,42 | 臭鱼味、胺味 |
| 3 | 丙醛 | Propionaldehyde | 123-38-6 | 551 | 58,57,42 | 香味 |
| 4 | 二氯甲烷 | Dichloromethane | 75-09-2 | 553 | 49,84,86 | 刺激性气味 |
| 5 | 二乙胺 | Diethylamine | 109-89-7 | 581 | 58,73,44 | 胺味 |
| 6 | 丁醛 | Butanal | 123-72-8 | 592 | 44,72,57 | 辛辣, 醛味 |
| 7 | 2-丁酮 | 2-Butanone | 78-93-3 | 592 | 72,57 | 酸臭 |
| 8 | 三氯甲烷 | Trichloromethane | 67-66-3 | 595 | 83,85,47 | 甜味, 试剂味 |
| 9 | 乙酸乙酯 | Ethyl acetate | 141-78-6 | 603 | 61,70 | 菠萝香味 |
| 10 | 1, 2-二氯乙烷 | 1,2-dichloroethane | 107-06-2 | 617 | 62,49,98 | 微弱的甜味 |
| 11 | 正丁醇 | 1-Butanol | 71-36-3 | 648 | 56,43,42 | 尖锐的杂醇味, 腐臭 |
| 12 | 苯 | Benzene | 71-43-2 | 650 | 78,77,51 | 芳香, 汽油味 |
| 13 | 丙二醇甲醚 | 1-Methoxy-2-hydroxypropane | 107-98-2 | 661 | 45,47,43 | 甜味 |
| 14 | 三乙胺 | Triethylamine | 121-44-8 | 679 | 86,58,101 | 胺臭味, 鱼腥味 |
| 15 | 甲苯 | Toluene | 108-88-3 | 758 | 91,92,65 | 油漆味 |
| 16 | 己醛 | Hexanal | 66-25-1 | 801 | 56,44,82 | 生的油脂味 |
| 17 | 乙酸丁酯 | Butyl acetate | 123-86-4 | 809 | 43,56,73 | 梨的香味 |
| 18 | 乙苯 | Ethylbenzene | 100-41-4 | 852 | 91,106,65 | 汽油味 |
| 19 | 间 & 对 - 二甲苯 | p&m-xylene | 108-38-3, 106-42-3 | 862 | 91,106,105 | 塑料味 |
| 20 | 苯乙烯 | Styrene | 100-42-5 | 887 | 104,103,78 | 汽油味、香油味 |
| 21 | 邻 - 二甲苯 | o-xylene | 95-47-6 | 888 | 91,106,105 | 天竺葵味 |
| 22 | 正壬烷 | n-Nonane | 111-84-2 | 900 | 85,128,99 | 焦味 |
| 23 | 庚醛 | Heptaldehyde | 111-71-7 | 901 | 70,44,81 | 脂肪味, 刺激的气味 |
| 24 | 乙二醇单丁醚 | 2-Butoxyethanol | 111-76-2 | 902 | 87,45,75 | 甜味, 醚味 |
| 25 | 苯甲醛 | Benzaldehyde | 100-52-7 | 962 | 106,105,77 | 杏仁味, 焦糖味 |
| 26 | 苯酚 | Phenol | 108-95-2 | 979 | 94,66,65 | 特殊的臭味 |
| 27 | 苯甲腈 | Benzonitrile | 100-47-0 | 982 | 103,76,50 | 杏仁油味 |
| 28 | 2,2,4,6,6-五甲基庚烷 | 2,2,4,6,6-Pentamethylheptane | 13475-82-6 | 988 | 57,56,71 | 溶剂味, 油脂味 |
| 29 | 正癸烷 | n-Decane | 124-18-5 | 1000 | 85,99,142 | 焦味 |
| 30 | 异辛醇 | 2-Ethylhexanol | 104-76-7 | 1029 | 57,55,83 | 增塑剂味道, 皮脂味 |
| 31 | 三乙烯二胺 | Triethylenediamine | 280-57-9 | 1031 | 42,55,112 | 胺味、泡沫鱼腥味 |

