

特点描述

- ◆ GCMS-QP2050 采用新型接口设计，即使在分析高沸点化合物时也能呈现优异的峰形和灵敏度。
- ◆ 与 TD-30R 热脱附系统联用时，可按照 ISO 12219-11 标准进行化合物分析。
- ◆ TVOC 计算工具可依据 ISO 12219-11 标准，通过甲苯和十六烷当量换算简便地计算定量排放值。

近年来，减少汽车内饰中有机化合物使用的措施不断推进，针对汽车内饰材料释放的挥发性有机化合物（VOCs）和半挥发性有机化合物（SVOCs）分析的标准-ISO 12219-11 正在制定中。ISO 12219-11 的分析流程包括：将汽车内饰材料样品填充至热脱附（TD）玻璃管中，通过 TD 加热后，将样品释放的 VOCs（至 C25）和 SVOCs（C14 至 C32）导入 GC-MS 系统进行分析。尽管这一标准化流程能简单快速地分析材料释放的 VOC/SVOC，但导入高沸点化合物导致的 MS 系统污染仍是难题。

如图 1 所示，GCMS-QP2050 配备了新型抗污染离子光学系统，可有效抑制 MS 污染。其全新接口设计（图 2）即使对易吸附化合物也能实现良好峰形与灵敏度，适用于包含高沸点物质的 SVOCs 分析。TD-30R 和 GCMS-QP2050 NX 将被列为 ISO 12219-11 推荐的适用测试设备。本文介绍了使用 GCMS-QP2050 配合 Nexis™ GC-2030 气相色谱仪及 TD-30R 热脱附系统，依照 ISO 12219-11 标准分析汽车内饰材料 VOC/SVOC 释放量的应用方案。



图 1 GCMS-QP2050, Nexis™ GC2030, TD-30R

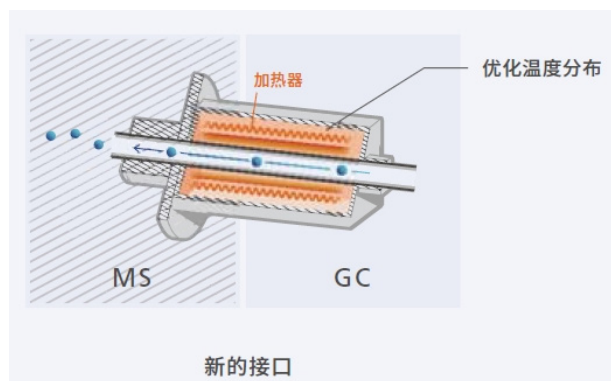


图 2 GCMS-QP2050 接口示意图

■ 实验部分

仪器

GCMS-QP2050 气相色谱质谱联用仪；TD-30R 热脱附仪

分析条件

分析条件如下：在测量校准曲线和对照品时，管加热温度设置为 280°C 并保持 20 min；而在测量测试样品排放时，挥发性有机化合物（VOC）和半挥发性有机化合物（SVOC）的加热条件分别为 90°C 保持 30 min 和 120°C 保持 60 min。该温度设置与热脱附系统的传输线温度一致，可避免高沸点 SVOC 在传输过程残留，其中 SVOC 的 120°C 加热条件也符合管材固化所需的最低温度要求。

TD-30R 参数：

脱附温度	
标样	: 280°C (20 min)
VOC	: 90°C (30 min)
SVOC	: 120°C (60 min)
热脱附流量	: 82 mL/min
捕集管冷却温度	: -20°C
干燥吹扫	: -20°C, 82 mL/min, 1 min
捕集管脱附温度	: 280°C
捕集管脱附时间	: 10 min
阀温度	: 280°C
传输线温度	: 280°C

GC-MS 参数：

色谱柱	: SH-I-5Sil MS, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm
进样口温度	: 250°C
柱温程序	: 40°C (3 min) _10°C /min_300°C (25 min)
载气控制	: 恒压模式, 200 kPa
进样方式	: 分流进样
分流比	: 100:1
离子源温度	: 240°C
接口温度	: 280°C
事件时间	: 0.5 sec
采集模式	: Scan, 扫描范围 29~450 amu

