

# 气相色谱-质谱联用测定酚醛塑料在不同温度下脱出气体的实验研究

郭莉华<sup>1,2</sup> 何新星<sup>2</sup> 丁军平<sup>2</sup> 徐国鑫<sup>2</sup> 尹亮<sup>1</sup> 祁欣<sup>1\*</sup>

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 中国航天员科研训练中心, 北京 100094)

**摘要:** 以有机硅改性酚醛塑料作为实验样品, 将其密封于 Tedlar 气体采样袋中, 应用气相色谱-质谱联用仪对该非金属材料在不同温度条件下 30 d 内脱出的有机物进行定性定量分析。研究了主要脱出有机物——甲苯随时间的变化规律, 结果表明: 在不同温度下, 材料中脱出的甲苯质量占总挥发性有机物的 50% 以上, 材料在 40 °C 和 50 °C 的条件下均有 18 种有机物脱出, 在 65 °C 时, 有机物二氟二甲基硅烷从材料样品中释放出来, 材料的原有物理性能被破坏; 材料在 40 °C 时 30 d 的甲苯脱气量相当于 50 °C 时 5 d 的甲苯脱气量, 因此, 在 50 °C 这个稍高于常温的条件下对材料进行快速脱气处理, 不仅有利于加快酚醛塑料中挥发性组分的释放, 而且能满足在较短时间对材料释放气体的浓度、毒性进行检测评价的实验要求。

**关键词:** 气相色谱-质谱联用仪; 密闭环境; 脱气; 非金属材料; 挥发性有机物; 甲苯

**中图分类号:** TQ323. 1

## 引言

航天器、飞机、潜艇是一个相对密闭的环境, 舱内使用了大量的非金属材料, 这些非金属材料会通过蒸发、扩散等途径释放出内含的各种溶剂、增塑剂及未聚合的单体等挥发性有机物 (VOC)。对密闭空间来说, 这些污染物是重要的化学污染源, 将会严重影响人员的健康和工作效率, 为此研究密闭环境中不同环境下非金属材料的挥发特性具有很现实的实用价值。国际上, 美国航天局和欧洲航天局分别制定了航天乘员舱舱用非金属材料脱气产物分析评价方法<sup>[1]</sup>和标准。我国最早从事非金属材料毒理学研究的机构是航空、航天及航海部门, 他们利用色谱-质谱联用仪对密闭舱室内材料脱出的污染物进行检测分析并做了大量动物实验, 建立了脱出有机污染物的情况, 对大芯板、地板砖和地毯潜艇用非金属材料毒性评价方法<sup>[2]</sup>, 武汉第二船舶设计研究所为了更好的了解非金属材料的检测建立了模型<sup>[3]</sup>。王为宗等<sup>[4]</sup>研究了非金属材料在两种温度下乙醛

脱气的数学规律, 研究认为材料中乙醛的脱气规律存在等效原则。酚醛树脂复合材料在宇航工业方面 (空间飞行器、火箭、导弹等) 作为瞬时耐高温和烧蚀的结构材料有着非常重要的作用, 本文选用航天器、飞机、潜艇常用的酚醛塑料材料, 研究该材料在不同温度下脱出气体种类及浓度变化, 为航空领域环境控制和生命保障设计系统提供相应参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

TO-14 标准气体, 美国光谱特种气体公司; 高纯氦气、高纯氮气, 纯度 99.999% 以上, 北京普莱克斯实用气体有限公司。

有机硅改性酚醛塑料板, 厚度 1 mm, 苏州塬铨电子材料有限公司。

DSQ II 色谱-质谱联用仪 (GC-MS), 美国赛默飞世尔科技有限公司; 7100 预浓缩仪, 美国 Entech 公司; LP-1 型 BUCK 个体采样泵、M30 数字皂膜流量计, 美国 AP Buck 公司; DH650 精密恒温箱, 日本雅马拓公司; Tedlar 气体采样袋, 3 L, 北京赛福莱博科技公司; AL204 电子天平, 梅特勒-托利多仪器公司。

### 1.2 试样的准备

实验前, 将 Tedlar 气体采样袋用高纯氮气清洗, 采样袋放入样品前做空白实验。将同一批次的有机

收稿日期: 2011-06-15

基金项目: 载人航天领域预先研究 (010204)

第一作者: 女, 1972 年生, 在职博士

\* 通讯联系人

E-mail: qixin@mail.buct.edu.cn

硅改性酚醛塑料板切割成 4.0 cm × 3.0 cm 的样品,放入容积为 3 L 的 Tedlar 气体采样袋中,用 BUCK 个体采样泵以 200 mL/min 的流量充入氮气 10 min,密封采样袋后,将采样袋放入恒温烘箱内,温度分别控制在(40 ± 1)、(50 ± 1)和(65 ± 1)℃,每隔 24 h 取一个气袋通过 GC-MS 做样品脱出物的定性定量分析。