| | | | | | | |
|----|----------|--------------------------|------------|------|-------------|------------|
| 32 | 正辛醇 | 1-Octanol | 111-87-5 | 1071 | 56,69,84 | 金属味, 烧焦味 |
| 33 | 2-乙基己酸 | 2-Ethylhexanoic acid | 149-57-5 | 1097 | 73,88,116 | 温和气味 |
| 34 | 正十一烷 | n-Hendecane | 1120-21-4 | 1100 | 85,99,156 | 焦味 |
| 35 | 壬醛 | n-Nonanal | 124-19-6 | 1103 | 57,70,98 | 臭氧味、青瓜味 |
| 36 | 反式-2-壬烯醛 | (Z)-non-2-enal | 60784-31-8 | 1159 | 83,96,111 | 皮脂味 |
| 37 | 萘 | Naphthalene | 91-20-3 | 1184 | 128,127,102 | 焦油味 |
| 38 | 正十二烷 | n-Dodecane | 112-40-3 | 1200 | 85,99,170 | 焦味 |
| 39 | 癸醛 | Decyl aldehyde | 112-31-2 | 1204 | 82,95,112 | 皂味、脂蜡香、橙皮香 |
| 40 | 苯并噻唑 | Benzothiazole | 95-16-9 | 1210 | 135,108,69 | 汽油味, 橡胶味 |
| 41 | 2-甲基萘 | 2-Methylnaphthalene | 91-57-6 | 1281 | 142,141,115 | 腐臭味 |
| 42 | 正十三烷 | n-Tridecane | 629-50-5 | 1300 | 85,99,184 | 焦味 |
| 43 | 正十四烷 | n-Tetradecane | 629-59-4 | 1400 | 85,99,198 | 焦味 |
| 44 | 抗氧化剂 264 | Butylated hydroxytoluene | 128-37-0 | 1503 | 205,220,177 | 苯酚气味 |

2.2 汽车内饰材料异味物质半定量筛查方法建立流程

按照分析系统中正构烷烃采集方法采集正构烷烃数据, 得到总离子流图如图 4 所示。按照分析系统中内标采集方法采集 3 种内标数据, 浓度为 $2 \mu\text{g/mL}$, 得到质量色谱图如图 5 所示。结合数据库建立 44 种汽车异味物质半定量分析方法, 具体方法建立步骤如图 6 所示。

