

Off-Flavor 异味分析系统测定家具板材中挥发性有机物

GCMSMS-123

摘要：本文利用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器结合 Off-flavor 异味分析数据库建立了 150 种挥发性有机物的定性半定量方法，并用该方法对家具板材中的挥发性有机物进行测定。该方法操作简便，分析速度快，适合家具板材中挥发性有机物的快速筛查。

关键词：Off-Flavor 家具板材 挥发性有机物

随着人们生活水平的提高，人们对室内环境的要求也越来越高，但居民的室内环境中，空气质量却在不断下降，其中家具板材中的有害物质成为导致空气质量下降的关键因素，家具板材中有害物质的排放已经引起了有关部门的重视，并且制定了相应的法律法规进行监督和整治，例如 HJ 571-2010《环境标志技术要求人造板及其制品》明确规定产品总挥发性有机化合物 (TVOC)，不得超过 $0.5 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ (72 h)，但是一些法规在制定有害物质排放标准的时候仍存在一定的局限性，例

如 GB18584-2001《室内装饰装修材料家具板材中有有害物质限量》中，只限定了甲醛的释放量，而忽视了家具板材中苯等或者其他有害物质的释放量。

因此建立一种快速有效的检测家具板材中挥发性有机物的方法，至关重要。本文利用异味分析系统，无需复杂设置，无需挥发性有机物标准品，即可轻松创建 150 种挥发性有机物的定性半定量方法，快速的筛查家具板材中的挥发性有机物。

实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：GCMS-TQ8040

AOC-6000 多功能自动进样器

试剂：正构烷烃混合标准品

对溴氟苯、1,2- 二氯苯 -d4、萘 -d10 混合标准品

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：SPME FIB-P-100/10,PDMS

老化温度：270°C

老化时间 (萃取前)：15 min

平衡温度：80°C

平衡时间：5 min

萃取时间：20 min

进样口温度：250°C

解吸时间：2 min

老化时间 (萃取后)：5 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：InertCap Pure-Wax, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

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

载气压力：83.5 kPa

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：200°C

接口温度：250°C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

采集方式：SCAN/MRM

1.3 样品的制备

称取适量家具板材样品，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取 (SPME) 装置按照 1.2 方法进行在线样品前处理，用 GCMS-TQ8040 进行在线检测。

■ 结果讨论

2.1 异味分析方法建立流程

采用异味分析方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法采集 C9~C30 正构烷烃标品，用于调整挥发性有机物的保留时间。正构烷烃标品色谱图见图 1。使用 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定 4- 溴氟苯、1,2- 二氯苯 -d4、萘 -d10 等 3 个校正内标，校正内标标品色谱图见图 2。

