

胶鞋整鞋挥发性有机物释放量的快速无损检测

童玉贵,黄 萍,方光伟,程 群,林 中,何建仁

(莆田出入境检验检疫局,福建 莆田 351100)

摘要:研究胶鞋整鞋挥发性有机物(VOC)释放量的快速无损检测方法。利用温度可控的整鞋 VOC 挥发装置,胶鞋在试验舱中,于规定的试验条件下释放出 VOC,用 Tenax-TA 吸附管采集一定体积的含 VOC 成分的混合气体,其中的 VOC 成分被捕集于吸附管中,通过热脱附仪解吸后进入气相色谱-质谱联用仪进行定性和定量测定。该方法的标准曲线线性良好,各目标挥发性有机物的检出限为每双 $0.3 \mu\text{g}$,方法稳定可靠。

关键词:胶鞋;整鞋;挥发性有机物;快速无损检测

中图分类号:TQ336.7;TS943.714

文献标志码:B

文章编号:1000-890X(2014)11-0692-05

挥发性有机物(VOC)是指在正常环境温度和压力下能自然蒸发的有机液体或固体。胶鞋生产过程中使用的油漆油墨、胶粘剂和有机溶剂等有机物以及橡胶等鞋材本身降解或游离释放出来的有机物,构成了胶鞋的 VOC。VOC 经呼吸道直接吸入人体,长期大量吸入会产生各种急、慢性中毒,严重时会诱发癌症。鞋类产品在储藏和运输过程中,会不断地释放 VOC 并蓄积在密闭的储存空间中,VOC 达到一定浓度时会形成刺鼻的气味,并且随处扩散,这些隐形杀手无时无刻不在威胁着人们的身体健康。

随着人们健康环保意识的提高,鞋类产品的 VOC 问题越来越受到重视。但是,目前国内外还没有测定整鞋 VOC 释放量的挥发装置及标准检测方法,只有测定室内空气中 VOC 的 ISO 16000 系列标准^[1-3]和定性检测橡胶烟气 VOC 成分的 ISO 17796 标准^[4]。现有的一些测试方案将鞋样按不同材料拆分剪碎后,挑风险大的材料进行气相顶空分析,测定 VOC 的含量,这与整鞋 VOC 实际的挥发释放情况大相径庭,无法反映整鞋 VOC 的真实水平。

本工作采用温度可控的挥发装置对整鞋的

VOC 进行挥发释放,经 Tenax-TA 吸附管吸附,然后应用热脱附-气质联用仪对吸附的 VOC 成分进行准确定性及定量测定,达到无损快速检测的目的。

1 实验

1.1 试验装置及仪器

1.1.1 整鞋 VOC 挥发装置

整鞋 VOC 挥发装置具有适用于整鞋尺寸大小的试验舱,有效容积为 30 L;舱体为圆筒型,以减少死角,提高测试结果的稳定性;圆筒横向水平放置,鼓风叶片位于筒底(后)部,舱门位于筒前部,整鞋样品迎着鼓风方向置于舱内;试验舱可控温度为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$;舱内具备鼓风装置,以便舱内气体快速混合,温度均匀;舱内壁喷涂有聚四氟乙烯,光滑不吸附;试验舱产生的总背景质量浓度为单组分 VOC 不大于 $2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,VOC 总和不大于 $20 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$;具备进舱气吸附过滤清洁模块,以保证在气体采样过程中补充进入试验舱的气体 VOC 质量浓度小于背景质量浓度要求。

1.1.2 检测仪器及条件

7890B-5975C 型气质联用仪,EI 源;DB-WAX 型气相色谱柱,柱长为 30 m,内径为 0.25 mm,膜厚为 $0.25 \mu\text{m}$ 。7667A 型热脱附仪,配套 Tenax-TA 填料吸附管: $\Phi 6 \times 89$ mm 不锈钢管,内装 200 mg Tenax-TA 吸附剂,使用前用惰性气体(氮气或氦气)高温净化,最高净化温度不得高

基金项目:国家质检总局科技计划资金资助项目(2012IK107)

作者简介:童玉贵(1975—),男,福建莆田人,莆田出入境检验检疫局高级工程师,硕士,主要从事鞋类产品中有毒有害残留物的检测工作。

于 320 ℃,以防止吸附剂分解,使用前应检查其无干扰色谱峰存在。恒流气体采样器,流量范围为 0~500 mL·min⁻¹,精度为±5%;1 μL 微量进样针。以上均为美国 Agilent 公司产品。

