

## 新車的味道：對車內空氣中各種氣味成分更有效的鑑別

### New car smell: Improved identification of odours in vehicle interior air



這項研究內容中，展現了透過熱脫附儀（TD）和 GC×GC-TOF MS 的搭配，可以有效的鑑別出帶有特殊氣味的化學物質。此一解決方案提供一個功能完備的分析系統，可對車廂內部之裝飾部件進行標的和非標的化合物的分析篩檢，以利於對車內空氣品質（Vehicle Interior Air Quality，VIAQ）進行精準而完整的分析工作。

#### 前言

自 1970 年代末以來，VIAQ 一直是一個引人關注的話題，當時興起的環保意識，讓人們開始關心揮發性和半揮發性有機化合物（VOC 和 SVOC）對生活環境的影響，同時也延伸到到汽車產業，注意到對車內環境的影響。

車輛內部的各種裝飾材料（包括塑料、聚氨酯、發泡物質、木材，地毯，紡織品和膠粘劑）或多或少都會釋放出若干的 VOC 和 SVOC，這些逸散物也就是造成 VIAQ 不良的主要因素。主要驅使這個領域法規發展的動力，是因為這些化學物質對健康可能具有負面影響。車廂內的異味也會造成消費者的不悅，車內異味的議題也己成為中國最受關注的車輛品質問題。

中國所頒佈的 GB / T 27630 強制性法規 - 「乘用車空氣品質評估指南」，進一步增加了製造商和相關供應商進行 VIAQ 檢測和材料篩選分析的壓力。通常，標準方法和相關法規側重於特定受關注的標的化合物清單。但是因人們越來越在意車內的異味問題，表示生產商勢必要增加對材料的嗅覺測試。這些方法對氣味的強度和性質等也形成了一定程度的要求與規範。

由於樣品複雜性極高，加上令人關注的氣味化合物清單不斷擴大，並且除了特定的標的化合物之

外，也需要涵蓋非標的化合物的採樣與分析，這些都對執行分析任務的人員形成了諸多挑戰。也因此而導致需要建立一套創新且可以驗證的新方法，以解決製造商、供應商、研究人員和測試實驗室等各方所承受到的需求與壓力。

鑑於上述這些需求，SepSolve 建置了一套利用熱脫附儀 TD 搭配 GC×GC-TOF MS 的分析平台，可以揭露眾多被「隱藏」( 太微量而無法測量、被其他主成分遮蔽 ) 的臭味化合物，及其他可能有害的揮發性成分，過去這些物質當使用傳統的 GC-MS 技術時，常常會因分析技術的限制而被忽略。

## 實驗部分

### 樣品：

將包覆方向盤的皮套，以及車輛內裝所用之皮革，裁剪成約 1 x 1 公分之大小。

### 動態頂空採樣：

不同區域的樣品分別秤取約 3 g，放置在樣品容槽內，置入微型高溫採樣腔以執行動態頂空採樣流程 ( 相關的採樣方法與流程細節可參見 ISO 12219 和 ISO 16000 兩系列的標準規範 )，搭配內部預先充填有特定吸附材料之採樣管，將樣品所逸散釋出之 VOCs 收集於採樣管內。

### 熱脫附儀：

採樣完成後，將採樣管置入熱脫附儀 TD 內，利用熱脫附儀以進行隨後的樣品聚焦和脫附進樣，使用的熱脫附為 Markes xr 系列，樣品聚焦冷阱之實驗溫度設定為 25°C，高溫脫附溫度為 280°C，樣品聚焦冷阱之加熱脫附速度設定則為 Max 最快值。

### GC×GC：

採用 INSIGHT 調制器 ( SepSolve Analytical )，調制週期為 5 秒。

### TOF 質譜：

BenchTOF-Select 飛行時間質譜儀，掃描質量範圍為 45 ~ 500 m/z，擷取速度(掃描頻率)為 100 Hz，電子衝擊(EI)游離模式則為 70 eV 以及 14 eV 交互切換。

