

塑膠材料中逸散出揮發性有機物質的全面性篩檢

Comprehensive screening of volatile emissions from plastics



由本研究可以看出，使用熱脫附儀（TD）和 GC×GC-TOF MS 相結合所建構而成的分析平台，可有效且全面篩檢塑膠材料中的逸散出的物質。

前言

多年來，產品和材料中所釋放出的化學物質，一直是各種強制性法規和“綠色指令”所關注的主題。最主要的幾個例子如美國建築法規，歐洲建築產品法規（CPR）和 REACH 等等，這些法令增加了對逸散出來的化學成分的測試需求，且被納入應於產品標籤中需揭露的部分。

近期對於汽車內部空氣品質（VIAQ）的要求成為這類排放測試的主要重點，身為全球最大單一汽車市場的中國(2019年販售超過2140萬輛)所頒佈的新指令便清楚呈現了這樣的關注。基於全球性的健康議題和異味投訴等，汽車產業及其相關產品需遵循一系列的法規標準以符合規範，無法達到標準之生產商勢必將承受市場的銷售壓力（請參閱我們的應用資料“新車的味道：對車內空氣中各種氣味成分更有效的鑑別”）。除了汽車產業以外，電子產品、呼吸醫療設備、食品包裝、兒童玩具和消費品的製造商等等面臨更大的壓力，在眾多其他的規範或是法令的強制要求下，必須報告並揭露所有有害以及帶有異味等化合物的排放釋出。

尤其是在地球永續的概念下，全球許多國家與大型跨國企業集團等，對於減少污染和利用更多回收產品上，均投注了相當程度的努力，高分子塑膠材料的分析也因而受到了越來越多的關注。回收再使用之塑料更需要進一步的品質管理與製程控制，以確保最終產品（可能用於食品和飲料包裝）不會產生有害的揮發性排放物，另因這類產品也可能作為包裝材料使用，若對其所包裝之產品產生（諸如臭味、其他異味或改變味道）任何不利影響，也一定會在後續消費市場造成諸多的抱怨或不

滿。

本研究我們使用一個結合了熱脫附儀 TD 與 GC×GC-TOF MS 所建構的分析平台，可以發現過往因為種種干擾因素被“隱藏”的化合物，正因為有這些以前無法有效偵測到的化合物，過去在使用傳統 GC-MS 技術時並沒有取得清楚的數據資料，也使得在探討物質之排放或總體釋放程度之輪廓時，常會被忽略而使得分析結果失真。

實驗部分

樣品

圖 1 即為本次研究所分析的四種塑膠材質，表 1 則列出這些材質之名稱與成分結構



圖 1 此研究中所分析的塑膠材料顆粒

樣品	組成
聚丙烯 (PP)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
聚乙烯 (PE)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{N} \end{array} \right]_l \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
聚氯乙烯 (PVC)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$

表 1 塑膠材料顆粒的組成

動態頂空採樣

秤取約 3 g 的塑膠樣品放置在樣品容槽內，置入微型加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），搭配充填有特定吸附材料之採樣管，將樣品所排放釋出之 VOCs 收集於採樣管內。本研究參酌 ISO 16000-6 規範中所建議，所使用之採樣管充填了 Tenax[®] 以及 carbon black 兩種吸附劑。

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

GCxGC：

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，擷取速度為 100 Hz，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 2 所示即為聚氯乙烯 (PVC) 和丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS) 樣品的 TD-GCxGC-TOF MS 層析圖。由紅色框線中所標示的區域 (如圖 3 中所示) 中可顯示了這兩個樣品其逸散的揮發性成分之差異。