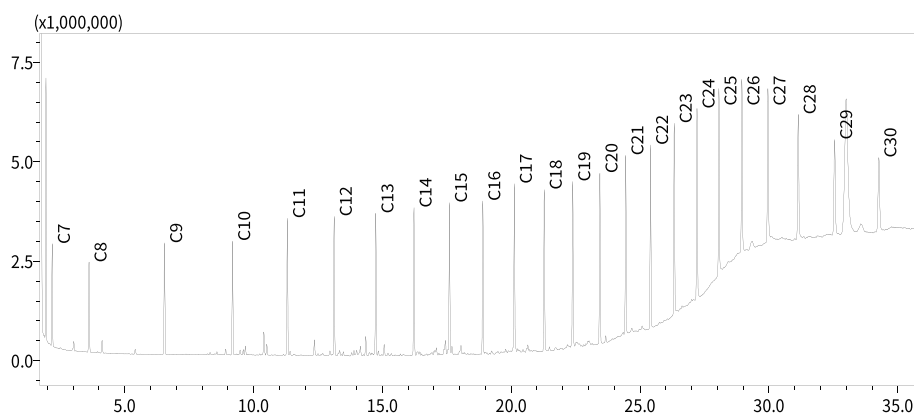


图 4 正构烷烃总离子流图

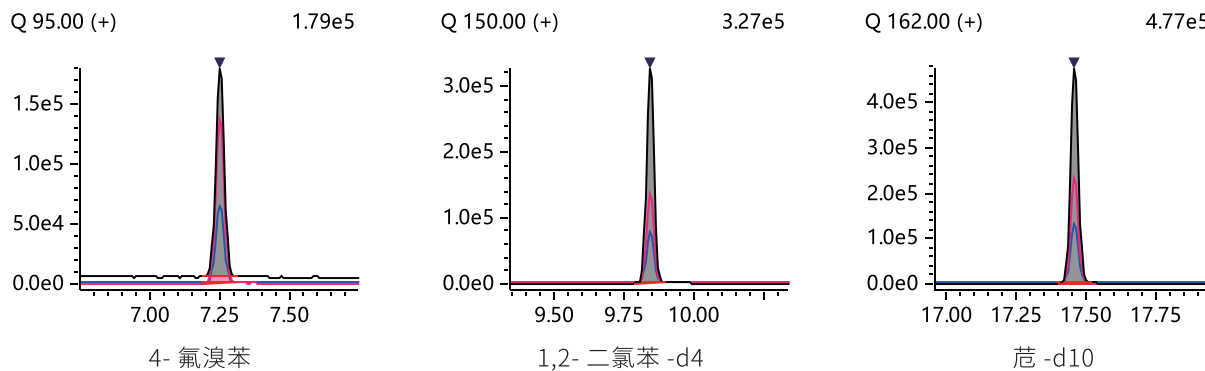


图 5 内标质量色谱图

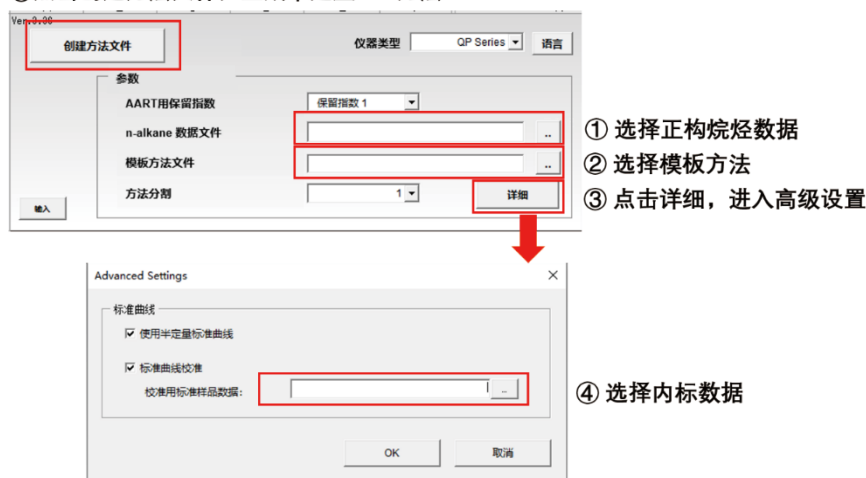
⑤ 点击创建方法文件，生成半定量SIM方法


图 6 数据库建立半定量分析方法流程图

2.3 数据库准确性验证

根据 2.2 流程建立汽车内饰材料异味物质半定量分析方法，分析 50 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液，验证数据库保留指数及半定量校准曲线的准确性，结果表明：实际保留时间和数据库校正得到保留时间偏差小于 0.1 min（胺类除外），半定量浓度偏差为 50~200%，具体结果见表 2。