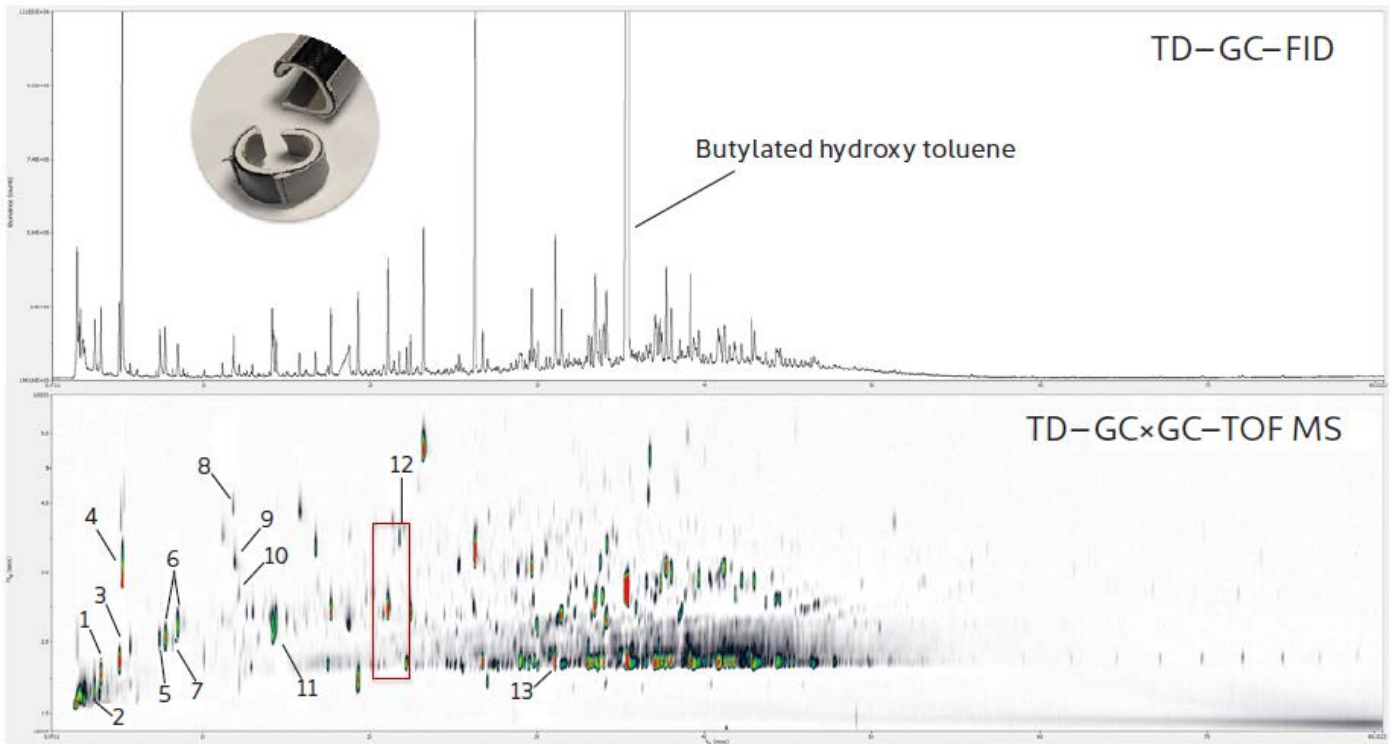
### 軟體：

使用 ChromSpace 軟體以進行實驗參數之設定，以及後續分析數據的資料處理。

## 結果討論

圖 1 所顯示的即是方向盤外覆皮套樣品的 TD-GC×GC-TOF MS 層析圖，圖上也標示出數個典型的標的化合物 ( 這些物種許多都是 GB / T 27630 標準中所明列的管制物質 )。且從層析圖上可以看出，許多這些標的化合物若是在對等的一維層析分離技術中，將會與其他成分及樣品基質形成嚴重的共析現