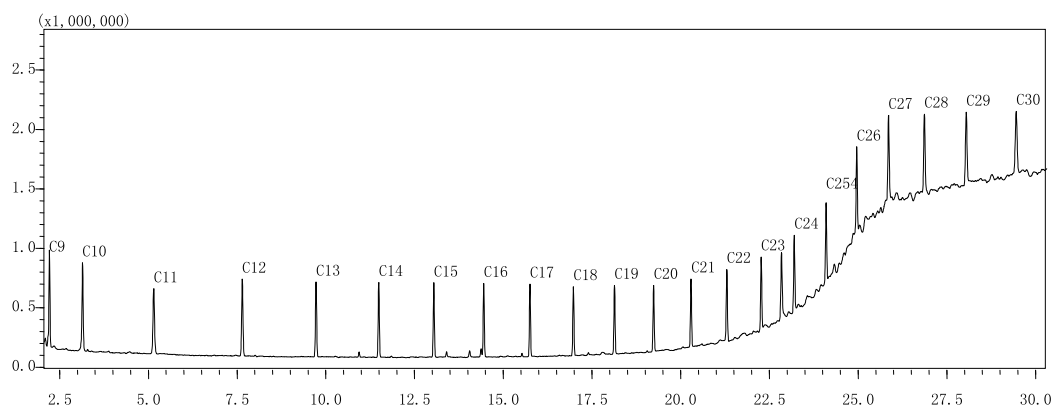


图1 正构烷烃 (C9-C30) 色谱图

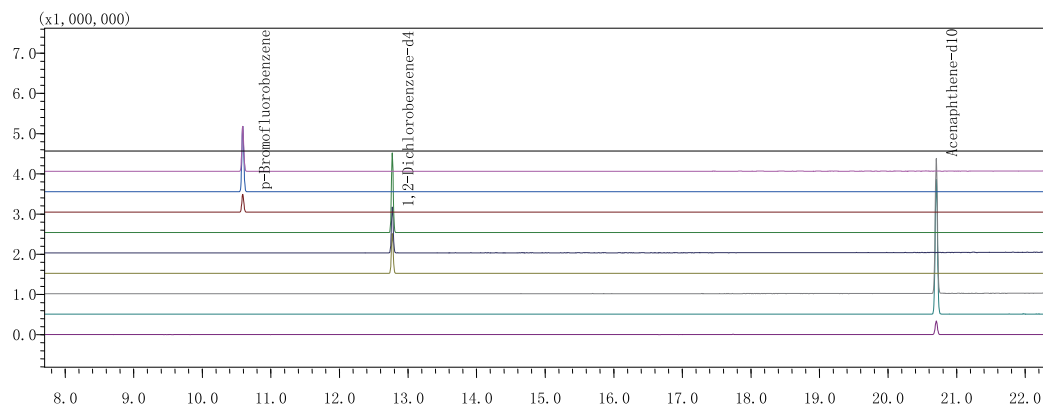


图2 校正内标标品色谱图

利用以上所得数据及 Off-flavor 异味分析数据库自动创建 150 种挥发性有机物的定性半定量方法。Off-flavor 异味分析数据库创建方法界面和方法创建完成界面见图 3、图 4。

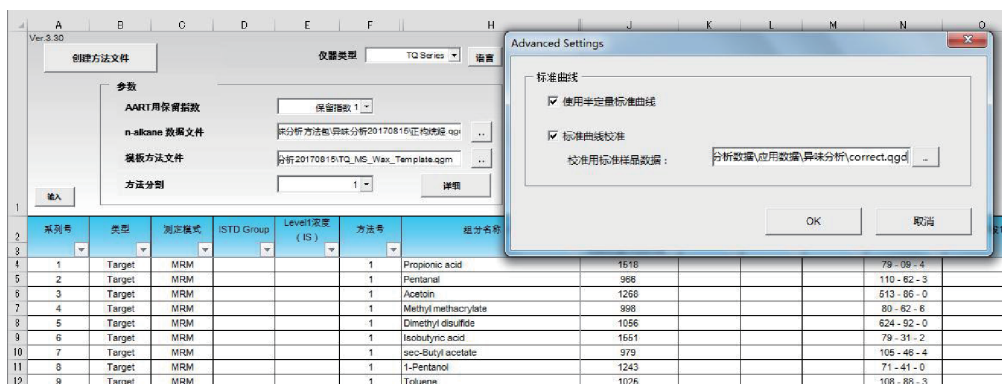


图3 Off-flavor异味分析数据库方法创建界面

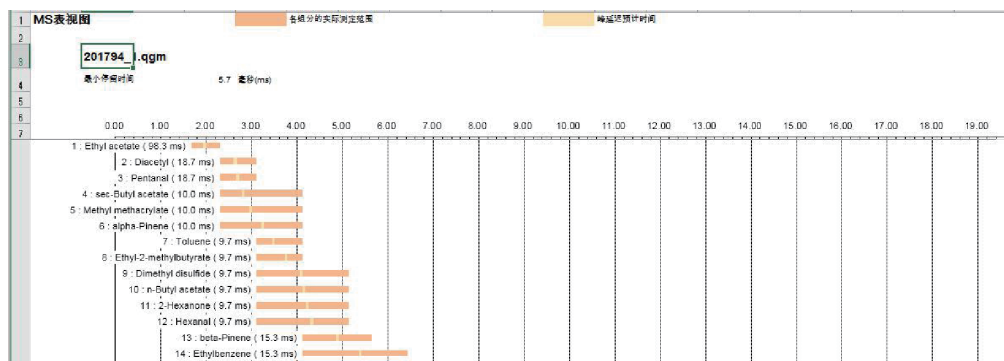


图4 Off-flavor异味分析数据库方法创建完成界面

2.2 异味样品筛查结果

采用创建的 150 种挥发性有机物分析方法对 3 种类型家具板材样品进行检测，得到各样品测试结果如表 1-6 所示。

2.2.1 1# 家具板材样品测试结果

1# 家具板材样品外层是纸皮，中间是木质夹板和木块，根据不同的材质进行取样，并将样品切碎，称取适量样品，置于顶空瓶中压盖，按照 1.2 方法进行处理并测试，得到不同材质样品的测试结果：