### 1.3 标准曲线的绘制

将 100 nL/L 的 TO-14 标准气体配制成体积分数为 25、50、75 和 100 nL/L 标准系列气体,通过 GC-MS 联用仪分析得到相应化合物的标准曲线。通过 GC-MS 联用仪分析得到相应化合物的标准曲线。

甲苯的标准曲线见图 1。

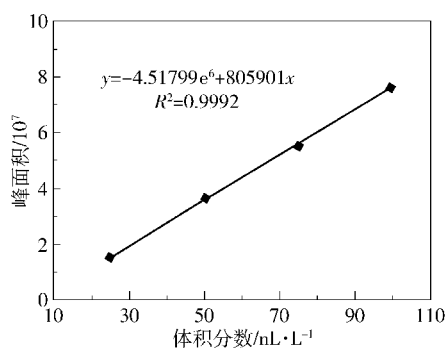


图 1 甲苯的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of the toluene sample

### 1.4 色谱/质谱条件

色谱设定条件参考《室内空气质量标准》<sup>[5]</sup> 总挥发性有机物的测定方法,将初始柱温设定在 35 ℃,保持 2 min,升温速率为 10 ℃/min,最终柱温升到 200 ℃,保持 2 min,载气为高纯氮气。

质谱条件:电离方式 EI,电离能 70 eV,发射电流 250 μA,扫描质量范围为  $m/z$  20 ~ 250,离子源温度 200 ℃,传输线温度 220 ℃。样品进样前需要通过 Entech7100 预浓缩仪进行富集解析,预浓缩温度 -150 ℃,热解析温度为 220 ℃。

### 1.5 定量及监测标准

采用外标法,以峰面积定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机硅改性酚醛塑料板释放出的挥发性有机物 GC-MS 分析结果

在仪器设定条件下对气袋中的样品进行解吸,气体组分通过气相色谱-质谱联用仪进行分析,得到总离子流色谱图,图 2 分别为 40、50 和 65 ℃ 时,

样品恒温烘烤 72 h 后样品的总离子流图。

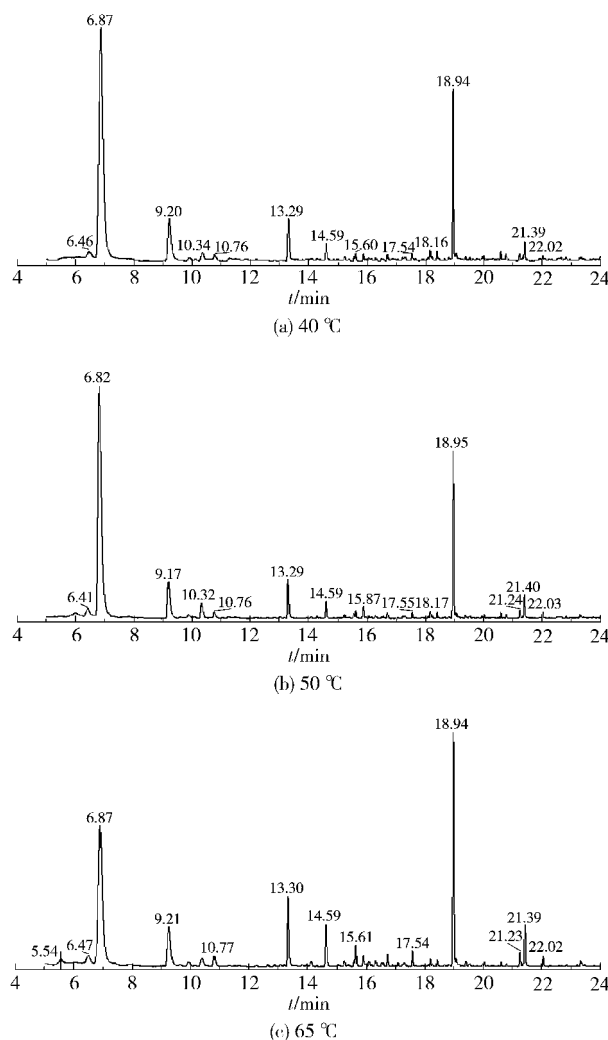


图 2 不同温度下酚醛塑料释放有机物的总离子流图

Fig. 2 The TIC traces of volatile organic compounds out-gassed from bakelite at different temperature