热脱附仪分析条件:采样管初始温度 35 ℃;采样管升温前干吹流速 50 mL·min⁻¹;干吹时间 0.5 min;升温速率 500 ℃·min⁻¹;热脱附温度 300 ℃;热脱附时间 2 min;脱附气体流量 50 mL·min⁻¹;阀箱及传输线温度 180 ℃;载气 高纯氦气。

气质联用仪分析条件:进样口温度 220 ℃;分流比 20:1;色谱质谱接口温度 250 ℃;质谱离子化电压 70 eV;EI 源温度 230 ℃;四级杆温度 150 ℃;扫描范围 29~350 amu,Scan 与 SIM 模式;载气 高纯氦气,柱流量 1 mL·min⁻¹。

1.2 整鞋样品 VOC 的挥发释放及采样

整鞋 VOC 挥发装置达到 35 ℃后,脱去待测整鞋样品的包装填充物,马上放入试验舱中,关闭舱门,释放平衡(24±0.5) h。

将恒流气体采样器的吸气口与 Tenax-TA 吸附管连接,吸附管的另一端与试验舱采样口连接,设定采样流量为 50~60 mL·min⁻¹,采集气体 500 mL。气体采集完成后吸附管的两端立即戴上管套密封,待分析。同时将一支与采样管运输、储存条件相同的吸附管在采样现场打开管套,同采集过程操作暴露相同的时间间隔,再上紧两端管套,作为空白采集管。首次采样时应串联一支吸附管以确认是否被穿透。

1.3 测定

1.3.1 标准工作溶液配制

单标标准储备溶液:分别准确称取 0.10 g(准确至 0.1 mg)色谱纯级别的 2-丁酮、环己酮、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、苯乙烯、苯乙酮、N,N-二甲基甲酰胺和 2-苯基-2-丙醇于 100 mL 棕色容量瓶中,用色谱纯甲醇稀释配制成质量浓度为 1 g·L⁻¹的单标标准储备溶液。

混合标准溶液:吸取适量体积的各目标成分的单标标准储备液于 100 mL 棕色容量瓶中,用甲醇稀释配成各目标成分质量浓度均为 200 μg·mL⁻¹的混合标准溶液。

混合标准工作溶液:吸取 0,1.00,2.50,10.0,25.0 和 50.0 mL 的混合标准溶液于 100 mL 棕色容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,系列混合标准工作溶液的质量浓度分别为 0,2,5,20,50 和 100 μg·mL⁻¹。

1.3.2 标准工作曲线绘制

用微量进样针分别吸取 1 μL 的 0,2,5,20,50,100 和 200 μg·mL⁻¹混合标准工作溶液,由老化后的吸附管采样端注入吸附剂表面,以流速为 50 mL·min⁻¹的氮气吹扫 10 min,捕集于吸附管中,立即戴上管套待分析。然后分别将系列吸附管置于热脱附仪中,按设定参数解吸后进气质联用仪测定,以各组分的含量(X)为横坐标、以定量离子的峰面积(A)为纵坐标绘制标准工作曲线。

1.3.3 试样测定

同 1.3.2,将样品吸附管装入热脱附仪按设定参数进行测试。对应色谱峰逐一识别,根据保留时间和质谱图定性、峰面积定量得出 500 mL 气体样品中各 VOC 组分的含量。同法,对空白采集管进行测试。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱柱的选择

考虑各 VOC 组分的分离度和运行时间,选择 DBWax-30 m 毛细管气相色谱柱进行 VOC 组分测定。12 种 VOC 组分的总离子流图如图 1 所示,保留时间、特征离子和定量离子示于表 1。