象，這表示著各個化合物的濃度可能會被高估，或者目標化合物的訊號可能會完全被背景所掩蓋而無法忠實呈現。



- |   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| 1. 1,2-Dichloropropane (potential carcinogen)         | 8. Aniline (odorant)              |
| 2. Benzene  | 9. Phenol                         |
| 3. Toluene  | 10. <i>p</i> -Dichlorobenzene     |
| 4. <i>N,N</i> -Dimethylformamide (industrial solvent) | 11. Limonene (fragrance allergen) |
| 5. Ethylbenzene                                       | 12. Naphthalene                   |
| 6. Xylenes  | 13. Tetradecane                   |
| 7. Styrene  |                                   |

圖 1 方向盤外覆皮套樣品（見圖中左上方圓圈內相片）的傳統一維 TD-GC-FID 層析圖（上）以及 TD-GCxGC-TOF MS 二維層析圖（下），圖中標示出數個標的化合物，及可能受關注之非標的化合物

得益於 GCxGC 強大的分離能力，這個分析平台不僅可以可靠地定性判別和定量鑑定各個標的化合物，且還能按照法規所要求的分析方法對樣品中的其餘非標的化合物進行篩檢。例如，在方向盤外覆皮套之樣品中，就可清晰識別出許多可能對健康有害的化合物 - 我們檢測到 1,2-二氯丙烷；以及潛在的氣味成分等 - 例如本樣品中所測得之苯胺，就會帶有令人不悅的“腥”味。

將 BenchTOF MS 與 GCxGC 做完美的搭配結合，把分析所得圖譜利用透過與 NIST 和 Wiley 等商業質譜資料庫之輔助，以電腦軟體進行自動化的篩選比對，能夠可靠地鑑定出層析圖中這些訊號其所代表的成分為何。從圖 2 中所顯示出的結果即可說明了這一點，1,2,4-三氯苯在樣品中的含量不高，且與高含量的異薄荷醇相當接近，唯有充分將兩者分離，後續才能準確的鑑定與判別。