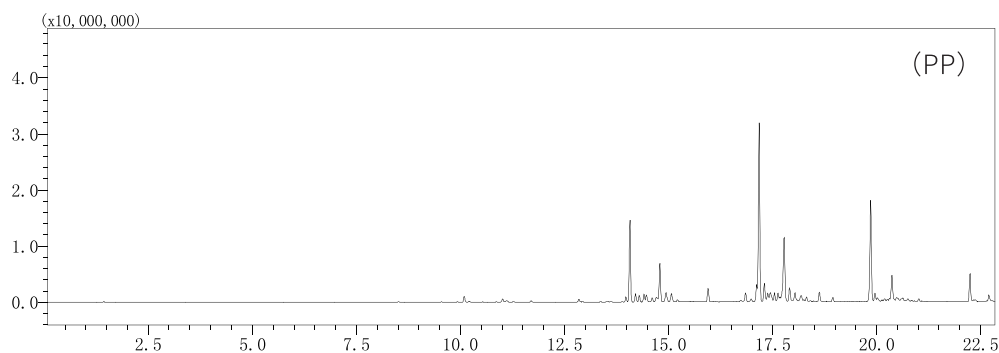
表 2 汽车异味数据库准确性验证结果表

| No. | 化合物 | 实际保留时间 (min) | 数据库校正保留时间 (min) | 保留时间偏差 (min) | 半定量浓度 ($\mu\text{g/mL}$) | 偏差 (%) |
|-----|------------|--------------|-----------------|--------------|----------------------------|--------|
| 1 | 乙酸 | 1.209 | 1.21 | -0.001 | 49.02 | 98.0 |
| 2 | 三甲胺 | 1.297 | 1.259 | 0.038 | 37.218 | 74.4 |
| 3 | 二氯甲烷 | 1.328 | 1.34 | -0.012 | 44.403 | 88.8 |
| 4 | 丙醛 | 1.356 | 1.329 | 0.027 | 34.152 | 68.3 |
| 5 | 丁醛 | 1.587 | 1.565 | 0.022 | 61.006 | 122.0 |
| 6 | 2- 丁酮 | 1.596 | 1.565 | 0.031 | 70.297 | 140.6 |
| 7 | 三氯甲烷 | 1.597 | 1.61 | -0.013 | 57.804 | 115.6 |
| 8 | 二乙胺 | 1.607 | 1.501 | 0.106 | 26.032 | 52.1 |
| 9 | 乙酸乙酯 | 1.656 | 1.628 | 0.028 | 46.919 | 93.8 |
| 10 | 1, 2- 二氯乙烷 | 1.742 | 1.745 | -0.003 | 48.053 | 96.1 |
| 11 | 正丁醇 | 1.908 | 1.888 | 0.02 | 59.657 | 119.3 |
| 12 | 苯 | 1.916 | 1.899 | 0.017 | 50.558 | 101.1 |
| 13 | 丙二醇甲醚 | 1.982 | 1.963 | 0.019 | 68.268 | 136.5 |
| 14 | 三乙胺 | 2.128 | 2.066 | 0.062 | 73.935 | 147.9 |
| 15 | 甲苯 | 3.027 | 3.017 | 0.01 | 51.573 | 103.1 |
| 16 | 己醛 | 3.643 | 3.647 | -0.004 | 52.642 | 105.3 |
| 17 | 乙酸丁酯 | 3.924 | 3.881 | 0.043 | 53.543 | 107.1 |
| 18 | 乙苯 | 5.308 | 5.238 | 0.07 | 45.68 | 91.4 |
| 19 | p&m- 二甲苯 | 5.61 | 5.531 | 0.079 | 95.202 | 190.4 |
| 20 | 苯乙烯 | 6.241 | 6.162 | 0.079 | 48.239 | 96.5 |