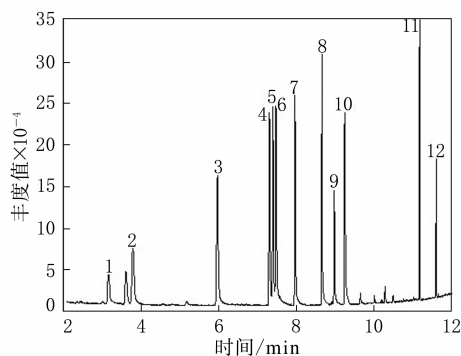


图 1 12 种 VOC 组分的总离子流图

2.2 热脱附条件的选择与优化

影响吸附管吸附效果和脱附效率的主要因素包括吸附管载体(吸附剂)种类、标准样品吸附管

表 1 12 种 VOC 组分的保留时间、特征离子和定量离子

VOC 组分	保留时间/min	特征离子	定量离子
2-丁酮	3.162	43,72,57	43
苯	3.780	78,51,39	78
甲苯	5.960	91,92,65	91
乙苯	7.292	91,106,51	91
对二甲苯	7.385	91,106,105	91
间二甲苯	7.466	91,106,105	91
邻二甲苯	7.955	91,106,105	91
苯乙烯	8.645	104,78,51	104
环己酮	8.965	55,42,98	55
N,N-二甲基甲酰胺	9.252	73,44,42	73
苯乙酮	11.162	105,77,51	105
2-苯基-2-丙醇	11.591	121,43,77	121

的制备条件优化(氮气体积)和脱附参数(脱附温度、流量、时间)等。

2.2.1 吸附管载体

常用的 VOC 吸附剂有 Tenax 和活性炭,由于活性炭存在易受水分干扰、难于加热解吸(其较适合于溶剂解吸)的缺陷,本工作选择了 Tenax-TA 和混合吸附剂(Tenax-TA+石墨化炭黑)2 种吸附剂。

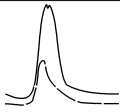
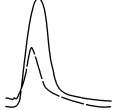
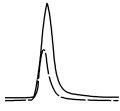
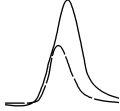
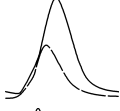
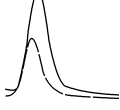
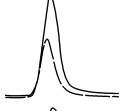
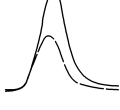
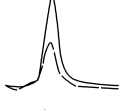
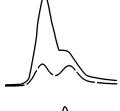
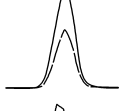
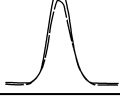
在其他条件一致的情况下,研究 2 种吸附剂对 VOC 的吸附性能,分别吸取 1 μL 的 100 μg·mL⁻¹混合标准溶液,注入吸附剂表面,以流速为 50 mL·min⁻¹的氮气吹扫 10 min,捕集于吸附管中,制备 2 种不同的吸附剂样品管,试验结果如表 2 所示。

由表 2 可见,相对于混合吸附剂,Tenax-TA 吸附剂具有更好的解吸效果和峰形。因此,选择 Tenax-TA 为吸附剂进行试验。

2.2.2 标准样品吸附管的吹扫体积

将两根 Tenax-TA 吸附管串联为一组,一级管中注入 500 μg·mL⁻¹的混合标准溶液 1 μL,相同吸附量的 7 组吸附管分别在 50 mL·min⁻¹的氮气流下吹扫 1,2,4,6,10,15 和 20 min,对应的吹扫体积分别为 50,100,200,300,500(与实际鞋样品的采样体积一致),750 和 1 000 mL,测定一、二级管的解吸情况。结果表明,在 500 mL 的吹扫体积下,待测 VOC 成分均未发生穿透;且采样体积达到 500 mL 时,各 VOC 成分响应值趋于稳定。因此,选择与实际鞋样品的采样体积一致的吹扫体积 500 mL。

表 2 2 种吸附剂解吸效果比较

VOC 组分	叠加谱图 ¹⁾	色谱峰相对高度	
		Tenax-TA 吸附剂	混合吸附剂
2-丁酮		1	0.45
苯		1	0.50
甲苯		1	0.56
乙苯		1	0.61
对二甲苯		1	0.57
间二甲苯		1	0.63
邻二甲苯		1	0.68
苯乙烯		1	0.65
环己酮		1	0.60
N,N-二甲基甲酰胺		1	0.68
苯乙酮		1	0.72
2-苯基-2-丙醇		1	0.91

注:1)实线为 Tenax-TA 吸附剂,虚线为混合吸附剂。

2.2.3 脱附参数

根据脱附后吸附管中各 VOC 的保留体积确定吸附剂的脱附效率。试验时吸取 1 μL 质量浓

度为 $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 VOC 标准溶液,滴加于 Tenax-TA 吸附管,于相同的热脱附-气质条件下对同一只吸附管连续脱附测定 2 次,取 2 次试验的平均值。

设定脱附温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,试验了脱附流量 25,35 和 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,脱附时间分别为 1,2,3 和 5 min(2 min 以上多数化合物均无保留体积),综合考虑峰形和脱附效率,选择脱附流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、脱附时间为 2 min 作为试验条件。