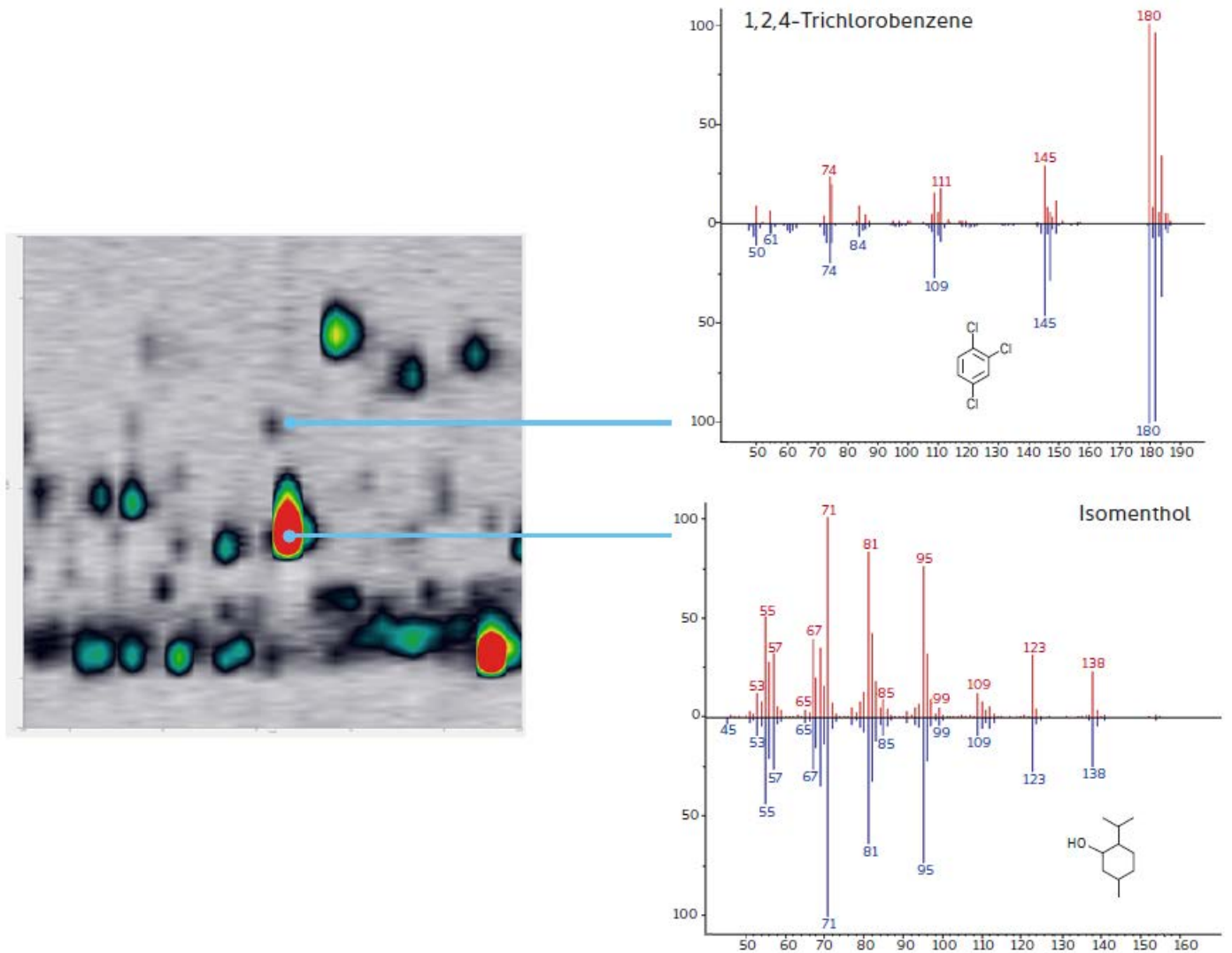


圖 2 方向盤外覆皮套樣品 TD-GC×GC-TOF MS 二維層析圖之部分區域放大，圖中特別標註出兩個化合物，並將其 BenchTOF 之分析質譜（上方，紅色）與 NIST 資料庫之標準質譜（下方，藍色）進行比對

圖 3 顯示為內飾皮革樣品的 TD-GC×GC-TOF MS 分析圖譜，使用 BenchTOF 質譜圖能可靠地鑑定出丁酸丁酯和 2-戊基呋喃。從二維平面等值圖所顯示的可看出，這兩種化合物都極易被相鄰的高含量成分所遮蔽掩蓋。利用二維氣相層析的優異分析效能，有效的將標的物與干擾基質完全分離，可確保此分析技術不僅能夠遵循且符合當前標準方法與相關規範之要求，而且若是未來想納入更多標的化合物，擴展延伸欲分析物清單時，也可以提供強大的鑑別力滿足未來的需求。表 1 所列即為皮革樣品中所鑑定出的其他可能有害之化合物和氣味成分。