对比以上 3 个总离子流图发现,酚醛塑料在 65 ℃ 的温度烘烤下,在保留时间为 5.44 min 出现一个小峰,通过质谱鉴别,该峰是二氟二甲基硅烷,在 40 和 50 ℃ 时,在保留时间为 5.44 min 附近没有明显的峰,为了考察不同温度条件下酚醛材料释放气体的变化情况,以热重-差热联用仪对材料进行热重分析,研究发现,温度在 60 ℃ 以上,失重开始加速,说明释放气体的速度在加快,同时可能存在有较强的氧化、裂解等反应,分析认为,在 65 ℃ 时,有机硅改性酚醛塑料板的物理性能已经发生了变化。通过谱库检索,对总离子流图中其它的峰做质谱鉴别,样品在 40 ℃ 和 50 ℃ 时释放的有机物种类相同,释放挥发性有机物的种类为 18 种,在 65 ℃ 时,样品会额外释放出一种二氟二甲基硅烷的有机物,释放挥发性

有机物的种类为 19 种。

表 1 为有机硅改性酚醛塑料板释放出的挥发性有机物定性分析结果。由表 1 看出,该种材料样品释放的气体产物主要包括乙醛、醇类、丙酮、烷烃类、芳烃类等挥发性有机物,其中甲醇和甲苯的浓度很高。结果表明,有机硅改性酚醛塑料释放出的有些有机物组分毒性较大,会严重影响潜艇、飞船乘员舱内的大气环境,这些非金属材料释放的挥发性有机物是舱室环境不可忽视的污染源之一。

表 1 酚醛塑料脱气样品成分分析结果  
Table 1 Result for volatile organic compound outgassed from bakelite

保留时间/min	化合物名称	保留时间/min	化合物名称
5.44	二氟二甲基硅烷	15.84	甲苯
6.46	乙醛	17.03	3-甲基-2-丁醇
6.83	甲醇	17.52	4-甲基-3-己醇
9.19	乙醇	18.14	2-甲基庚烷
10.30	丙酮	18.37	3-甲基庚烷
10.74	异丙醇	18.92	甲苯
11.23	乙酸乙酯	21.20	乙苯
13.26	丙醇	21.37	间二甲苯
14.57	2-丁醇	22.00	对二甲苯
15.58	二-甲基丙醇		

## 2.2 酚醛树脂材料甲苯脱出量随时间的变化规律

有机硅改性酚醛塑料释放的气体产物中,甲苯的质量占总挥发性有机物的 50%。根据图 1 的标准曲线计算不同温度下有机硅改性酚醛塑料在不同时间段脱出甲苯的质量分数,探讨酚醛树脂材料甲苯脱出量随时间的变化规律。图 3 是不同温度条件下得到的甲苯含量与时间的关系曲线。

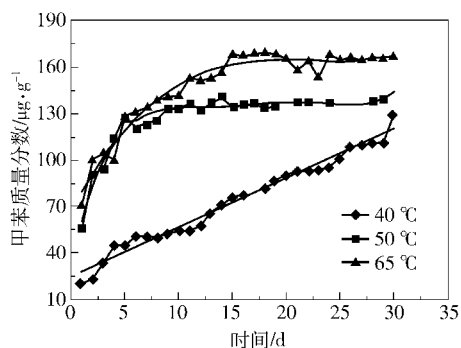


图 3 不同温度下甲苯含量随时间的变化及曲线回归  
Fig. 3 Correlation between concentration of toluene and outgassing time at different temperatures

由图 3 可见,当加热温度恒定时,材料释放甲苯的质量与脱气时间的关系为多项式增长曲线,但是在不同的温度条件下,甲苯的脱出量存在差异。温度 40 °C 时,酚醛塑料脱出的甲苯浓度呈一阶多项式增长,随着平衡时间的增长,酚醛塑料释放的挥发性有机物浓度一直在增大,密封试验平衡 30 d 后各种污染物含量仍然达不到平衡;50 °C 时,酚醛塑料释放的气体组分含量达到相对平衡的时间基本上需要 10 d;65 °C 时,各组分浓度达到相对平衡仅需 5 d。但是,有机硅改性酚醛塑料板在 65 °C 烘烤时,样品会额外释放出一种二氟二甲基硅烷的有机物,二氟二甲基硅烷有机物的脱出改变了材料的原有物理性能,会影响材料的使用效果,故而,在进行高温释放处理时,建议采用 50 °C 高温加速处理。