■ 样品前处理

校准曲线通过将甲苯和正十六烷用甲醇稀释至 0.5 μg/μL 浓度制备而成，随后分别取各样品 4 μL 加入 Tenax TA 吸附管。配制 VOCs 质控样品（浓度约 0.11 μg/μL）并取各质控样 4 μL 加入 Tenax TA 吸附管进行分析，评估了分析系统的回收率。基于各校准曲线的测定结果及如下所示的公式 1，计算得出甲苯和正十六烷的响应因子（ R_f ）。如表 1 所示，基于甲苯 R_f 计算的质控样回收率显示各化合物回收率良好（60%~140%），其中甲苯回收率为 80%~120%。校准曲线样品与质控样品的总离子流色谱图（TIC 色谱图）分别如图 3 和图 4 所示。

$$R_f = \frac{\mu\text{g (Toluene,C16)}}{\text{Peak area}} \times 1000 \quad \text{公式 1: 响应因子 } R_f \text{ 计算公式}$$

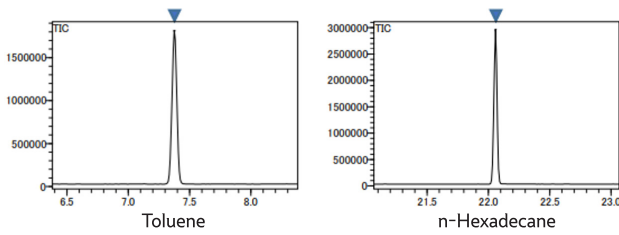


图 3 标准品 TIC 色谱图

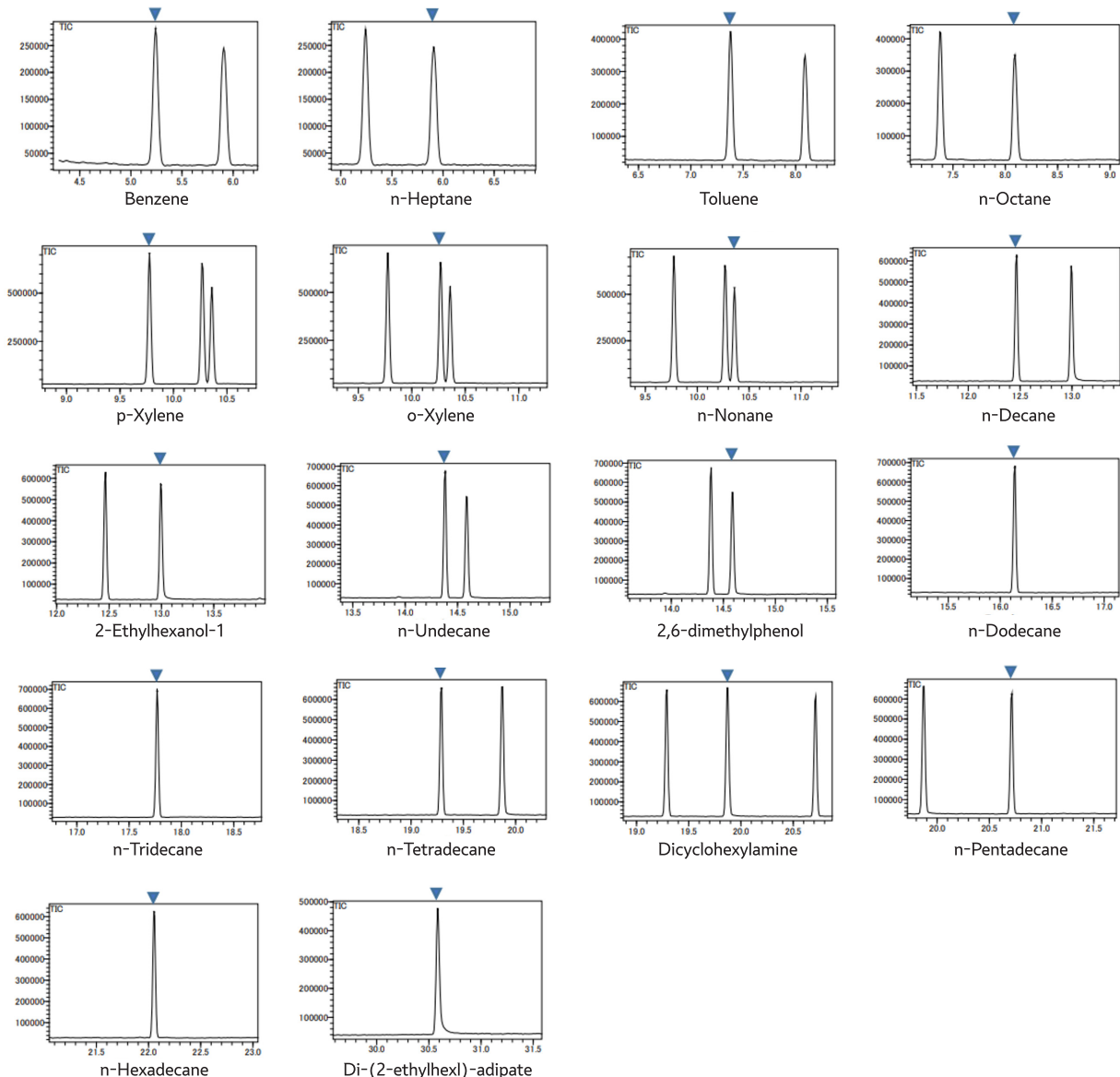


图 4 质控样色谱图

表 1 质控样回收率

Compound	Area	Recovery rate [%]
Benzene	835,986	77
n-Heptane	803,763	74
Toluene	1,082,965	100
n-Octane	907,774	84
p-Xylene	1,401,103	129
o-Xylene	1,382,117	127
n-Nonane	1,029,124	95
n-Decane	1,102,664	101
2-Ethylhexanol-1	1,014,840	93
n-Undecane	1,155,508	106
2,6-dimethylphenol	986,858	91
n-Dodecane	1,175,536	108
n-Tridecane	1,181,226	109
n-Tetradecane	1,156,078	106
Dicyclohexylamine	1,264,779	116