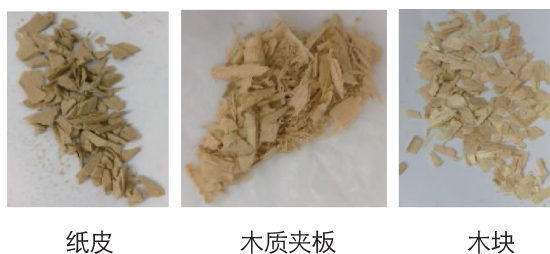


图5 1#家具板材样品不同材质样品图

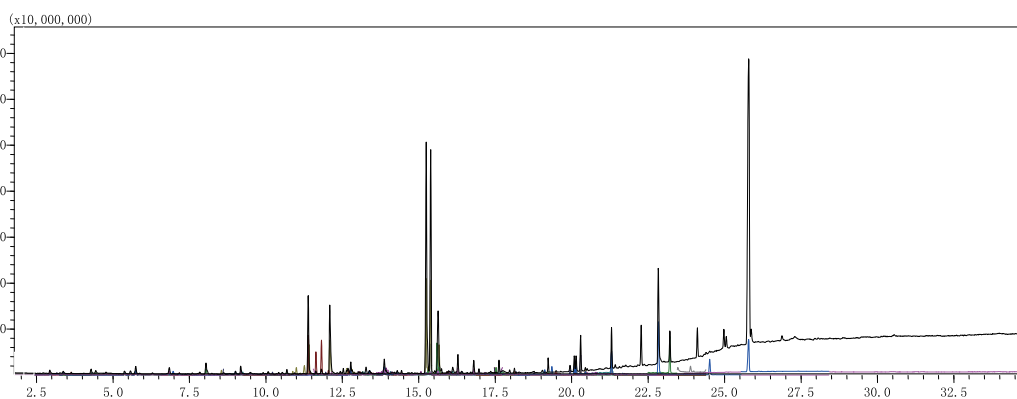


图6 纸皮样品色谱图

表1 纸皮样品挥发性有机物筛查结果 (浓度单位: pg/mg)

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	sec-Butyl acetate	乙酸仲丁酯	105 - 46 - 4	1.2	100	Sweet, Chemical
2	alpha-Pinene	2-蒎烯	80 - 56 - 8	0.3	10	Solvent
3	Toluene	甲苯	108 - 88 - 3	0.1	2000	Paint
4	n-Butyl acetate	乙酸丁酯	123 - 86 - 4	0.9	1000	Pear
5	Hexanal	正己醛	66 - 25 - 1	2.3	1	Fat, Tallow, Grass
6	Ethylbenzene	乙基苯	100 - 41 - 4	0.3	100	Gasoline
7	p-Xylene	对二甲苯	106 - 42 - 3	0.9	1000	Geranium
8	m-Xylene	间二甲苯	108 - 38 - 3	0.9	2000	Plastic
9	o-Xylene	邻二甲苯	95 - 47 - 6	0.9	2000	Geranium
10	1-Methoxy-2-propyl acetate	丙二醇甲醚醋酸酯	108 - 65 - 6	2.5	100	Sweet, Ester
11	Butyl cellosolve	乙二醇单丁醚	111 - 76 - 2	17.4	100	Sweet, Ester
12	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1,2,4,5-四甲苯	95 - 93 - 2	0.4	10	Sweet, Rancid
13	Acetic acid	乙酸	64 - 19 - 7	32.3	1000	Sour
14	2-Ethyl-1-hexanol	2-乙基己醇	104 - 76 - 7	1.1	1000	Green, Rose
15	n-Decanal	癸醛	112 - 31 - 2	0.6	1	Soap, Tallow, Orange peel
16	Benzaldehyde	苯甲醛	100 - 52 - 7	0.1	1000	Almond, Burnt sugar
17	Propionic acid	丙酸	79 - 09 - 4	2.3	1000	Rancid, Pungent, Soy
18	alpha-Terpineol	α -松油醇	98 - 55 - 5	0.6	100	Mint, Anise, Oil
19	Verbenone	马鞭草烯醇	1196 - 01 - 6	0.2	100	Mint, Anise, Oil, Solvent
20	Borneol	2-茨醇	507 - 70 - 0	0.2	1	Earth, Musty
21	Naphthalene	萘	91 - 20 - 3	0.6	10	Tar
22	Caproic acid	己酸	142 - 62 - 1	0.6	100	Sweat
23	Dibutylhydroxytoluene	抗氧剂 264	128 - 37 - 0	0.1	10	Phenol
24	Phenol	苯酚	108 - 95 - 2	0.1	1000	Phenol
25	Vanillin	香兰素	121 - 33 - 5	0.3	1	Vanilla