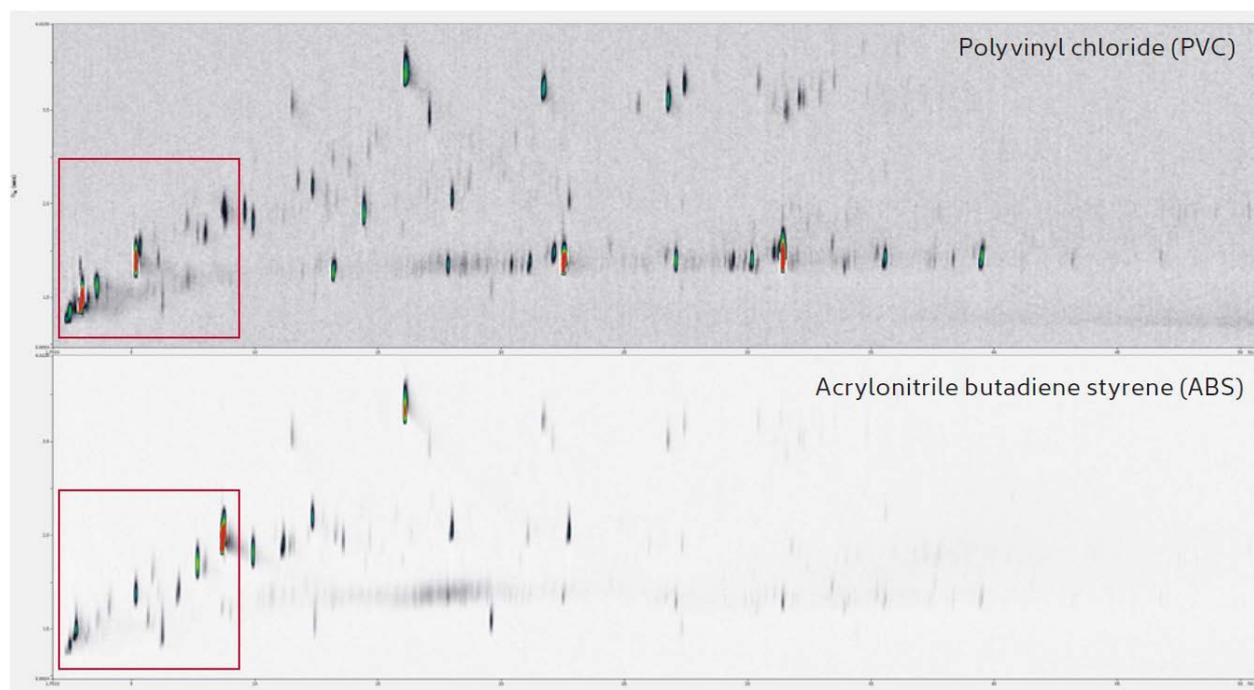


圖 2：PVC 和 ABS 樣品之 TD-GC×GC-TOF MS 二維層析圖譜

