

# 儿童汽车安全座椅中特定有害挥发性有机物的分析方法研究

胡爱生\*, 陶小美, 冀昌信

(亿科检测认证有限公司, 江苏 昆山 215331)

**摘要:**采用袋子法收集儿童安全座椅中挥发性有机物,以热脱附-气相色谱质谱联用和高效液相色谱法测定苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、甲醛、乙醛和丙烯醛。苯系物方法检测限 0.005  $\mu\text{g}/\text{管}$ ,醛类物方法检出限 0.02  $\mu\text{g}/\text{管}$ 。苯系物在 10~1 000  $\text{ng}/\text{管}$ 的线性范围内线性相关系数  $R^2 \geq 0.999 1$ ,醛类物在 0.010~0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 线性范围内  $R^2 \geq 0.999 4$ 。8种特定挥发性有机物的加标回收率 90.2%~107.1%,相对标准偏差  $\leq 4.2\%$ 。进行不同品牌和价位的儿童安全座椅测试,结果显示,该方法快速、准确,可广泛用于产品中特定有害挥发性有机物的日常检测 and 产品质量管控。

**关键词:**儿童安全座椅;特定有害挥发性有机物;热脱附-气质联用和液相色谱法;袋子法

中图分类号:TQ325.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)05-0252-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.050

## Determination method for certain harmful volatile organic compounds in vehicle-use child safety seats

HU Ai-sheng\*, TAO Xiao-mei, JI Chang-xin

(EQO Testing and Certification Co., Ltd., Kunshan 215331, China)

**Abstract:**A bag method is established to collect volatile organic compounds (VOCs) in vehicle-use child safety seats. Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, styrene, formaldehyde, acetaldehyde and acrolein are detected by means of thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography. The detection limits for BTEX are 0.005  $\mu\text{g}$  per tube, and that for aldehydes are 0.02  $\mu\text{g}$  per tube. In the linear range of 10~1 000  $\text{ng}$  per tube, the correlation coefficient  $R^2$  for BTEX is not less than 0.999 1. In the linear range of 0.01~0.1  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , the  $R^2$  for aldehydes is not less than 0.999 4. The recovery rates of 8 kinds of VOCs are in the range of 90.2%~107.1%, and relative standard deviations are not more than 4.2%. Different brands and prices of vehicle-use child safety seats are chosen for testing by this detection method. The test results show that the method exhibits fast and accurate, and can be widely used in the daily test and product quality control of certain harmful volatile organic compounds in vehicle-use child safety seats.

**Key words:** vehicle-use child safety seats; certain harmful volatile organic compounds; thermal-desorption gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography; bag method.

在发生汽车碰撞事故时,儿童安全座椅能有效降低儿童的脊椎和脖子瞬间所承受的压力,降低近70%的死亡率<sup>[1]</sup>。

全球已有 90 多个国家或地区强制使用儿童安全座椅。修订后的《中华人民共和国未成年人保护法》已于 2021 年 6 月 1 日实施,该法案规定采取配备儿童安全座椅等措施,防止未成年人受到交通事故的伤害。随着消费者道路安全意识的增强和国家法律法规的逐步健全,儿童安全座椅的使用率将逐

步提升。

然而我国 GB 27887—2011《机动车儿童乘员用约束系统》<sup>[2]</sup>、欧洲 ECE R44/04 和 ECE R129 以及美国 FMVSS 213 等全球标准,都只关注了儿童安全座椅的碰撞吸能防护、安装要求等,却忽视了在产品中存在的化学污染物,特别是在密闭的汽车环境内,儿童安全座椅不可避免释放出苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯和甲醛、乙醛、丙烯醛等有毒有害挥发性有机物。我国虽出台了 GB/T 27630—2011《乘用车

收稿日期:2021-06-21;修回日期:2022-03-15

基金项目:江苏省中小企业公共技术服务示范平台建设项目(2020-2023)

作者简介:胡爱生(1983-),男,硕士,高级工程师,从事婴童相关产品中有害物质分析和科研工作,通讯联系人,has626@163.com。

内空气质量评价指南》标准<sup>[3]</sup>,但也未对儿童安全座椅特定挥发性有机物做出具体要求,未见具体的测定方法。而实际上制造安全座椅所需的塑胶、防撞泡沫、织物等材料中含有的有害挥发性有机物非常普遍。