n-Pentadecane	1,104,602	102
n-Hexadecane	1,099,363	101
Di-(2-ethylhexyl)-adipate	945,870	87

■ TVOC 计算工具

根据 ISO 12219-11 标准进行样品分析时，挥发性有机化合物 (VOC, 碳数最高至 C25) 的排放值以甲苯当量计算，而半挥发性有机化合物 (SVOC, C14-C32) 的排放值以十六烷当量计算。如图 5 所示，通过简单导入检测到的化合物数据并使用 TVOC 计算工具，可自动完成等效排放值的计算及报告生成。

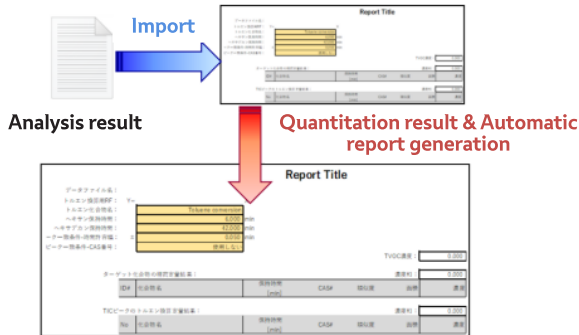


图 5 TVOC 计算工具

■ 汽车内饰材料分析

将约 10 mg 从车辆内部取下的切成薄片的皮革材料样品装入 TD 玻璃管中。样品通过插入玻璃管两端的各 5 mg 石英棉固定。分别将玻璃管加热至 90°C 保持 30 分钟 (VOC 分析) 和 120°C 保持 60 分钟 (SVOC 分析)，使用 GCMS-QP2050 测量释放气体。图 6 和图 7 分别展示了皮革样品释放的 VOC 和 SVOC 总离子流色谱图 (TIC)。检测到的化合物数据导入 TVOC 计算工具后，可自动计算获得 VOC 和 SVOC 排放值 (µg/g) (图 8、图 9)。使用该工具省去了按下方公式 2 手动计算排放值的繁琐流程，仅需生成报告即可获取结果，具体操作请参考《TVOC 计算工具使用手册》。

$$\text{Emission } [\mu\text{g/g}] = R_r (\text{Toluene, C16}) \times \frac{\text{Peak area [counts]}}{1,000 \times \text{test portion sample } [\mu\text{g}]}$$

公式 2: 汽车内饰材料化合物排放量 (µg/g) 计算公式

注: 分析前, 请务必在 LabSolutions GCMS 批处理文件的参数设置中, 将样品称量值 (mg) 输入“样品量”参数项, 并将“稀释因子”参数项设定为 1。