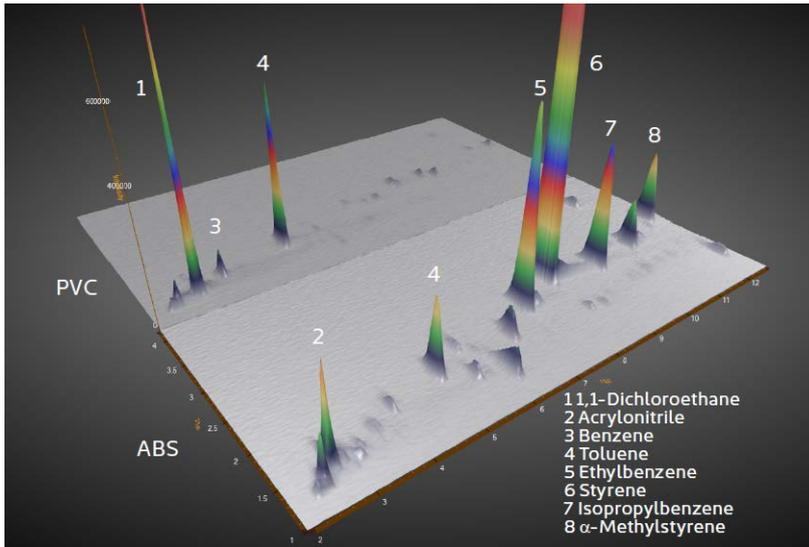
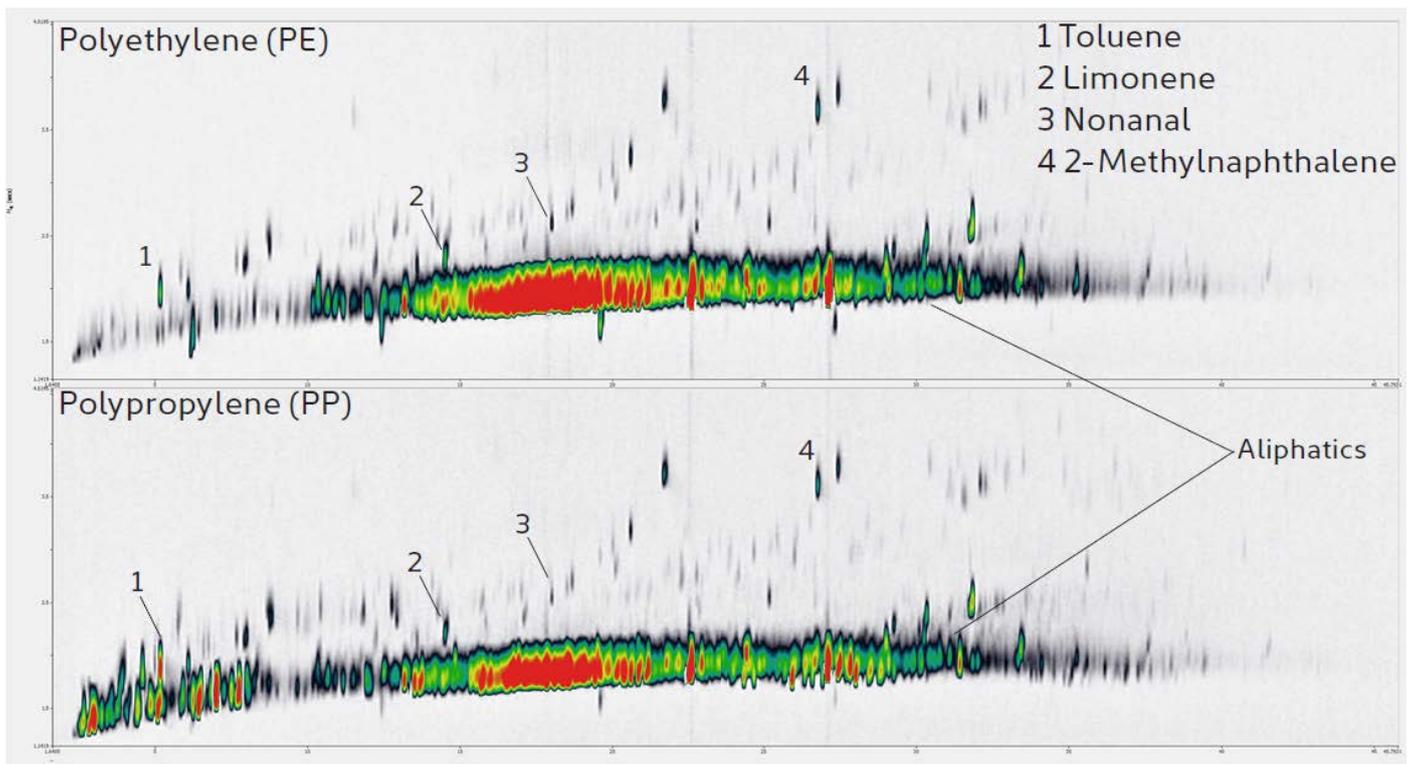