苯系物超标会导致人体造血功能紊乱,易导致心血管病等多种疾病<sup>[4-5]</sup>。醛类物质具有神经毒性,长期接触可以导致人体患上血液疾病等。醛类物质中,如甲醛等被确定为致癌和致畸形物质。苯系物和醛类物质共同暴露可导致人体造血系统、神经系统、生殖系统等多种健康损害<sup>[6-7]</sup>。这类挥发性有机物对儿童伤害尤为剧烈,会给儿童身心健康造成不可逆的持续性伤害。

用密封的袋子法可很好地模拟儿童安全座椅实际使用情况。目前未见袋子法测定儿童安全座椅的标准和文献报道。研究建立一种快速、准确的检测方法迫在眉睫。

本文中采用袋子法采样。将儿童安全座椅整体放入2 000 L聚氟乙烯袋子内,加热散发气体。Tenax和DNPH管采集气体。热脱附仪-气相色谱质谱联用仪和高效液相色谱仪分析有害苯系物和醛类物质。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

苯系物标准品,各组分浓度均为1 000 mg/L,溶剂为甲醇,购自坛墨质检公司;水中甲醛、乙醛、丙烯醛单标1 000 mg/L,品牌O2si;色谱级甲醇和乙腈品牌MERCK。

升微V-MH-24 VOC预处理舱;升微V-BIR-24袋子法VOC采样舱;津腾GM-2隔膜真空泵;APSampler 2 000 L聚氟乙烯采样袋;Sensidyne Gilair plus空气采样泵;Perkin Elmer TenaxTA(60/80)不锈钢热解析管;APSampler 300 mg/mL DNPH采样管。

ANPEL热解析管加标装置;PE TurboMatrix 150热脱附仪;Agilent 7890A-5975C气相色谱质谱联用仪;Agilent 1260高效液相色谱仪。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 采样条件

样品预处理:样品处于温度为 $23\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ ,湿度为 $50\pm 10\%$  RH的预处理仓内,平衡24 h。

清洗采样袋:将采样袋内面朝外,试验箱中加热

8~10 h,检验背景空白直至合格。

样品处理:样品整体装入2 000 L聚氟乙烯袋,充入1 000 L  $\text{N}_2$ 后密封, $65^{\circ}\text{C}$ 加热2 h。

气体捕集:Tenax管采集3 L气体。DNPH管采集12 L气体。

#### 1.2.2 热脱附条件

热解析温度 $300^{\circ}\text{C}$ ;热解析时间10 min;热解析流量 $40\text{ mL}/\text{min}$ ;冷阱捕集温度 $-20\sim 300^{\circ}\text{C}$ ;冷阱升温速率 $40^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ;阀温度 $225^{\circ}\text{C}$ ;传输线温度 $225^{\circ}\text{C}$ ;色谱柱流量 $1.3\text{ mL}/\text{min}$ 。

#### 1.2.3 GCMS条件

DB-5MS( $60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ )色谱柱;高纯He载气;色谱柱初始温度 $50^{\circ}\text{C}$ (保持10 min),以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $250^{\circ}\text{C}$ (保持6 min);EI电离源;四级杆质量分析器;气质接口温度 $280^{\circ}\text{C}$ ;溶剂延迟4 min;TIC模式定性,SIM模式定量。7种苯系物质谱定性、定量离子见表1。

表1 7种苯系物质谱定性、定量碎片离子

目标物	选择离子	定量离子
苯	52,77,78	78
甲苯	65,91,92	92
乙苯	77,91,106	91
对二甲苯	65,91,106	91
间二甲苯	65,91,106	91
邻二甲苯	65,91,106	91
苯乙烯	78,103,104	106

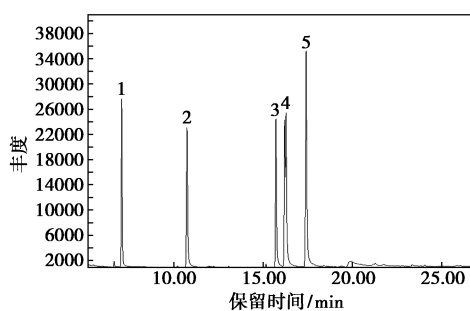
#### 1.2.4 液相色谱条件

ZORBAX C18色谱柱,规格为 $250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ ;365 nm检测波长;柱温保持 $40^{\circ}\text{C}$ ;注入体积:20  $\mu\text{L}$ ;流速 $1.5\text{ mL}/\text{min}$ ;洗脱模式梯度洗脱;洗脱程序见表2。