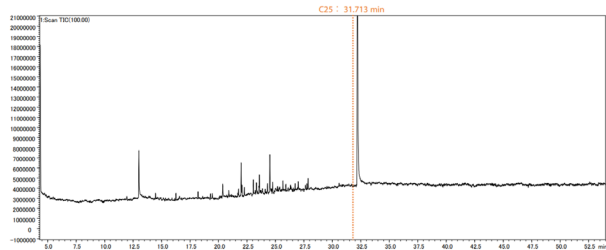


图 6 VOCs TIC 色谱图

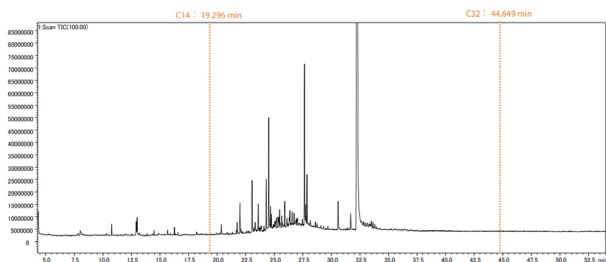


图 7 SVOCs TIC 色谱图

Analysis Results of VOC Emissions from Leather Materials (µg/g)

Data File Name: Y: 2470.7539 X
 RF for equiv.: Toluene, Comp
 equiv. Comp. Name: Toluene, Comp
 Sample Amount: 10 mg
 Start R.T.: 0.000 min
 End R.T.: 31.713 min
 Ident Peak by RT allowance: 0.050 min
 Ident Peak by CAS Number: 使用 L 名
 Total conc.(equiv.): 24.392 µg/g

Quant Results of target Compounds (equiv.):

ID#	Compound Name	R.T. [min]	CAS#	Similarity	Area	Conc.
1	Hexanol, 2-ethyl-	13.006	104-76-7	96	125182	5.067
2	Decanol	16.259	112-31-2	89	10695	0.433
3	Dodecanol	20.367	112-53-8	92	25542	1.034
4	Dodecanol	21.755	112-53-8	85	10504	0.425
5	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisot.	21.995	6846-50-0	91	69590	2.817
6	Hexadecane	22.959	544-75-3	90	21154	0.858
7	Tetradecanal	22.258	124-25-4	92	17578	0.715
8	n-Pentadecanol	23.061	629-76-5	93	26473	1.071
9	Pentadecane, 8-hexyl-	23.326	13475-75-7	69	13522	0.547
10	Pentadecanal	23.553	2765-11-9	81	12565	0.509
11	Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	23.931	5444-75-7	93	35441	1.434

Quant Results of TIC peaks (equiv.):

No	Compound Name	R.T. [min]	CAS#	Similarity	Area	Conc.
1	Hexanol, 2-ethyl-	13.006	104-76-7	96	125182	5.067
2	Decanol	16.259	112-31-2	89	10695	0.433
3	Dodecanol	20.367	112-53-8	92	25542	1.034
4	Dodecanol	21.755	112-53-8	85	10504	0.425
5	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisot.	21.995	6846-50-0	91	69590	2.817
6	Hexadecane	22.959	544-75-3	90	21154	0.858
7	Tetradecanal	22.258	124-25-4	92	17578	0.715
8	n-Pentadecanol	23.061	629-76-5	93	26473	1.071
9	Pentadecane, 8-hexyl-	23.326	13475-75-7	69	13522	0.547
10	Pentadecanal	23.553	2765-11-9	81	12565	0.509
11	Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	23.931	5444-75-7	93	35441	1.434

图 8 皮革材料 VOC 排放量分析结果

注: 要设置等效的 R_r, 选择“手动设置”, 然后输入使用公式 1 计算的甲苯 R_r 的倒数。

Analysis Results of SVOC Emissions from leather Materials (µg/g)

Data File Name: Y: 2655.834 X
 RF for equiv.: C16, Comp
 equiv. Comp. Name: C16, Comp
 Sample Amount: 10 mg
 Start R.T.: 19.296 min
 End R.T.: 44.649 min
 Ident Peak by RT allowance: 0.050 min
 Ident Peak by CAS Number: 使用 L 名
 Total conc.(equiv.): 4327.196 µg/g

Quant Results of target Compounds (equiv.):