圖 3：圖 2 標示之紅色特定區域放大，由 TD-GC×GC-TOF MS 之 3D 圖中，可顯示 PVC 和 ABS 的逸散成分差異。

圖 4 為聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 樣品的 TD-GC×GC-TOF MS 二維層析圖。這兩種高分子樣品的揮發性排放物質均以脂肪烴為主。GC×GC 的強大分離能力提供了更清晰的質譜圖譜，可以更可靠地鑑定出關鍵分析物質為何—例如，圖 4 中就可清楚看出，若在一維分離中這四個重要的化合物，勢必受到基質中高量的脂肪族碳氫化合物所干擾而一起共析並被掩蓋。而將 BenchTOF MS 與 GC×GC 結合使用，可以通過與商業資料庫的比對 (例如 NIST 和 Wiley)，對樣品進行簡單的電腦篩選便能可靠地鑑定出層析圖中這些波峰訊號所代表的成分為何 (圖 4)。



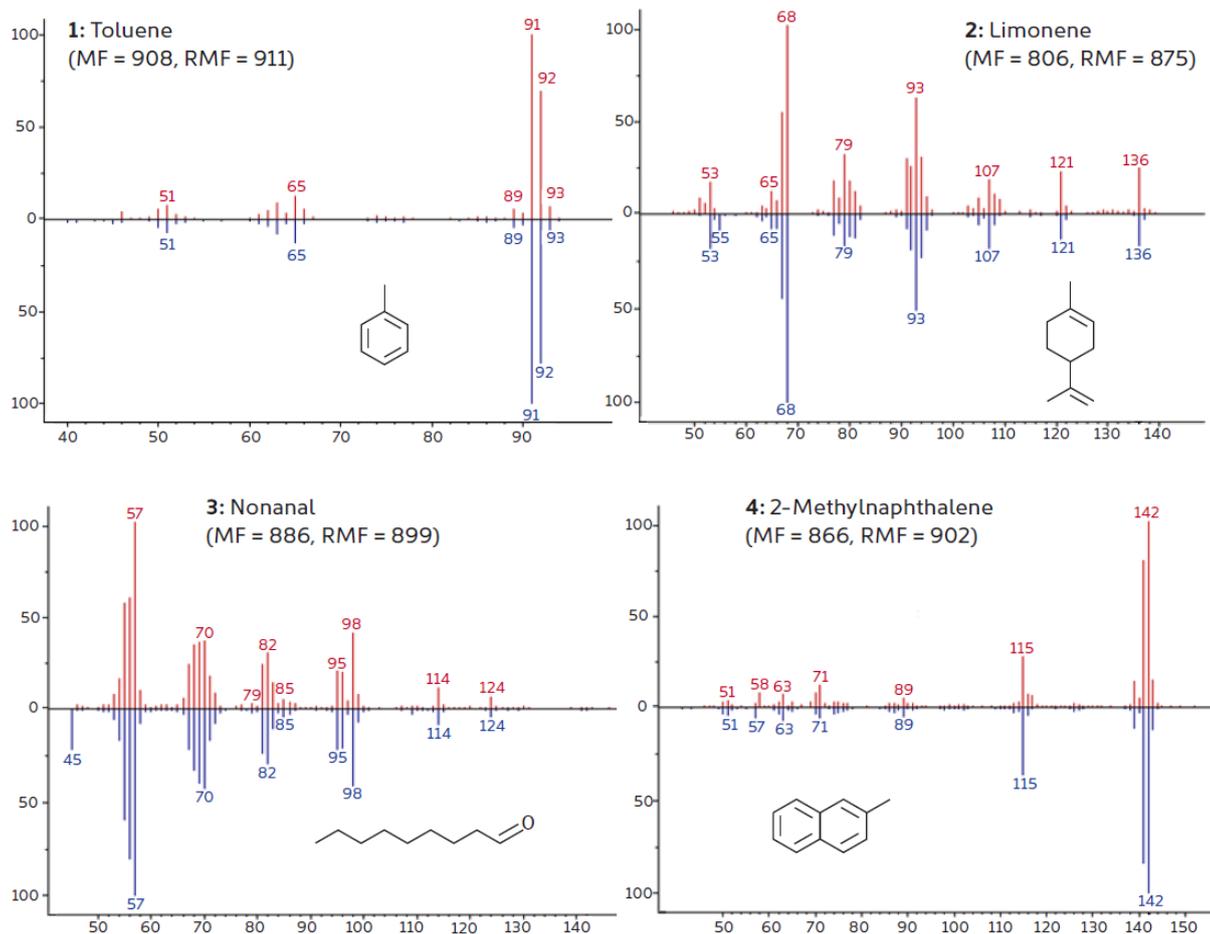


圖 4：PE 和 PP 樣品的 TD-GC×GC-TOF MS 層析圖，透過 BenchTOF MS (上半圖，紅色) 與 NIST 2017 質譜資料庫 (下半圖，藍色) 比對，所鑑定出的化合物結果。

先前的研究認為，C6-C11 羰基化合物 (例如醛和酮) 是高分子塑膠在熱氧化過程所排放的主要氣味來源，在傳統層析的一維分離中，這些化合物將被高含量的脂肪族碳氫化合物基質所完全掩蓋。實際上，在四個樣品中均發現了許多醛類 (包括辛醛，壬醛和癸醛)。表 2 中列出了每個樣本中確認的關鍵成分。

正如預期一般，由於 PVC 分子結構的原因，它釋放出許多氯化物，例如 1,1-二氯乙烷和 1,4-二氯苯，而這些成分都被認為是環境污染物。有趣的是，PVC 是唯一未發現含有四氯乙烯的樣品-從所有其他塑料中都檢測到了。

從分析結果中，也還檢測到包括辛酸和苯乙烯等各種帶有氣味的化合物，以及甲基丙烯酸甲酯和苯等等被認為對健康有潛在危害的成分

一旦確立了這些想要分析之目標化合物之後，便可以將檢測方法輕鬆轉換為更簡單的 TD-GC×GC-FID 系統，如此一來將更便於在品管實驗室中作為例行性的分析用途為之，而 GC×GC-TOF MS 則可以偏重研發，用以解決與探討每個樣品批次中可能存在的任何問題。