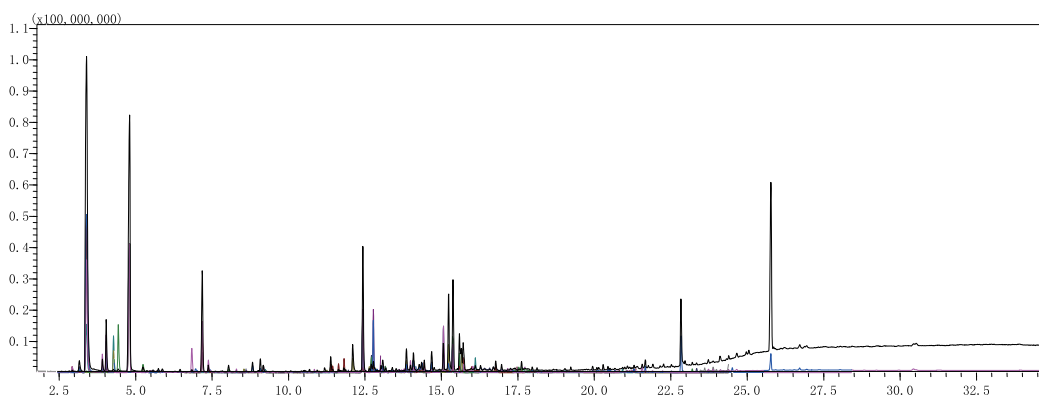


图7 木质夹板样品色谱图

表2 木质夹板样品挥发性有机物筛查结果 (浓度单位: pg/mg)

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	sec-Butyl acetate	乙酸仲丁酯	105 - 46 - 4	0.9	100	Sweet, Chemical
2	Toluene	甲苯	108 - 88 - 3	0.2	2000	Paint
3	Hexanal	正己醛	66 - 25 - 1	3.5	1	Fat, Tallow, Grass
4	beta-Pinene	beta-蒎烯	127 - 91 - 3	0.1	100	Pine, Resin, Turpentine
5	Ethylbenzene	乙基苯	100 - 41 - 4	0.3	100	Gasoline
6	p-Xylene	对二甲苯	106 - 42 - 3	0.7	1000	Geranium
7	m-Xylene	间二甲苯	108 - 38 - 3	0.7	2000	Plastic
8	o-Xylene	邻二甲苯	95 - 47 - 6	0.6	2000	Geranium
9	Limonene	双戊烯	138 - 86 - 3	25.6	1000	Mint, Citrus
10	1-Methoxy-2-propyl acetate	丙二醇甲醚醋酸酯	108 - 65 - 6	3.1	100	Sweet, Ester
11	n-Hexyl acetate	乙酸己酯	142 - 92 - 7	0.3	100	Fruit, Herb
12	Butyl cellosolve	乙二醇单丁醚	111 - 76 - 2	6.3	100	Sweet, Ester
13	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1,2,4,5-四甲苯	95 - 93 - 2	0.6	10	Sweet, Rancid
14	Acetic acid	乙酸	64 - 19 - 7	32.0	1000	Sour
15	2-Ethyl-1-hexanol	2-乙基己醇	104 - 76 - 7	1.6	1000	Green, Rose
16	n-Decanal	癸醛	112 - 31 - 2	0.8	1	Soap, Tallow, Orange peel
17	Camphor	2-茨酮	76 - 22 - 2	3.1	100	Camphor
18	Benzaldehyde	苯甲醛	100 - 52 - 7	0.5	1000	Almond, Burnt sugar
19	Propionic acid	丙酸	79 - 09 - 4	2.9	1000	Rancid, Pungent, Soy
20	1-Octanol	正辛醇	111 - 87 - 5	0.3	100	Metal, Burnt, Chemical
21	2-Methylisoborneol	2-甲基异冰片	2371 - 42 - 8	1.8	0.1	Earth, Musty
22	Verbenol	马鞭烯醇	473 - 67 - 6	14.4	10	Sweet, Mint
23	alpha-Terpineol	α-松油醇	98 - 55 - 5	11.6	100	Mint, Anise, Oil
24	Borneol	2-茨醇	507 - 70 - 0	5.4	1	Earth, Musty
25	Verbenone	马鞭草烯醇	1196 - 01 - 6	10.5	100	Mint, Anise, Oil, Solvent
26	Naphthalene	萘	91 - 20 - 3	0.8	10	Tar
27	Caproic acid	己酸	142 - 62 - 1	0.8	100	Sweat
28	1-Undecanol	十一醇	112 - 42 - 5	0.3	10	Mandarin
29	Dibutylhydroxytoluene	抗氧化剂 264	128 - 37 - 0	0.1	10	Phenol