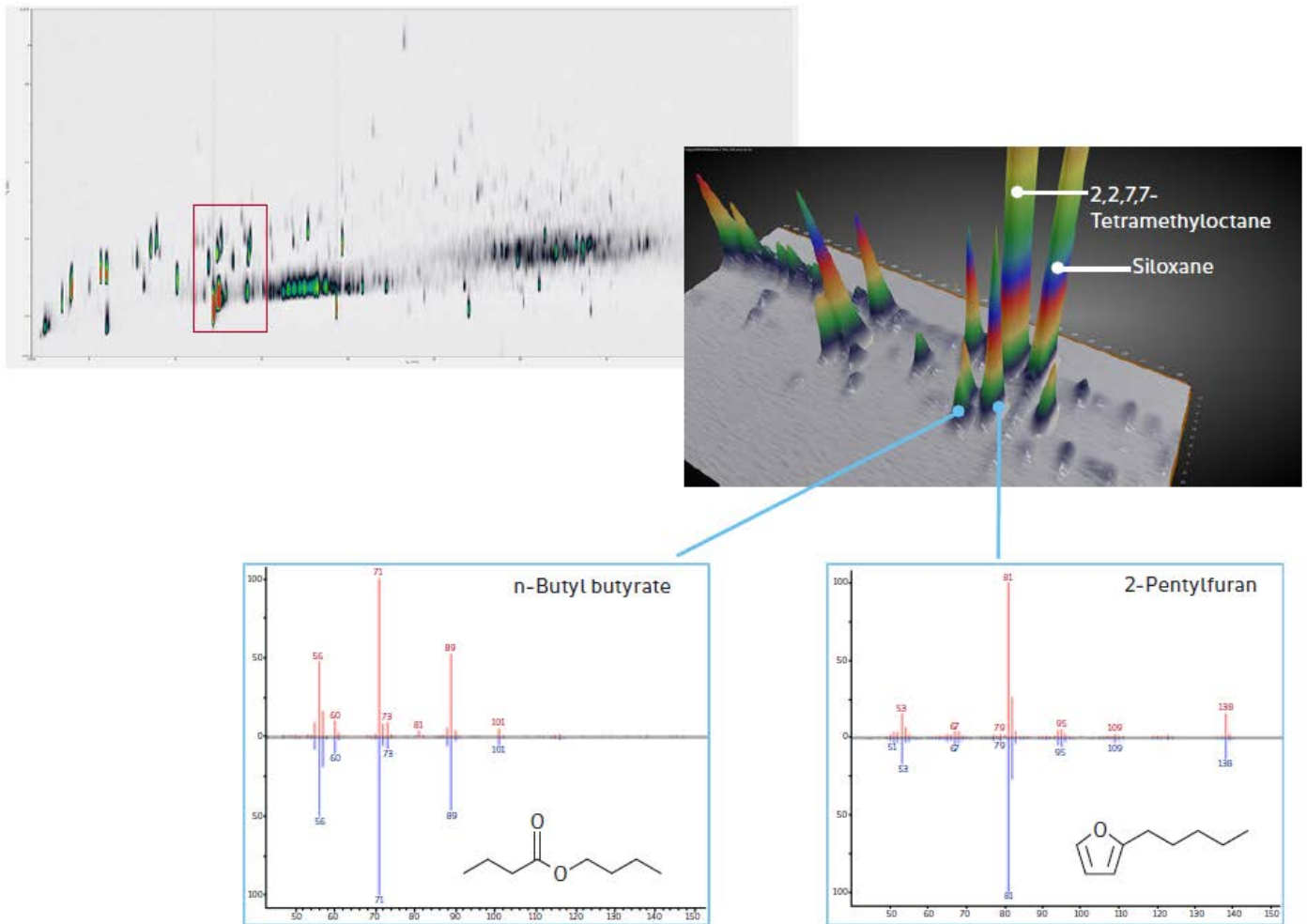


圖 3 皮革樣品之 TD-GC×GC-TOF MS 二維平面等值圖譜，方格內之區域放大後以 3D 立體空間圖顯示於右方。將丁酸丁酯和 2-戊基呋喃 BenchTOF 之分析質譜（上方，紅色）與 NIST 資料庫之標準圖譜（下方，藍色）進行比對

Compound	$^1t_R$ (min)	$^2t_R$ (s)	Peak area
Benzene	3.4661	1.5734	9.53E+04
2-Ethoxyethanol	3.9750	1.8015	3.06E+07
Toluene	5.0186	1.8815	9.72E+05
Butyl acetate	6.0000	2.0215	1.21E+07
Ethylbenzene	7.5322	2.2338	4.71E+05
<i>m</i> - + <i>p</i> -Xylene	7.7604	2.2215	3.17E+06
<i>n</i> -Butyl ether	8.1536	1.9015	1.45E+06
<i>o</i> -Xylene	8.5000	2.3615	1.74E+06
Butyl acrylate	8.5678	2.3303	6.99E+06
2-Butoxyethanol	8.8918	2.4376	6.49E+06
<i>n</i> -Butyl propionate	9.1041	2.3364	8.29E+05
$\alpha$ -Pinene	10.0950	1.9499	7.99E+06
Camphene	10.7500	2.0815	9.79E+04
Benzaldehyde	11.2500	3.7415	1.29E+05
Mesitylene	11.6050	2.4615	7.13E+05
$\beta$ -Pinene	11.9287	2.1673	3.61E+06
2-Pentylfuran	12.4081	2.2995	8.04E+06
Isobutyl butyrate	12.6770	2.4064	4.29E+06