设定脱附流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、脱附时间为 2 min,调整脱附温度分别为 250,280,300 和 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行试验。试验结果表明,基本上所有的 VOC 在 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上已经得到完全脱附、无保留体积,考虑到 Tenax 脱附管固定相在 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上会产生分解,故脱附温度设定为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 线性关系和检出限

2.3.1 标准工作曲线

标准工作曲线的线性方程和线性因数见表 3。由表 3 可见,12 种 VOC 的线性因数均在 0.995 以上,说明测定条件稳定可行。

2.3.2 检出限

以 9 倍的信噪比对应的标准溶液 VOC 含量作为检出限,得出在 500 mL 的采样体积条件下,各 VOC 组分的检出限均达到 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,换算到

表 3 各 VOC 的工作曲线和线性因数

VOC 组分	工作曲线	线性因数
2-丁酮	$A=8\ 123X+30\ 686$	0.999 65
苯	$A=14\ 688X+28\ 826$	0.999 98
甲苯	$A=21\ 023X+21\ 122$	0.996 25
乙苯	$A=19\ 470X+62\ 297$	0.999 20
对二甲苯	$A=15\ 323X+33\ 251$	0.998 57
间二甲苯	$A=16\ 407X+50\ 852$	0.999 22
邻二甲苯	$A=15\ 204X+40\ 817$	0.998 56
苯乙烯	$A=14\ 204X+30\ 541$	0.998 22
环己酮	$A=4\ 637X+20\ 475$	0.999 62
N,N-二甲基甲酰胺	$A=5\ 250X$	0.997 26
苯乙酮	$A=12\ 914X$	0.998 46
2-苯基-2-丙醇	$A=4\ 975X$	0.995 50

注:线性范围均为 2~200 ng。

每双鞋样品的检出限为 $0.15\text{ }\mu\text{g}$ ($5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\times 30\text{ L}=0.15\text{ }\mu\text{g}$),考虑到实际鞋样品的基体噪声,各 VOC 组分的检出限最终设为每双 $0.3\text{ }\mu\text{g}$ 。

在测试整鞋 VOC 挥发装置的背景质量浓度时,因各 VOC 组分含量极低,采样体积可以取 5 L,此时各 VOC 组分的检出限可达 $2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2.4 精密度试验

选择 5,20 和 100 ng 三种不同含量的混合标准溶液按试验要求捕集于 Tenax-TA 吸附管中,进行 6 次平行测定,精密度结果见表 4。由表 4 可见,相对标准偏差均低于 9%。

表 4 精密度试验结果

VOC 组分	添加水平/ng		实测值/ng					平均值/ng	相对标准偏差/%
2-丁酮	5	4.50	4.71	4.18	4.25	4.33	5.05	4.50	7.30
	20	18.22	19.82	18.93	19.15	19.91	15.59	18.60	8.60
	100	91.33	95.35	100.31	101.12	93.57	99.29	95.66	4.17
苯	5	4.17	4.59	4.33	5.01	4.62	4.70	4.57	6.42
	20	16.63	18.69	18.79	18.24	18.74	16.82	17.98	5.54
	100	95.2	94.53	99.05	90.51	99.16	97.47	96.26	3.43
甲苯	5	4.32	4.99	5.09	4.33	5.02	4.51	4.71	7.69
	20	19.14	19.28	20.27	17.72	17.21	16.85	18.41	7.33
	100	95.74	87.38	89.87	92.33	90.43	95.14	91.00	3.55
乙苯	5	3.99	4.49	4.31	4.56	5.19	4.33	4.48	8.94
	20	18.18	20.14	20.31	19.72	19.38	16.40	19.02	7.84
	100	94.61	98.06	101.08	95.32	91.03	100.52	97.92	3.93
对二甲苯	5	4.30	4.37	4.39	4.48	4.91	4.99	4.57	6.53
	20	18.78	20.30	20.62	20.52	20.58	17.27	19.68	6.97
	100	96.25	99.10	101.72	95.90	96.48	93.60	99.02	2.86
间二甲苯	5	4.82	5.08	5.04	4.38	4.98	4.50	4.80	6.15
	20	18.66	19.95	20.17	20.49	19.59	16.16	19.17	8.36
	100	97.63	98.94	100.37	99.58	99.23	93.44	98.98	2.52
邻二甲苯	5	4.81	4.80	4.77	4.33	4.40	4.51	4.60	4.70