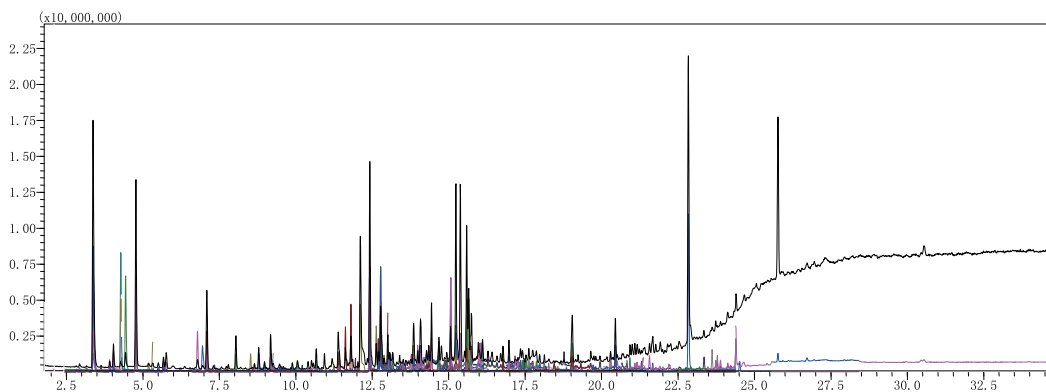


图8 木块样品色谱图

表3 木块样品挥发性有机物筛查结果 (浓度单位: pg/mg)

No.	英文名称	中文名称	CAS号	估算浓度	阈值	气味特征
1	sec-Butyl acetate	乙酸仲丁酯	105 - 46 - 4	0.5	100	Sweet, Chemical
2	alpha-Pinene	2-蒎烯	80 - 56 - 8	14.4	10	Solvent
3	Toluene	甲苯	108 - 88 - 3	4.5	2000	Paint
4	Hexanal	正己醛	66 - 25 - 1	5.1	1	Fat, Tallow, Grass
5	Ethylbenzene	乙基苯	100 - 41 - 4	0.2	100	Gasoline
6	p-Xylene	对二甲苯	106 - 42 - 3	0.5	1000	Geranium
7	m-Xylene	间二甲苯	108 - 38 - 3	0.5	2000	Plastic
8	o-Xylene	邻二甲苯	95 - 47 - 6	0.5	2000	Geranium
9	Limonene	双戊烯	138 - 86 - 3	4.3	1000	Mint, Citrus
10	1-Methoxy-2-propyl acetate	丙二醇甲醚醋酸酯	108 - 65 - 6	2.7	100	Sweet, Ester
11	n-Hexyl acetate	乙酸己酯	142 - 92 - 7	0.4	100	Fruit, Herb
12	Octanal	正辛醛	124 - 13 - 0	2.8	100	Green, Fat, Soap, Lemon
13	Butyl cellosolve	乙二醇单丁醚	111 - 76 - 2	2.8	100	Sweet, Ester
14	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1,2,4,5-四甲苯	95 - 93 - 2	1.0	10	Sweet, Rancid
15	Acetic acid	乙酸	64 - 19 - 7	35.9	1000	Sour
16	2-Ethyl-1-hexanol	2-乙基己醇	104 - 76 - 7	2.3	1000	Green, Rose
17	n-Decanal	癸醛	112 - 31 - 2	1.1	1	Soap, Tallow, Orange peel
18	Camphor	2-萘酮	76 - 22 - 2	0.8	100	Camphor
19	Benzaldehyde	苯甲醛	100 - 52 - 7	1.0	1000	Almond, Burnt sugar
20	1-Octanol	正辛醇	111 - 87 - 5	0.3	100	Metal, Burnt, Chemical
21	2-Methylisoborneol	2-甲基异冰片	2371 - 42 - 8	1.2	0.1	Earth, Musty
22	Verbenol	马鞭烯醇	473 - 67 - 6	4.1	10	Sweet, Mint
23	alpha-Terpineol	α -松油醇	98 - 55 - 5	10.4	100	Mint, Anise, Oil
24	Verbenone	马鞭草烯醇	1196 - 01 - 6	2.1	100	Mint, Anise, Oil, Solvent
25	Borneol	2-茨醇	507 - 70 - 0	4.6	1	Earth, Musty
26	Naphthalene	萘	91 - 20 - 3	0.9	10	Tar
27	Caproic acid	己酸	142 - 62 - 1	1.0	100	Sweat

2.2.2 2# 家具板材样品测试结果

2# 家具板材样品外层是压合板, 中间是纸芯, 根据不同的材质进行取样, 并将样品切碎, 称取适量样品, 置于顶空瓶中压盖, 按照 1.2 方法进行处理并测试, 得到不同材质样品的测试结果:



压合板

纸芯

图9 2#家具板材样品不同材质样品图

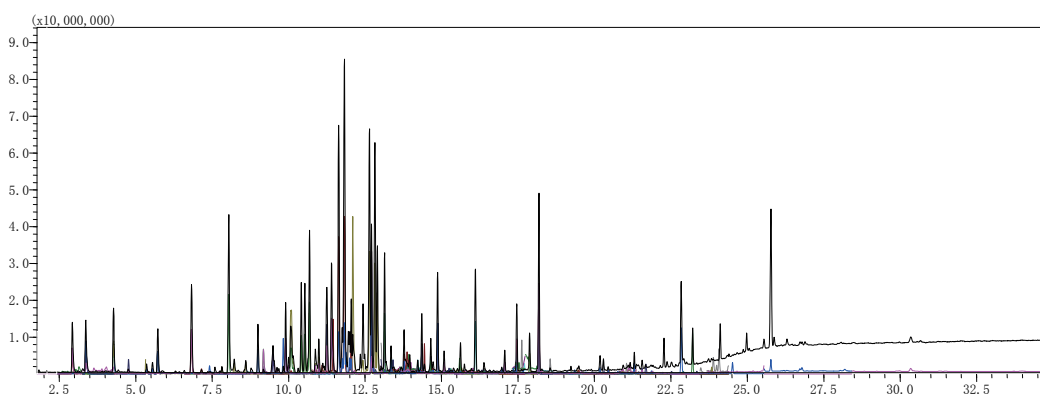


图10 压合板样品色谱图

表4 压合板样品挥发性有机物筛查结果 (浓度单位: pg/mg)

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Ethyl acetate	乙酸乙酯	141 - 78 - 6	1.7	1000	Pineapple
2	sec-Butyl acetate	乙酸仲丁酯	105 - 46 - 4	32.5	100	Sweet, Chemical
3	alpha-Pinene	2-蒎烯	80 - 56 - 8	8.1	10	Solvent
4	Toluene	甲苯	108 - 88 - 3	2.5	2000	Paint
5	n-Butyl acetate	乙酸丁酯	123 - 86 - 4	21.4	1000	Pear
6	Hexanal	正己醛	66 - 25 - 1	2.0	1	Fat, Tallow, Grass
7	Ethylbenzene	乙基苯	100 - 41 - 4	1.1	100	Gasoline
8	p-Xylene	对二甲苯	106 - 42 - 3	6.0	1000	Geranium
9	m-Xylene	间二甲苯	108 - 38 - 3	6.2	2000	Plastic
10	o-Xylene	邻二甲苯	95 - 47 - 6	15.3	2000	Geranium
11	Limonene	双戊烯	138 - 86 - 3	0.4	1000	Mint, Citrus
12	2-Ethoxyethyl acetate	乙二醇乙醚醋酸酯	111 - 15 - 9	0.2	100	Sweet, Ester
13	alpha-Methylstyrene	2-苯基-1-丙烯	98 - 83 - 9	0.1	10	Gasoline, Balsamic
14	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1,2,4,5-四甲苯	95 - 93 - 2	39.4	10	Sweet, Rancid
15	Acetic acid	乙酸	64 - 19 - 7	24.8	1000	Sour
16	2-Ethyl-1-hexanol	2-乙基己醇	104 - 76 - 7	0.6	1000	Green, Rose
17	n-Decanal	癸醛	112 - 31 - 2	0.4	1	Soap, Tallow, Orange peel
18	Propionic acid	丙酸	79 - 09 - 4	4.8	1000	Rancid, Pungent, Soy
19	Butyric acid	丁酸	107 - 92 - 6	0.4	1000	Rancid, Cheese, Sweat
20	Verbenol	马鞭烯醇	473 - 67 - 6	6.4	10	Sweet, Mint
21	alpha-Terpineol	α-松油醇	98 - 55 - 5	0.4	100	Mint, Anise, Oil
22	Naphthalene	萘	91 - 20 - 3	17.1	10	Tar
23	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91 - 57 - 6	8.4	1	Sweet, Rancid
24	Benzyl alcohol	苯甲醇	100 - 51 - 6	0.1	100	Sweet, Flower
25	1-Methylnaphthalene	1-甲基萘	90 - 12 - 0	4.3	100	Sweet, Rancid
26	Dibutylhydroxytoluene	抗氧化剂 264	128 - 37 - 0	14.0	10	Phenol
27	Phenol	苯酚	108 - 95 - 2	0.1	1000	Phenol
28	Benzophenone	二苯甲酮	119 - 61 - 9	0.1	10	Almond, Burnt sugar
29	Vanillin	香兰素	121 - 33 - 5	0.3	1	Vanilla