Compound	<sup>1</sup> t <sub>R</sub> (min)	<sup>2</sup> t <sub>R</sub> (s)	Peak area
3-δ-Carene	13.3457	2.1985	2.11E+06
Limonene	14.2770	2.3262	1.09E+07
Terpinolene	16.8463	2.4584	1.17E+06
2-Hexylfuran	17.0833	2.4015	1.33E+05
Nonanal	17.6861	2.5862	5.17E+06
2-Ethylhexyl acetate	19.6667	2.3815	1.08E+07
Naphthalene	21.4562	3.9025	3.87E+05
2-Methylnaphthalene	26.5219	3.7710	2.47E+05
1-Methylnaphthalene	27.1318	3.9698	3.16E+05
p-n-Butylacetophenone	28.4167	2.8215	1.42E+05

表 1 皮革樣品經 TD-GC×GC-TOF MS 鑑定出的化合物。

藉助於 GC×GC 的強大分離能力，再搭配上具高靈敏度的 BenchTOF 質譜，可以有效又可靠的識別各種有機化合物成分，對車輛客艙內的氣味成分進行靈敏和客觀的分析。若是仍需要進行人體嗅覺測試，則可以在樣品通過二維調制器之前，使用分流裝置做一簡單地連接，就能將一部份樣品導入嗅聞口的進樣端。如此一來就可以在對氣味進行人工評估的同時，進行後續的物種分離動作，藉以對樣品中所有之化合物進行完整的分析和正確的鑑別。

## 結論

從上述的研究結果中可看出，TD 與 GC×GC-TOF MS 的結合使用可提供數個優勢

- ▶ 可對包括 VOC、SVOC 和熱不穩定物種在內的各種揮發性分析物進行採樣，分離和鑑定。
- ▶ 靈活多樣的採樣選項 – 可通過由採樣腔，採樣袋或吸附劑採樣管中進行氣態樣品之採樣工作。
- ▶ GC×GC 的強大分離能力可確保對標的和非標的物進行可靠的篩檢，以改善對氣味成分，以及過往所被「隱藏」的化合物進行鑑別。
- ▶ 無需使用冷凍劑來輔助採樣和分析，整體設備的架構簡單，運行成本低廉經濟。
- ▶ 使用 BenchTOF 的高品質參考質譜圖，可對每個波峰所代表之物種進行可靠的判別與鑑定。
- ▶ 面對未來即便是想擴展更多欲分析標的物，想將標的物種列表增項的情況下，都能應付自如地輕易達成。

SepSolve Analytical 以及 Markes International 為同屬在 Schauenburg Analytics Ltd 集團內的姊妹公司，兩者在 VIAQ 的領域中享有卓著的聲譽。Markes 公司的熱脫附儀器被廣泛應用於執行標準方法和 VIAQ 相關法規所要求的檢驗分析。我們將 Markes 的熱脫附相關之樣品前處理儀器，與 SepSolve 的 GC×GC-TOF MS 分析系統結合搭配，建置開發出一套不止能夠符合當前法令標準之規範，未來也有充分擴充延伸潛力的強大分析平台，幫助用戶達成各項的定性篩檢鑑別或定量精確分析之需求。

如果您對於相關的訊息有興趣，或是想知道更多的軟硬體乃至應用端的詳細資料，都歡迎再與我們  
聯繫

**issg**  
Since 1993

**瀚盟科技**  
Integrated Scientific Services Group, Ltd.

電話：02-8797-7272 傳真：02-9797-7171  
台北市內湖區內湖路一段91巷23弄1號2樓  
網址：[www.issg.com.tw](http://www.issg.com.tw)