表2 洗脱程序

时间/min	30%四氢呋喃/%	乙腈/%
0	75	25
12	50	50
13	50	50
13.1	75	25

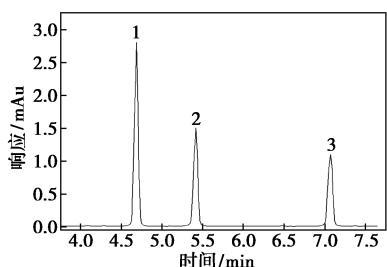
上述条件下,测定浓度为 $10\text{ ng}/\text{管}$ 的苯系物的色谱图(TIC)如图1。



1—苯;2—甲苯;3—乙苯;4—对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯;5—苯乙烯

图 1 苯系物的总离子色谱图(TIC)

上述条件下,测定浓度为 0.01 mg/L 的甲醛、乙醛、丙烯醛色谱图如图 2。



1—甲醛;2—乙醛;3—丙烯醛

图 2 醛类物质色谱图

### 1.3 线性回归方程、相关系数、方法检出限、精密度及回收率

将 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 7 种苯系物的混标稀释成浓度为 100、50、10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的储备液,  $-18^\circ\text{C}$  下保存,有效期 1 个月。分别吸取一定量上述储备液注入热解析管加标装置,在惰性气体的吹扫下将样品完全气化吸附于 Tenax TA 解析管中,制成 10、50、100、500、1 000 ng 的苯系物标准曲线。回归方程和相关系数如表 3。

表 3 苯系物线性回归方程和相关系数( $R^2$ )

目标物	线性回归方程	相关系数( $R^2$ )
苯	$y = 4768.7x + 39444$	0.9998
甲苯	$y = 4989.2x + 28155$	0.9995
乙苯	$y = 5674.1x + 11342$	0.9994
对二甲苯、间二甲苯	$y = 4371.0x + 33342$	0.9994
邻二甲苯	$y = 4539.8x + 21946$	0.9991
苯乙烯	$y = 3614.8x + 19640$	0.9996

注: $y$  为峰面积; $x$  为含量,ng。

将 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 3 组分甲醛、乙醛、丙烯醛-

DNPH 物质使用乙腈配制成浓度 0.010、0.020、0.050、0.10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液,置于  $-18^\circ\text{C}$  下冰箱内保存,有效期 1 个月。回归方程和相关系数如表 4。

表 4 醛类物质线性回归方程和相关系数( $R^2$ )

目标物	线性回归方程	相关系数( $R^2$ )
甲醛	$y = 450.3037x - 1.7334$	0.99941
乙醛	$y = 280.3989x - 0.8485$	0.99984
丙烯醛	$y = 352.4010x - 1.0084$	0.99978

注: $y$  为峰面积; $x$  为含量, $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

取一定量苯系物混标、甲醛、乙醛、丙烯醛标准品做样品加标,使最终 Tenax 采样管中苯系物各组分吸附量为 0.01  $\mu\text{g}/\text{管}$ ,DNPH 管中甲醛、乙醛、丙烯醛各组分吸附量 0.05  $\mu\text{g}/\text{管}$ ,测定 10 次,计算标准偏差  $s$ ,分别以方法检出限( $\text{MDL}$ ) =  $3s$ ,定量下限( $\text{RQL}$ ) =  $10s$  计算出检出限和方法定量下限如表 5。

表 5 苯系物和醛类物方法检出限和定量下限

目标物	MDL	RQL
苯	0.0017	0.0058
甲苯	0.0021	0.0070
乙苯	0.0016	0.0054
对、间二甲苯	0.0038	0.0126
邻二甲苯	0.0014	0.0047
苯乙烯	0.0017	0.0057
甲醛	0.0087	0.0289
乙醛	0.0113	0.0376
丙烯醛	0.0071	0.0236

由此得出,苯、甲苯、乙苯、苯乙烯、二甲苯检测限 MDL 0.005  $\mu\text{g}/\text{管}$ ,定量下限 RQL 0.02  $\mu\text{g}/\text{管}$ 。甲醛、乙醛、丙烯醛检测限 MDL 0.02  $\mu\text{g}/\text{管}$ ,定量下限 RQL 0.05  $\mu\text{g}/\text{管}$ 。