研究还表明,有机硅改性酚醛塑料在 40 °C 时 30 d 的甲苯脱气量相当于 50 和 65 °C 时 5 d 的甲苯脱气量,50 和 65 °C 时,甲苯的脱出曲线呈 S 型变化,开始时甲苯的脱出速度很快,大约 10 d 之后,曲线变得平缓,说明材料在一定的温度加热一段时间后,甲苯的脱出量达到最大,此后,甲苯的脱气速率为零。这主要与非金属材料的脱气机理有关,材料在使用过程中,挥发性有机物的释放过程包含复杂的物理和化学现象。其释放的过程主要由 4 个因素控制:①材料内部扩散;②从材料表面到周围空气中的挥发;③小室中的吞吐物;④空气吹出(有空气交换时)。对于酚醛塑料,其内部扩散的驱动力为浓度梯度,挥发性有机物分子的运动主要依靠分子扩散,遵循 Fick's 第二定律。

## 3 结论

(1) 温度在 40 和 50 °C 时,有机硅改性酚醛塑料板释放出 18 种挥发性有机物,气体产物主要包括乙醛、醇类、丙酮、烷烃类、芳烃类等挥发性有机物;在 65 °C 时,材料样品会额外释放出一种二氟二甲基硅烷的有机物,材料的原有物理性能被破坏。

(2) 甲苯的质量占总挥发性有机物的 50% 以上,酚醛塑料释放甲苯的速率在不同的温度下是不同的,材料中甲苯的脱气规律存在等效原则,即在高温下短时间脱气量与低温下长时间脱气量等效。

(3) 50 °C 的条件下对材料进行脱气加速处理,不仅有利于加快酚醛塑料中挥发性组分的释放,而且能满足在较短时间对材料释放气体的浓度、毒性进行检测评价的实验要求,同时还可以避免材料因

强裂解、强氧化等化学过程而产生有害气体。

#### 参考文献:

- [1] The European Space Agency for the Members of ECSS. ECSS-Q-ST-70-29C Determination of offgassing products from materials and assembled articles to be used in a manned space vehicle crew compartment[S]. The Netherlands: ESA Requirements and Standards Division, 2008.
- [2] 许林军, 陈茜, 汪南平, 等. GC-MS 技术在舰船复合板毒性评价中的应用[J]. 分析测试学报, 2007, 26(9): 347-348.
- Xu L J, Chen Q, Wang N P, et al. Application of GC-MS to assessment of toxicity of compound planks in ships [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007, 26(9): 347-348. (in Chinese)
- [3] 吴亮东, 冷文军, 赵俊清, 等. 密闭空间非金属材料 VOC 散发模型研究[J]. 舰船科学技术, 2010, 32(4): 102-104.
- Wu L D, Leng W J, Zhao J Q, et al. VOC emission model of nonmetallic materials used in air tight container [J]. Ship Science and Technology, 2010, 32(4): 102-104. (in Chinese)
- [4] 王为宗, 陶永华, 潘沪湘. 非金属材料在两种温度下乙醛脱气的数学规律[J]. 装备环境工程, 2008, 5(3): 35-39.
- Wang W Z, Tao Y H, Pan H X. Mathematical regularities of acetaldehyde outgassing from nonmetallic material at different temperatures [J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(3): 35-39. (in Chinese)
- [5] 国家环境保护总局. GB/T 18883—2002 室内空气质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- State of Environmental Protection Agency. GB/T 18883—2002 Indoor air quality standard [S]. Beijing: Standard Press of China, 2002. (in Chinese)

## Investigation of volatile organic compounds outgassed from bakelite at different temperatures using gas chromatography-mass spectrometry

GUO LiHua<sup>1,2</sup> HE XinXing<sup>2</sup> DING JunPing<sup>2</sup> XU GuoXin<sup>2</sup> YIN Liang<sup>1</sup> QI Xin<sup>1</sup>

(1. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. China Astronaut Research and Training Center, Beijing 100094, China)

**Abstract:** A type of nonmetallic material has been employed to investigate and control contamination levels. Bakelite was sealed in a Tedlar gas sampling bag, and outgassed for 30 days at three different temperatures. Qualitative and quantitative analyses of the volatile organic compounds outgassed from the bakelite were carried out by gas chromatography-mass spectrometry. The major volatile organic compounds outgassed from bakelite-toluene were studied. Toluene constituted 50% or more of the total concentration. Curve fitting and regression were used in data analysis and any toluene outgassing regularities were obtained. 18 kinds of volatile organic compounds were detected at both 40 °C and 50 °C. The physical properties of the original material were destroyed at 65 °C. The amount of toluene outgassed from the bakelite at 40 °C for 30 days was equivalent to that obtained by outgassing for 5 days at 50 °C. There is an equivalent principle for toluene outgassing. The results meet the requirements for evaluation of the toxicity of a material in a short time.

**Key words:** gas chromatography-mass spectrometry; closed cabin; outgassing; nonmetallic materials; volatile organic compounds; toluene