续表 4

VOC 组分	添加水平/ng		实测值/ng					平均值/ng	相对标准偏差/%
苯乙烯	20	17.64	19.95	20.32	19.60	20.24	16.89	19.11	7.69
	100	96.96	98.33	103.07	97.55	95.52	100.53	99.45	2.74
	5	5.05	5.18	5.00	4.61	5.31	4.90	5.01	4.83
	20	18.41	19.65	20.34	20.51	20.33	17.35	19.43	6.60
环己酮	100	97.07	100.11	103.18	99.12	103.22	97.81	100.12	2.63
	5	5.09	5.16	4.59	4.35	4.84	4.46	4.75	7.06
	20	20.73	20.85	19.97	21.21	21.25	18.88	20.48	4.46
N,N-二甲基甲酰胺	100	92.26	99.68	100.62	99.03	99.30	97.63	97.52	3.09
	5	4.74	4.19	5.10	4.62	4.79	4.22	4.61	7.63
	20	16.25	17.40	17.52	17.64	17.29	15.89	17.00	4.34
苯乙酮	100	88.21	96.50	92.76	89.50	95.87	97.00	92.57	4.08
	5	4.39	4.69	4.18	4.31	4.86	4.60	4.51	5.67
	20	21.08	21.52	21.56	22.24	22.46	19.34	21.37	5.22
2-苯基-2-丙醇	100	96.89	97.87	99.89	96.74	100.14	101.99	98.22	2.13
	5	4.97	4.15	4.25	4.30	5.00	4.40	4.51	8.33
	20	20.77	18.84	19.64	22.91	22.65	20.84	20.94	7.68
	100	95.69	84.19	87.57	96.01	96.17	90.33	91.93	5.54

2.5 胶鞋样品采样分析

选取一双胶鞋样品,置于挥发装置中,按试验方法条件取样分析测定,样品的总离子流图如图2所示,平行试验结果见表5。

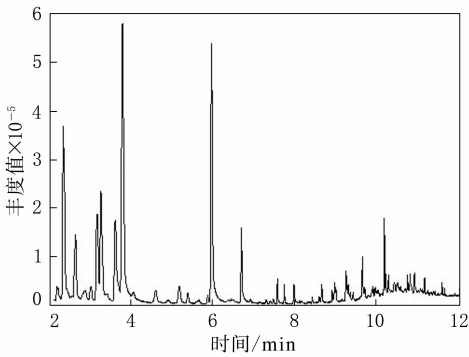


图2 胶鞋样品的总离子流图

表5 胶鞋样品试验数据

VOC 组分	平行测定		平均值/ ng	绝对差值/ 平均值/%	每双 VOC 释放量/ μg
	结果 ¹⁾ /ng	ng			
丁酮	132.92	134.50	133.71	1.18	8.0
苯	4.65	4.59	4.62	1.3	0.3
甲苯	123.43	122.93	123.18	0.41	7.4
对二甲苯	2.88	3.00	2.94	4.08	<0.3
苯乙烯	6.16	6.58	6.37	6.59	0.4
环己酮	23.81	24.04	23.93	0.96	1.4
N,N-二甲基 甲酰胺	42.33	45.21	43.77	6.58	2.6
苯乙酮	10.02	10.87	10.45	8.13	0.6

由表5可见,平行测定结果的绝对差值与平均值之比小于10%。

3 结语

采用整鞋 VOC 挥发装置挥发-热脱附-气质联用法测定胶鞋整鞋的 VOC 释放量,方法快速、操作简便,具有良好的线性范围和精密度,方法稳定可靠;且不破坏整鞋样品,达到了无损检测的目的。

参考文献:

[1] ISO 16000-6:2011, Indoor Air—Part 6: Determination of Volatile Organic Compounds in Indoor and Test Chamber Air by Active Sampling on Tenax TA Sorbent, Thermal Desorption and Gas Chromatography Using MS/FID [S].

[2] ISO 16000-9:2006, Indoor Air—Part 9: Determination of Volatile Organic Compounds from Building Products and Furnishing-emission Test Chamber Method[S].

[3] ISO 16017-1:2001, Indoor Ambient and Workplace Air—Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds by Sorbent Tube/Thermal Desorption/Capillary Gas Chromatography. Pumped Sampling[S].

[4] ISO/TS 17796:2013, Rubber—Trapping and Identification of Volatile Components of Rubber Fumes with Active Sampling on a Poly(2,6-diphenylene oxide) Type Sorbent Using Thermodesorption and Gas Chromatographic Method with Mass Spectrometric Detection[S].