分别在样品中加入一定量苯系物混标、甲醛、乙醛、丙烯醛标准溶液,使最终 Tenax 采样管中苯系物各组分吸附量为 0.01、0.1、1  $\mu\text{g}/\text{管}$ ,DNPH 管中甲醛、乙醛、丙烯醛各组分吸附量 0.05、0.5、5  $\mu\text{g}/\text{管}$ ,进行加标回收率的测定,每一添加浓度重复 7 次,结果如表 6 所示。

表6 目标物的回收率和精密度( $n=7$ )

目标物	加标量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{管}^{-1})$	加标回收率/%	RSD( $n=7$ )/%
苯	0.01	107.0	3.3
	0.10	106.6	2.6
	1.00	96.3	2.1
甲苯	0.01	94.0	4.1
	0.10	99.8	3.2
	1.00	98.7	2.9
乙苯	0.01	107.1	2.9
	0.10	94.6	2.7
	1.00	99.8	2.1
对间二甲苯	0.02	90.2	3.2
	0.20	101.4	2.7
	2.00	99.9	2.3
苯乙烯	0.01	94.0	2.8
	0.10	100.9	2.2
	1.00	92.6	2.3
邻二甲苯	0.01	105.0	3.1
	0.10	93.8	2.7
	1.00	94.3	2.4
甲醛	0.05	93.8	2.6
	0.50	99.6	2.2
	5.00	95.5	2.4
乙醛	0.05	96.4	4.2
	0.50	101.2	3.7
	5.00	105.3	2.8
丙烯醛	0.05	98.8	3.2
	0.50	100.2	2.9
	5.00	96.2	2.7

#### 1.4 样品测定分析

测定从市场购得同期生产不同品牌不同价位的儿童安全座椅。按本文中条件测定售价约5 000元的样品A和售价约1 000元的样品B 2款产品中特定挥发性有机物的含量。结果见表7。除苯未检出外,其余几种苯系物和醛类物质均检出,且含量较高,其中甲苯含量最高,丙烯醛的含量次之。检测结果同时显示不同售价的儿童安全座椅有害挥发性有机物的含量相当,表明目前儿童安全座椅品牌商和生产商对产品中有害挥发性有机物并未进行严格管控。

表7 儿童安全座椅特定挥发性有机物含量  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

样品号	检测项目	检测结果
A	苯	<0.01
	甲苯	295.04
	乙苯	9.82
	二甲苯(对、间二甲苯,邻二甲苯)	54.45
	苯乙烯	19.17
	甲醛	40.17
	乙醛	59.31
B	丙烯醛	67.58
	苯	<0.01
	甲苯	286.19
	乙苯	10.61
	二甲苯(对、间二甲苯,邻二甲苯)	58.44
	苯乙烯	20.94
	甲醛	42.18
	乙醛	52.12
	丙烯醛	60.15

## 2 结论

确定了样品在65℃,加热2 h条件下袋子法收集目标物,热脱附-气相色谱质谱联用和高效液相色谱法测定儿童安全座椅中苯系物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯)和醛类物质(甲醛、乙醛、丙烯醛)的方法。19 min内完成仪器分析。

苯系物方法检测限0.005  $\mu\text{g}/\text{管}$ ,醛类物质方法检测限0.02  $\mu\text{g}/\text{管}$ 。经实际样品测试验证,显示该方法快速、准确,可广泛用于儿童汽车安全座椅特定挥发性有机物的日常检测和管控。

### 参考文献

- [1] WHO.Global status report on road safety 2018[R].Geneva:World Health Organization,2018.
- [2] GB 27887—2011.机动车儿童成员用约束系统[S].
- [3] GB/T 27630—2011.乘用车内空气质量评价指南[S].
- [4] 黄德寅,张倩,刘茂.苯作业职业暴露评估与致癌风险模拟[J].中国工业医学杂志,2011,24(3):163-167.
- [5] Herrador A E, Lucena R, Cardenas S, et al. Ionic liquid-based single-drop microextraction/gas chromatographic/mass spectrometric determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers in waters[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1201(1): 106-111.
- [6] Wei Chenxi, Chen Mouying, You Huihui, et al. Formaldehyde and co-exposure with benzene induce compensation of bone marrow and hematopoietic stem/progenitor cells in BALB/c mice during post-exposure period[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2017, 324: 36-44.
- [7] 邹学敏,张英彪,朱乐玫,等.苯与甲醛联合染毒对小鼠睾丸及精子的损伤作用[J].中华全科医学,2016,14(6):925-927,972.■