| | | | | | | |
|----|----------------------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 21 | 邻 - 二甲苯 | 6.27 | 6.191 | 0.079 | 47.943 | 95.9 |
| 22 | 正壬烷 | 6.544 | 6.513 | 0.031 | 77.692 | 155.4 |
| 23 | 庚醛 | 6.576 | 6.568 | 0.008 | 69.255 | 138.5 |
| 24 | 乙二醇单丁醚 | 6.629 | 6.595 | 0.034 | 89.148 | 178.3 |
| 25 | 苯甲醛 | 8.186 | 8.179 | 0.007 | 68.306 | 136.6 |
| 26 | 苯酚 | 8.679 | 8.628 | 0.051 | 63.285 | 126.6 |
| 27 | 苯甲腈 | 8.728 | 8.708 | 0.02 | 84.794 | 169.6 |
| 28 | 2,2,4,6,6- 五甲基 庚烷 | 8.921 | 8.866 | 0.055 | 55.749 | 111.5 |
| 29 | 正癸烷 | 9.188 | 9.157 | 0.031 | 73.597 | 147.2 |
| 30 | 异辛醇 | 9.823 | 9.801 | 0.022 | 36.026 | 72.1 |
| 31 | 三乙烯二胺 | 9.837 | 9.66 | 0.177 | 33.197 | 66.4 |
| 32 | 正辛醇 | 10.72 | 10.696 | 0.024 | 38.19 | 76.4 |
| 33 | 正十一烷 | 11.32 | 11.292 | 0.028 | 49.757 | 99.5 |
| 34 | 壬醛 | 11.381 | 11.368 | 0.013 | 31.964 | 63.9 |
| 35 | 2- 乙基己酸 | 11.696 | 11.676 | 0.02 | 59.542 | 119.1 |
| 36 | 反式 -2- 壬烯醛 | 12.409 | 12.383 | 0.026 | 41.559 | 83.1 |
| 37 | 萘 | 12.837 | 12.916 | -0.079 | 45.4 | 90.8 |
| 38 | 正十二烷 | 13.135 | 13.091 | 0.044 | 47.937 | 95.9 |
| 39 | 癸醛 | 13.215 | 13.192 | 0.023 | 50.262 | 100.5 |
| 40 | 苯并噻唑 | 13.603 | 13.628 | -0.025 | 53.184 | 106.4 |
| 41 | 正十三烷 | 14.751 | 14.71 | 0.041 | 48.539 | 97.1 |
| 42 | 2- 甲基萘 | 14.769 | 14.802 | -0.033 | 50.551 | 101.1 |
| 43 | 正十四烷 | 16.233 | 16.194 | 0.039 | 48.945 | 97.9 |
| 44 | BHT | 17.697 | 17.64 | 0.057 | 51.015 | 102.0 |

2.4 实际样品分析

按照 1.3 前处理方式，采用 SPME 进样半定量分析常用汽车内饰材料聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、泡棉中异味物质，得到色谱图如图 7 所示，半定量结果如表 3 所示。