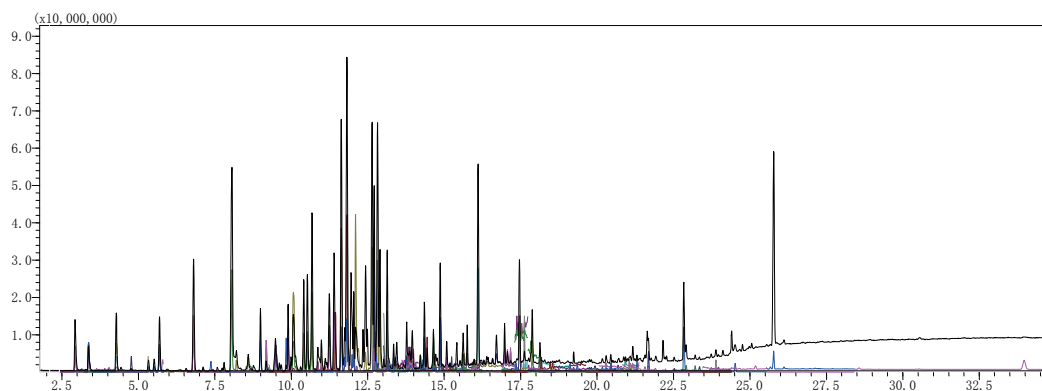


图11 纸芯样品色谱图

表5 纸芯样品挥发性有机物筛查结果 (浓度单位: pg/mg)

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	sec-Butyl acetate	乙酸仲丁酯	105 - 46 - 4	55.4	100	Sweet, Chemical
2	alpha-Pinene	2-蒎烯	80 - 56 - 8	6.1	10	Solvent
3	Toluene	甲苯	108 - 88 - 3	1.9	2000	Paint
4	n-Butyl acetate	乙酸丁酯	123 - 86 - 4	29.1	1000	Pear
5	Hexanal	正己醛	66 - 25 - 1	5.3	1	Fat, Tallow, Grass
6	Ethylbenzene	乙基苯	100 - 41 - 4	2.0	100	Gasoline
7	p-Xylene	对二甲苯	106 - 42 - 3	12.3	1000	Geranium
8	m-Xylene	间二甲苯	108 - 38 - 3	12.5	2000	Plastic
9	o-Xylene	邻二甲苯	95 - 47 - 6	33.6	2000	Geranium
10	Limonene	双戊烯	138 - 86 - 3	0.8	1000	Mint, Citrus
11	2-Ethoxyethyl acetate	乙二醇乙醚醋酸酯	111 - 15 - 9	0.5	100	Sweet, Ester
12	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1,2,4,5-四甲苯	95 - 93 - 2	64.1	10	Sweet, Rancid
13	Acetic acid	乙酸	64 - 19 - 7	42.5	1000	Sour
14	2-Ethyl-1-hexanol	2-乙基己醇	104 - 76 - 7	3.5	1000	Green, Rose
15	n-Decanal	癸醛	112 - 31 - 2	1.3	1	Soap, Tallow, Orange peel
16	Butyric acid	丁酸	107 - 92 - 6	2.6	1000	Rancid, Cheese, Sweat
17	Phenylacetaldehyde	苯乙醛	122 - 78 - 1	0.1	10	Sweet, Honey, Hawthorne
18	Acetophenone	苯乙酮	98 - 86 - 2	0.2	1000	Flower, Musty, Almond
19	Verbenol	马鞭烯醇	473 - 67 - 6	11.0	10	Sweet, Mint
20	alpha-Terpineol	α-松油醇	98 - 55 - 5	1.0	100	Mint, Anise, Oil
21	trans,trans-2,4-Nonadienal	(E,E)-2,4-壬二烯醛	5910 - 87 - 2	0.5	10	Green, Fat, Wax
22	Naphthalene	萘	91 - 20 - 3	53.5	10	Tar
23	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91 - 57 - 6	23.5	1	Sweet, Rancid
24	1-Undecanol	十一醇	112 - 42 - 5	0.9	10	Mandarin
25	Benzyl alcohol	苯甲醇	100 - 51 - 6	0.1	100	Sweet, Flower
26	1-Methylnaphthalene	1-甲基萘	90 - 12 - 0	9.8	100	Sweet, Rancid
27	Dibutylhydroxytoluene	抗氧化剂 264	128 - 37 - 0	0.3	10	Phenol
28	Phenol	苯酚	108 - 95 - 2	0.1	1000	Phenol
29	Benzophenone	二苯甲酮	119 - 61 - 9	1.7	10	Almond, Burnt sugar

