

汽车非金属材料胺类物质测定方法研究及应用

张剑英 郑义 崔晨 刘亚林

中汽研汽车零部件检验中心(宁波)有限公司 浙江 宁波 315104

摘要: 建立了一种采用硅胶管采集-乙腈解吸后运用气相色谱质谱法对11种叔胺类物质进行分析的检测方法,结果表明,11种叔胺类物质在0.5~20.0mg/L浓度范围内呈现良好的线性关系,相关系数(R^2)范围为0.9991~0.9996,方法检出限为0.12~0.18mg/m³(以采集7.5L气体样品计),相对标准偏差为1.18%~4.90%,此方法灵敏度高,有良好的精密度和准确度,适用于汽车非金属材料胺类物质的测定。

关键词: 硅胶管;汽车非金属材料;叔胺类物质;气相色谱质谱

随着汽车工业的快速发展,汽车内饰材料的应用越来越广泛,然而这些汽车内饰材料中含有的胺类物质对人体的健康具有一定害处。例如聚氨酯材料的催化剂三乙胺、N-乙基吗啉;橡胶材料的防老剂醛胺类、二苯胺类等^[1-2]。这些材料常见于仪表盘、座椅、内饰板、密封条等汽车零部件中。由于胺类物质在较低的浓度下就能散发出特别的气味,这会导致车内气味环境恶化,且大部分的胺类物质均具有一定的有害性,与这些胺类物质长时间接触会导致皮肤病、呼吸道疾病甚至癌症等疾病的发生^[3-5]。因此,对汽车非金属内饰材料中的胺类物质进行分析检测具有非常重要的意义。

目前针对于胺类物质的分析检测方法主要有气相色谱法^[6]、气相色谱质谱法^[7]、液相色谱法^[8]、液相色谱质谱法^[9]等。现阶段针对胺类物质的分析测试覆盖的范围不够广,现用文献主要研究苯胺、联苯胺等物质的测定。针对于三乙胺、醇胺等叔胺类物质的检测方法的开发的研究较少。因此现阶段还没有完善完整的针对汽车内饰材料中叔胺类物质的分析测试方法。

本论文开发了一种气相色谱质谱法同时测定多种叔胺类物质的分析测试方法。针对于叔胺类物质的分析检测,建立了一套从前处理到仪器分析的分析测试流程。采用此分析方法可以解决叔胺类物质分析测试范围窄、测试方法单一的问题,为汽车非金属内饰材料中叔胺类物质的分析检测提供全面的解决方案。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:安捷伦气相色谱质谱联用仪,试剂:色谱纯的乙腈,标样信息:纯度99.6%的三乙胺,纯度98%的二甲基乙醇胺,纯度99.9%的二甲基甲酰胺,纯度98%的二甲基哌啶,纯度98%的二乙基乙醇胺,纯度97%的乙基吗啉,纯度 $\geq 99\%$ 的甲基咪唑,纯度98%的三乙烯二胺,

纯度99.5%的甲基吡咯烷酮,纯度99%的二甲基苄胺,纯度97%的双二甲氨基乙基醚

1.2 实验过程

1.2.1 标准溶液的配制

称量一定量的11种叔胺类标准物质,用乙腈进行溶解并配制成浓度为100mg/L的混合标准储备液;分析时乙腈稀释成质量浓度为0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0mg/L的一系列标准工作溶液,进GCMS进行分析测试。

1.2.2 样品前处理

裁剪一定尺寸的样品(长20cm×宽10cm×厚10cm),把裁剪后的样品放入容量为100L Tedlar采样袋中,充入50%体积的高纯氮气,在65℃高温下放置2小时,用硅胶采样管进行采样,以500mL/min的流速进行采集,共7.5L,采集后将已吸附待测目标化合物的硅胶加到具塞玻璃瓶中,加入乙腈5ml,振摇1min,静止30min,进行解吸,然后取上清液用0.45 μ m的有机滤膜过滤至进样小瓶中,进GCMS进行分析测试。

1.2.3 GC-MS条件

GC条件:载气为高纯氦气,进样口温度为250℃,色谱柱为Agilent CP7596 CP-Sil 8 CB for Amines(30m×320 μ m×1 μ m),载气流量为2mL/min,分流比为20:1,进样体积为1 μ l,升温程序是初始温度50℃,保持1min,以15℃/min升至200℃,保持1min,再以25℃/min升至300℃,保持3min。

MS条件:EI离子源,温度为230℃,四级杆的温度为150℃,溶剂延迟时间为1min,传输线温度为280℃,扫描频率为3.1次数/秒,扫描模式为SIM模式和Scan模式。每一种叔胺类物质选择1个定量离子,2个定性离子。