Compound	¹ t _R (min)	² t _R (s)	Peak area			
			ABS	PVC	PP	PE
2-Propenenitrile	2.7295	1.4679	4.86E+06			
1,1-Dichloroethane	2.9797	1.3928		9.57E+06		
Benzene	3.5916	1.5916	4.59E+05	1.12E+06	4.36E+05	7.62E+05
Trichloroethylene	4.0406	1.5987		1.21E+05		
Methyl methacrylate	4.0825	1.7270	4.99E+05			
2-Methylbutan-1-ol	4.6014	1.7993			1.79E+06	
Toluene	5.1851	1.8720	2.65E+06	5.89E+06	9.62E+06	4.53E+06
Tetrachloroethylene	6.0833	1.9076	9.59E+04		9.69E+05	1.20E+06
Vinylcyclohexene	6.8880	1.9000	1.43E+06			
Chlorobenzene	7.2325	2.2958		1.71E+05		
Ethylbenzene	7.6859	2.1922	6.56E+06	8.21E+04	2.08E+05	3.56E+05
<i>p</i> -Xylene	7.9714	2.1607	7.59E+05	3.55E+05	8.33E+05	1.69E+06
Styrene	8.6607	2.4232	7.06E+07			1.73E+06
Butylprop-2-enoate	8.9517	2.4392	3.53E+06	8.18E+05	8.81E+05	
1,3-Dichloro-2-butene	9.6728	2.3724		3.86E+05	3.04E+05	
Isopropylbenzene	9.9191	2.3076	4.83E+06	3.82E+05		7.51E+04
<i>p</i> -Ethyltoluene	11.4666	2.4235	6.63E+05		1.42E+05	3.42E+05
Benzaldehyde	11.4963	3.5493	6.70E+05	1.98E+05		2.04E+05
Mesitylene	11.8127	2.4081			3.95E+05	1.99E+05
α -Methylstyrene	12.3531	2.6876	2.81E+06	3.74E+05	4.68E+04	5.37E+04
3,4-Dichlorobut-1-ene	13.1667	2.9685		5.65E+04		
Octanal	13.2818	2.4981	4.36E+05	3.49E+04	3.47E+04	1.94E+05
3-Carene	13.5756	2.1554			2.43E+05	1.09E+06
<i>sec</i> -Butylbenzene	13.6037	2.4325	7.10E+05		9.00E+03	
1,4-Dichlorobenzene	13.8333	2.9285		5.62E+04		
2-Ethylhexan-1-ol	14.4167	2.3879		9.96E+05	1.29E+05	
Limonene	14.5000	2.1876	7.57E+04		1.16E+06	4.51E+06
Eucalyptol	14.6667	2.4676	1.40E+05			
Indane	14.6667	2.8879		4.76E+04	2.91E+04	6.01E+04

Compound	¹ t _R (min)	² t _R (s)	Peak area			
			ABS	PVC	PP	PE
Acetophenone	16.0865	3.8098	1.31E+07	2.05E+06		
α,α-Dimethylbenzene methanol	17.0621	3.3974	1.33E+05	2.75E+05		
Terpinolene	17.0978	2.3618			3.87E+05	
Nonanal	17.9794	2.5328	2.11E+06	4.23E+05	2.62E+05	8.78E+05
Tetralin	20.606	3.1734		4.24E+04	3.77E+05	1.28E+06
Naphthalene	21.6973	3.7149	7.60E+05	1.05E+06	9.14E+05	2.08E+06
Methyl salicylate	22.0833	3.4876	1.52E+05			1.41E+05
Decanal	22.7299	2.5132	2.11E+06	1.70E+05	1.57E+05	4.41E+05
Hexylbenzene	25.1487	2.5437			3.31E+05	6.24E+05
2-Methylnaphthalene	26.7729	3.4985	5.02E+05	8.91E+05	9.26E+05	
Undecanal	27.3333	2.3676	1.33E+05			
1-Methylnaphthalene	27.4349	3.6563	2.39E+05	4.58E+05	5.07E+05	
Longifolene	31.7862	2.365	1.28E+05	2.96E+04	5.35E+06	1.01E+07
Octylbenzene	34.0833	2.6076				1.22E+05

表 2 在四種塑膠材料樣品中所鑑定到的關鍵成分

結論

- ▶使用動態頂空和 TD 預濃縮裝置，可對高分子塑膠材料中的 VOC 進行有效的採樣
- ▶廣泛的分析物兼容性-囊括了 VOC，SVOC 和熱不穩定物質等多種類別。
- ▶強大且優異的分離功能，可有效提升樣品成分的定性判別，也可助於批次樣品的可靠質量控制。
- ▶無需使用任何冷凍劑，採樣和分析之運行成本均相對經濟低廉。
- ▶使用 BenchTOF 的質譜結果，可進行可靠的物種鑑定與圖庫比對。
- ▶硬體配置與分析系統均具備靈活的延伸彈性，只需將 TD-GC×GC-TOF MS 轉換為 TD-GC×GC-FID，即可轉換為在 QC 實驗室中之例行使用任務。



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