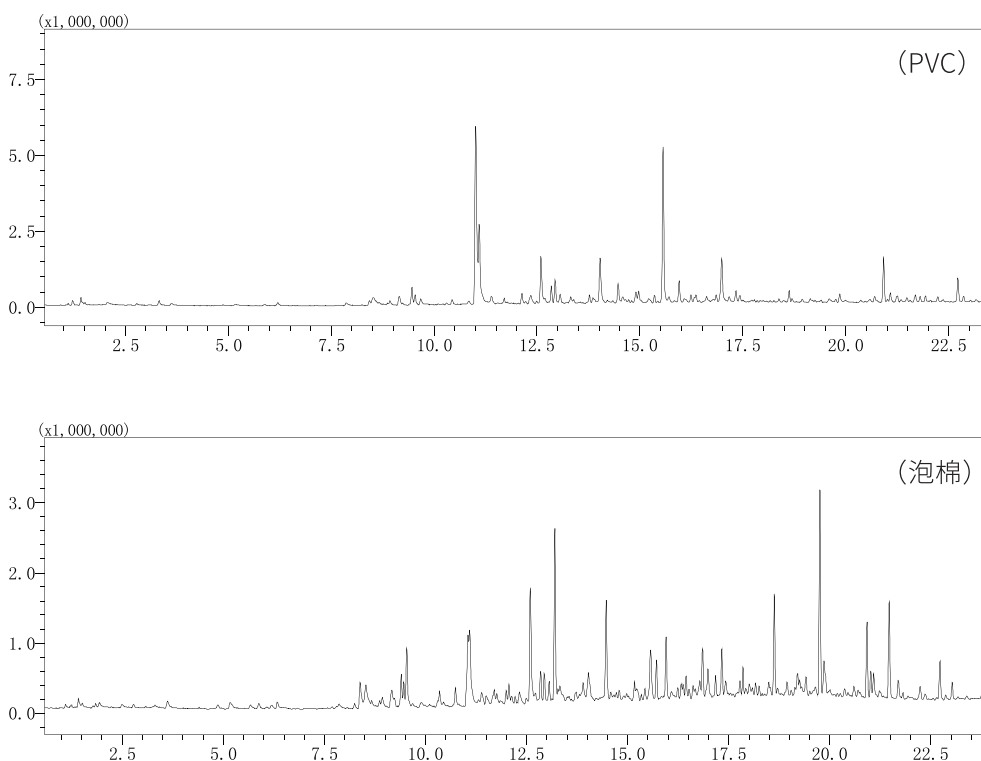


图 7 PP、PVC、泡棉材料异味分析总离子流图

表 3 PP、PVC、泡棉材料中异味物质半定量结果

| No. | 化合物名称 | 半定量浓度 (ng/g) | | | 酸味 |
|-----|------------|--------------|--------|--------|------------|
| | | PP | PVC | 泡棉 | |
| 1 | 乙酸乙酯 | 2.01 | 34.17 | 26.79 | 臭鱼味、胺味 |
| 2 | 丙二醇甲醚 | 6.56 | 13.68 | N.D. | 香味 |
| 3 | 三乙胺 | N.D. | 63.05 | N.D. | 刺激性气味 |
| 4 | 甲苯 | N.D. | 24.52 | 18.18 | 胺味 |
| 5 | 己醛 | N.D. | 83.82 | N.D. | 辛辣, 醛味 |
| 6 | 乙苯 | N.D. | 8.2 | 22.02 | 酸臭 |
| 7 | p&m- 二甲苯 | N.D. | 23.59 | 44.04 | 甜味, 试剂味 |
| 8 | 苯乙烯 | 1.26 | 6.38 | 8.74 | 菠萝香味 |
| 9 | 邻 - 二甲苯 | 1.24 | 14.5 | 26.4 | 微弱的甜味 |
| 10 | 乙二醇单丁醚 | N.D. | 29.17 | 90.09 | 尖锐的杂醇味, 腐臭 |
| 11 | 苯甲醛 | N.D. | 59.61 | 11.44 | 芳香, 汽油味 |
| 12 | 苯酚 | N.D. | 71.32 | 96.2 | 甜味 |
| 13 | 苯甲腈 | N.D. | 90.11 | 24.97 | 胺臭味, 鱼腥味 |
| 14 | 正癸烷 | 3.26 | 12.83 | 9.06 | 油漆味 |
| 15 | 异辛醇 | N.D. | 43.36 | 107.72 | 生的油脂味 |
| 16 | 正辛醇 | N.D. | 6.9 | 12.23 | 梨的香味 |
| 17 | 壬醛 | N.D. | 447.76 | 184.17 | 汽油味 |
| 18 | 反式 -2- 壬烯醛 | N.D. | 103.75 | N.D. | 塑料味 |

| | | | | | |
|----|------|-------|--------|--------|-----------|
| 19 | 萘 | N.D. | 17.69 | 14.83 | 汽油味、香油味 |
| 20 | 正十二烷 | 19.72 | 46.56 | 39.51 | 天竺葵味 |
| 21 | 癸醛 | 10.62 | 172.94 | 100.88 | 焦味 |
| 22 | 正十三烷 | N.D. | 41.58 | 68.07 | 脂肪味，刺激的气味 |
| 23 | 正十四烷 | 90.05 | 56.17 | 70.86 | 甜味，醚味 |

备注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文结合岛津汽车异味数据库建立了 GCMS 法筛查检测汽车内饰材料中异味物质方法，实现无标准品对异味物质进行半定量筛查。采用所建立的半定量筛查方法分析 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液，实际保留时间比数据库校准得到保留时间偏差小于 0.1 min（部分胺类物质除外），浓度偏差范围为 50~200%。分析 3 种汽车常用内饰材料 PP、PVC、泡棉，含量较高的异味物质有：苯甲腈、壬醛、癸醛、异辛醇、苯酚等物质。根据数据库建立异味半定量分析方法，无需标准品及人工嗅闻操作，即可实现汽车内饰材料中异味物质半定量筛查检测。

岛津应用云