2 结果与讨论

2.1 色谱行为

以乙腈为溶剂体系,移取适量体积的11种胺类物质

混合标准溶液，配成浓度为3.0mg/L的中间液，按照1.2.3节的仪器分析条件进行上机分析，所得的总离子流色谱

图见图1。11种胺类物质能够实现有效地分离，峰型对称分离度较好。信息见表1。

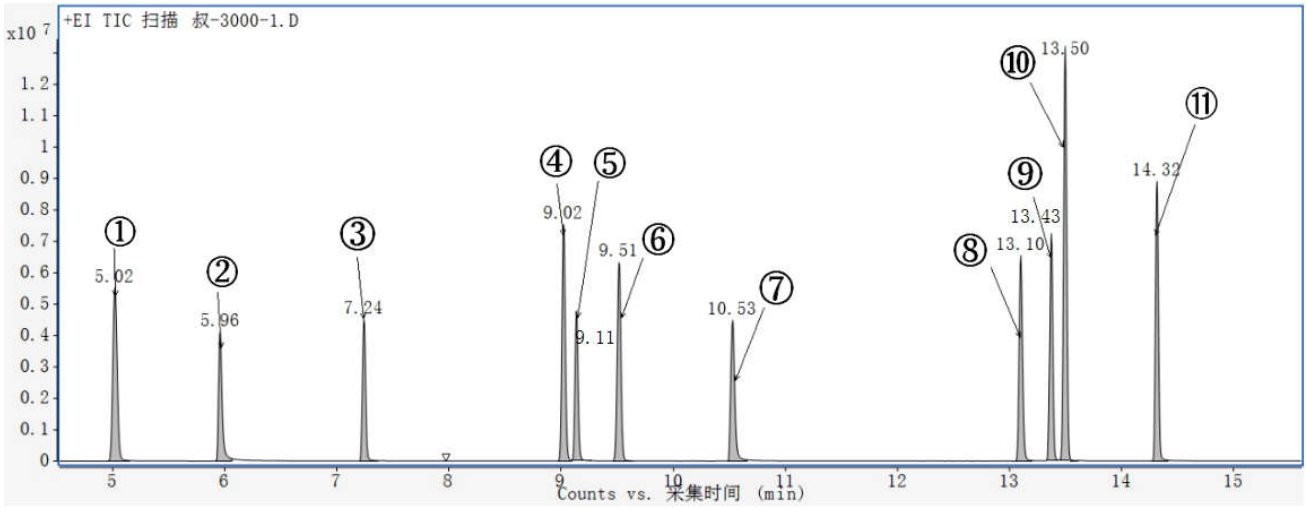


图1 全扫描模式 (Scan) 下11种胺类物质的GC-MS色谱图

2.2 标准曲线的绘制

将配制的一系列质量浓度 (0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0mg/L) 11种胺类物质溶液按照色谱和质谱条件进行气相色谱质谱分析，以各个目标化合物的定量离子的浓度为横坐标，其对应的峰面积为纵坐标，外标法定

量，得到各目标化合物的线性方程。由表2可知，11种胺类物质的峰面积与其浓度在一定的范围内呈现良好的线性关系，其相关系数 (R^2) 范围为0.9991~0.9996，满足测试要求。

表1 11种胺类物质的线性范围、线性方程、相关系数 R^2

物质	保留时间/min	线性范围	线性方程	相关系数 R^2
三乙胺	5.02	0.5mg/L~20.0mg/L	$y = 1.8802x + 0.2051$	0.9993
二甲基乙醇胺	5.96	0.5mg/L~20.0mg/L	$y = 1.6914x - 0.2103$	0.9991
二甲基甲酰胺	7.24	0.5mg/L~20.0mg/L	$y = 1.3653x + 0.0042$	0.9994
二甲基哌嗪	9.02	0.5mg/L~20.0mg/L	$y = 1.9812x - 0.5224$	0.9991
二乙基乙醇胺	9.11	0.5mg/L~20.0mg/L	$y = 2.0904x - 0.5111$	0.9993
乙基吗啉	9.51	0.5mg/L~20.0mg/L	$y = 1.8099x + 0.0491$	0.9993
甲基咪唑	10.53	0.5mg/L~20.0mg/L	$y = 1.5136x + 0.0821$	0.9994
三乙烯二胺	13.10	0.5mg/L~20.0mg/L	$y = 1.4135x - 0.2108$	0.9992
甲基吡咯烷酮	13.43	0.5mg/L~20.0mg/L	$y = 1.0511x + 0.1728$	0.9996
二甲基苄胺	13.50	0.5mg/L~20.0mg/L	$y = 0.9091x + 0.0054$	0.9991
双二甲氨基乙基醚	14.32	0.5mg/L~20.0mg/L	$y = 1.1724x + 0.1081$	0.9996

2.3 方法检出限

取7支空白硅胶管，向空白硅胶管中加入一定量的11种胺类化合物标准溶液，采用优化后的前处理条件和仪器分析条件对样品进行检测分析，重复试验7次，得到各

目标化合物的标准偏差S，检出限MDL = 3.14S，结果如表5所示，在采集7.5L气体的条件下，11种胺类物质的方法检出限范围为0.12~0.18mg/m³，满足实验测试要求。

表2 11种胺类物质的方法检测限MDL和相对标准偏差RSD (n = 7)

物质	MDL/(mg/m ³)	RSD(%)
三乙胺	0.12	5.75
二甲基乙醇胺	0.17	8.49

续表:

物质	MDL/(mg/m ³)	RSD(%)
二甲基甲酰胺	0.15	7.68
二甲基哌嗪	0.13	6.36
二乙基乙醇胺	0.13	6.38
乙基吗啉	0.13	6.37
甲基咪唑	0.18	8.95
三乙烯二胺	0.13	6.81
甲基吡咯烷酮	0.17	8.63
二甲基苄胺	0.14	7.04
双二甲氨基乙基醚	0.13	6.08

2.4 方法精密度

取9支空白硅胶管,向空白硅胶管中加入11种胺类化合物标准溶液,配制成低、中、高三个质量浓度分别为1mg/L、5mg/L、10mg/L的样品,采用优化后的前处

理条件和仪器分析条件对样品进行检测分析,连续重复测定3天,每一种浓度进样测试6次,实验结果如表3所示,结果表明方法重复性测定的相对标准偏差范围在1.18%~4.90%,精密度良好。

表3 11种胺类物质精密度试验结果

物质	1mg/L			5mg/L			10mg/L		
	1d	2d	3d	1d	2d	3d	1d	2d	3d
三乙胺	3.30	2.87	2.82	1.41	2.44	1.92	1.43	2.52	2.45
二甲基乙醇胺	3.67	4.90	3.62	1.98	2.38	2.36	2.38	3.09	2.52
二甲基甲酰胺	2.41	3.05	4.40	1.18	2.96	3.16	2.95	1.99	2.31
二甲基哌嗪	1.75	4.24	4.37	1.74	2.73	2.97	1.72	1.39	1.74
二乙基乙醇胺	4.56	3.29	2.91	1.97	2.04	2.53	2.10	1.83	2.04
RSD/%	4.28	2.77	3.71	2.10	2.01	2.68	2.11	1.46	2.26
乙基吗啉	2.66	3.06	2.38	2.43	2.04	3.00	2.05	1.41	1.71
甲基咪唑	2.66	3.06	2.38	2.43	2.04	3.00	2.05	1.41	1.71
三乙烯二胺	4.19	2.31	3.84	3.13	2.50	2.26	1.43	2.12	2.07
甲基吡咯烷酮	2.02	4.50	2.16	2.93	1.58	2.11	1.40	2.31	2.04
二甲基苄胺	3.35	2.23	4.72	2.17	2.21	2.32	2.26	2.16	2.12
双二甲氨基乙基醚	1.76	3.03	2.92	2.22	1.30	1.80	1.41	1.44	2.05

2.5 实际样品的分析

采用上述的测试方法对多个品牌汽车的汽车坐垫泡棉样品进行测试,结果发现各种胺类物质均有不同程度的检出,在汽车坐垫泡棉中主要散发出的胺类物质是二甲基苄胺,其次是三乙胺和二甲基哌嗪,这些胺类物质由于其气味阈值均较低,低浓度情况下也会引起特殊臭味,影响车内气味环境,因此对于这些胺类物质理当引起我们的重视,同时也说明现阶段汽车坐垫泡棉的材料亟待解决,需要能够研发出散发更少胺类物质的材料。

3 结论

本文建立了汽车非金属材料胺类物质的测定方法,此方法采用硅胶管采集-乙腈解吸后采用气相色谱质谱法对11种叔胺类物质进行分析,该检测方法操作简便,样品

前处理简单,采用选择离子监测模式扫描,方法检出限低、灵敏度高,并且具有很好的重现性和准确度,为汽车非金属材料胺类物质提供一种可靠实用的检测方法。

参考文献

- [1]李岩峰,王玉,徐源林,等.汽车座椅泡沫VOC主要来源的实验研究[J].聚氨酯工业,2017,32(5):4.
- [2]付鑫,李海青,任明辉,等.座椅发泡胺类物质残留量对整车气味的影响[J].汽车零部件,2021(011):000.
- [3]陶云锋.ASE-GPC-GC/MS同时测定土壤中16种苯胺类物质[J].环境科学与技术,2019,(2):151-156.
- [4]陈秀.27种胺类物质与间甲基苯甲酰氯的衍生化特点及LC-MS定性分析方法[J].分析测试技术与仪器,2016(1):8.
- [5]尹洪雷,戴金兰,程立军,涂满娣,周磊,俞凌云,陈学

灿.气相色谱法测定橡胶中的苯胺类物质含量[J].橡胶工业,2022,69(8):629-634.

[6]贺小敏,李爱民,郭丽,等.气相色谱氮磷检测器法测定饮用水中19种苯胺类化合物[J].环境科学与技术,2013,36(2):4.

[7]刘凤娟,毕新慧,任照芳等.气相色谱-质谱法测定大气

颗粒物中的有机胺类物质[J].分析化学,2017,45(04):477-482.

[8]吴翠琴,陈迪云,龚剑.高效液相色谱法测定水体中4种苯胺类物质[J].化工技术与开发,2022,51(12):61-64.

[9]江阳,李彩云,曾红燕等.直接进样-高效液相色谱-质谱法同时测定生活饮用水中的4种痕量胺类物质[J].分析实验室,2017,36(09):1088-1091.