2.3.3 3# 家具板材样品测试结果

3# 家具板材样品是复合板，抽取中间样品并切碎，称取适量样品，置于顶空瓶中压盖，按照 1.2 方法进行处理并测试，得到样品的测试结果：



复合板

图12 3#家具板材样品图

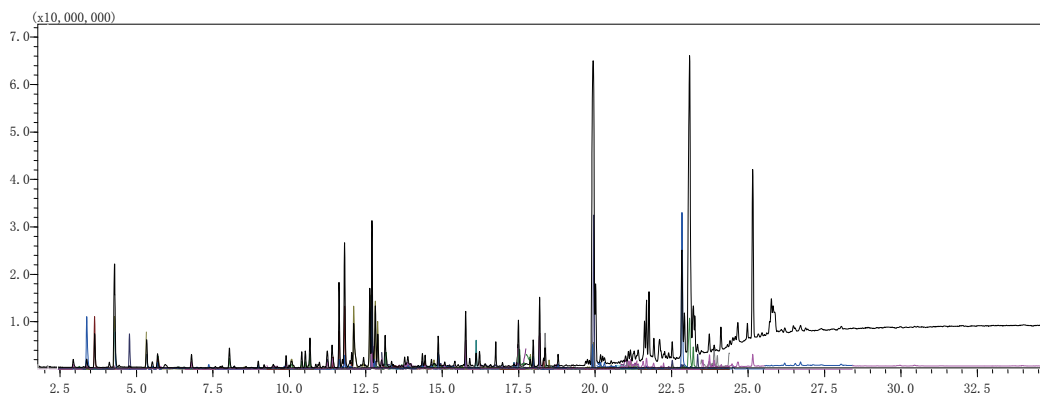


图13 复合板样品色谱图

表6 复合板样品挥发性有机物筛查结果 (浓度单位: pg/mg)

No.	英文名称	中文名称	CAS号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Ethyl acetate	乙酸乙酯	141 - 78 - 6	1.3	1000	Pineapple
2	sec-Butyl acetate	乙酸仲丁酯	105 - 46 - 4	3.1	100	Sweet, Chemical
3	alpha-Pinene	2-蒎烯	80 - 56 - 8	1.1	10	Solvent
4	Toluene	甲苯	108 - 88 - 3	4.9	2000	Paint
5	n-Butyl acetate	乙酸丁酯	123 - 86 - 4	36.4	1000	Pear
6	Hexanal	正己醛	66 - 25 - 1	1.8	1	Fat, Tallow, Grass
7	Ethylbenzene	乙基苯	100 - 41 - 4	0.5	100	Gasoline
8	Mesityl oxide	4-甲基-3 戊烯-2-酮	141 - 79 - 7	0.1	10	Sweet, Chemical
9	p-Xylene	对二甲苯	106 - 42 - 3	1.6	1000	Geranium
10	m-Xylene	间二甲苯	108 - 38 - 3	1.7	2000	Plastic
11	o-Xylene	邻二甲苯	95 - 47 - 6	1.8	2000	Geranium
12	1-Methoxy-2-propyl acetate	丙二醇甲醚醋酸酯	108 - 65 - 6	4.7	100	Sweet, Ester
13	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1,2,4,5-四甲苯	95 - 93 - 2	10.1	10	Sweet, Rancid
14	Acetic acid	乙酸	64 - 19 - 7	29.9	1000	Sour
15	2-Ethyl-1-hexanol	2-乙基己醇	104 - 76 - 7	1.3	1000	Green, Rose
16	n-Decanal	癸醛	112 - 31 - 2	0.6	1	Soap, Tallow, Orange peel
17	Benzaldehyde	苯甲醛	100 - 52 - 7	2.0	1000	Almond, Burnt sugar
18	Acetophenone	苯乙酮	98 - 86 - 2	0.1	1000	Flower, Musty, Almond
19	Verbenol	马鞭烯醇	473 - 67 - 6	1.6	10	Sweet, Mint
20	alpha-Terpineol	α -松油醇	98 - 55 - 5	12.4	100	Mint, Anise, Oil
21	Naphthalene	萘	91 - 20 - 3	1.3	10	Tar
22	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91 - 57 - 6	1.0	1	Sweet, Rancid
23	1-Methylnaphthalene	1-甲基萘	90 - 12 - 0	0.6	100	Sweet, Rancid
24	Dibutylhydroxytoluene	抗氧化剂 264	128 - 37 - 0	5.2	10	Phenol
25	Benzophenone	二苯甲酮	119 - 61 - 9	0.1	10	Almond, Burnt sugar

结论

本文使用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪结合 Off-flavor 异味分析数据库对家具板材中的挥发性有机物进行测定。通过采集正构烷烃和校正内标数据, 利用 Off-flavor 异味分析数据库自动创建 150 种挥发性有机物的检测方法, 无需挥发性有机物标准品, 即可对家具板材中挥发性有机物进行定性半定量。结果表明, 岛津 GCMS-TQ8040 和 Off-flavor 异味分析数据库操作简便, 可用于家具板材中挥发性有机物的快速筛查。