ID#	Compound Name	R.T. [min]	CAS#	Similarity	Area	Conc.
18	Dodecanol	20.366	112-53-8	97	87792	3.306
19	Butylated Hydroxytoluene	20.914	128-37-0	87	12301	0.463
20	1,3-Dioxan-4-one, 2-(1,1-dimethylethyl)-	21.339	119620-06-3	74	16517	0.622
21	5-Chloroxydodecane-7,12-dione	21.700	777-95-7	88	31500	1.186
22	n-Tridecan-1-ol	21.753	112-70-9	96	104086	3.919
23	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisot.	21.997	6846-50-0	80	283498	10.675
24	Hexadecane	22.960	544-76-3	91	39016	1.243
25	Cholesterol 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)	22.149	112-55-6	84	24209	0.912
26	2-Methyl-1-undecanol	22.546	10522-26-6	84	16586	0.625
27	Triethyl citrate	22.695	77-93-0	87	17595	0.663
28	Chlorine Bromide	22.798	3485-62-9	66	16614	0.626
29	n-Pentadecanol	23.062	629-76-5	96	45193	17.012
30	Dodecyl acrylate	23.217	2156-97-0	84	49859	1.877
31	Trinriacontane	23.325	630-05-7	69	118933	4.478
32	2,2',4',4'-Tetramethyl-biphenyl	23.435	0-00-0	77	23530	0.887
33	Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	23.550	5444-75-7	93	284431	10.710
34	2,2',4',4'-Tetramethyl-biphenyl	23.674	0-00-0	86	41169	1.550
35	1-Heptacosanol	23.738	2004-39-9	83	23544	0.887

Quant Results of TIC peaks (equiv.):

ID#	Compound Name	R.T. [min]	CAS#	Similarity	Area	Conc.
18	Dodecanol	20.366	112-53-8	97	87792	3.306
19	Butylated Hydroxytoluene	20.914	128-37-0	87	12301	0.463
20	1,3-Dioxan-4-one, 2-(1,1-dimethylethyl)-	21.339	119620-06-3	74	16517	0.622
21	5-Chloroxydodecane-7,12-dione	21.700	777-95-7	88	31500	1.186
22	n-Tridecan-1-ol	21.753	112-70-9	96	104086	3.919
23	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisot.	21.997	6846-50-0	80	283498	10.675
24	Hexadecane	22.960	544-76-3	91	39016	1.243
25	Cholesterol 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)	22.149	112-55-6	84	24209	0.912
26	2-Methyl-1-undecanol	22.546	10522-26-6	84	16586	0.625
27	Triethyl citrate	22.695	77-93-0	87	17595	0.663
28	Chlorine Bromide	22.798	3485-62-9	66	16614	0.626
29	n-Pentadecanol	23.062	629-76-5	96	45193	17.012
30	Dodecyl acrylate	23.217	2156-97-0	84	49859	1.877
31	Trinriacontane	23.325	630-05-7	69	118933	4.478
32	2,2',4',4'-Tetramethyl-biphenyl	23.435	0-00-0	77	23530	0.887
33	Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	23.550	5444-75-7	93	284431	10.710
34	2,2',4',4'-Tetramethyl-biphenyl	23.674	0-00-0	86	41169	1.550
35	1-Heptacosanol	23.738	2004-39-9	83	23544	0.887

图 9 皮革材料 SVOC 排放的分析结果

注: 要设置等效的 R_r, 选择“手动设置”, 然后输入使用公式 1 计算的十六烷 R_r 的倒数。

■ 结论

使用 GCMS-QP2050 气相色谱质谱联用仪, 可以实现对 SVOC 和其他高沸点化合物的分析, 通过将 GCMS-QP2050 与 TD-30R 热解吸系统和 TVOC 计算工具结合使用, 即使没有经验的用户也可快速分析汽车内饰材料, 并根据 ISO 12219-11 量化排放 (即计算甲苯和十六烷当量)。

注: TVOC 计算工具是与新机型 GCMS 系统兼容的可选软件, 有关详情请联系岛津销售代表

岛津应用云



岛津企业管理 (中国) 有限公司
 岛津 (香港) 有限公司

http://www.shimadzu.com.cn

用户服务热线电话: 800-810-0439
 400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
 * 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
 如有变动, 恕不另行通知。