

贾祺, 关红艳, 郭中宝, 等. 美缝剂 TVOC 释放量与释放规律的测试与分析[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 665-668.

JIA Qi, GUAN Hongyan, GUO Zhongbao, et al. Measurement and analysis of TVOC emission and rules in reaction resin grout[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(2): 665-668.

美缝剂 TVOC 释放量与释放规律的测试与分析*

贾祺^{1**} 关红艳¹ 郭中宝¹ 郭子健¹ 田菲菲²

(1. 中国建材检验认证集团股份有限公司, 北京, 100024; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京, 100020)

摘要 提出了环境舱法测试美缝剂总挥发性有机化合物(TVOC)释放量的方法, 对市场常见的美缝剂产品的 TVOC 进行了测试, 并研究了美缝剂的 TVOC 释放规律和主要污染物. 同时对美缝剂的甲醛释放量进行了测试. 通过对 16 种环氧树脂美缝剂产品的数据分析显示, 美缝剂产品的甲醛释放量风险较低; 75% 的产品在第 7 天的 TVOC 释放量可达到 $500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下. 但个别产品在 28 d 时仍有明显的 VOC 释放, 显示其具有长期缓慢释放的特点. 美缝剂释放的主要污染物为苯甲醛与苯甲醇, 个别产品检出有甲苯和邻苯二甲酸酯类物质.
关键词 美缝剂, 有害物质, 环氧树脂, 释放规律, 环境测试舱.

Measurement and analysis of TVOC emission and rules in reaction resin grout

JIA Qi^{1**} GUAN Hongyan¹ GUO Zhongbao¹ GUO Zijian¹ TIAN Feifei²

(1. China Building Materials Test & Certification Group, Beijing, 100024, China;
2. Shimadzu Global COE for Application & Technical Development, Beijing, 100020, China)

Abstract: This study proposes a method to evaluate the TVOC emission of reaction resin grout by the environmental chamber. Then TVOC emission performance and main pollutants of the common products in the market was analyzed. The formaldehyde emission was measured at the same time. The data analysis of 16 kinds of reaction resin grout showed that the formaldehyde emission of the products has little risk. The TVOC emission of 75% products can reach below $500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ after the 7th day. However, some products still emit VOC obviously on the 28th day, which showed that they had the characteristics of long and slow release. The main pollutants released were benzaldehyde and benzyl alcohol; and toluene and phthalate esters were detected in some products.

Keywords: reaction resin grout, harmful substances, epoxy resin, emission rule, environmental test chamber.

室内装饰装修所用的各类材料都可能导致室内空气中甲醛和总挥发性有机化合物(TVOC)的超标, 对居住者的健康带来一些潜在的危害. 为了预防瓷砖热胀冷缩, 一般在铺贴时会进行留缝处理. 而瓷砖缝隙的填充, 则由水泥、彩色填缝剂等产品逐渐演变为反应型树脂填缝剂(以下简称“美缝剂”). 美缝剂主要是以环氧树脂、聚氨酯等聚合物为基料, 添加各种颜填料和助剂组成膏体的嵌缝材料, 可以起到装饰、防水、防霉等作用.

美缝剂作为近几年来新出现和应用的装饰装修材料, 并没有相关的产品标准和检测方法对它的甲醛和 TVOC 等有害物质释放量进行限量和规定. 而相关生产厂家也只能参照执行《GB 18583—2008 室内装饰装修材料-胶粘剂中有害物质限量》《GB 30982—2014 建筑胶粘剂有害物质限量》等胶粘剂标准对美缝剂产品的有害物质含量进行限制^[1-2]. 因此, 有些美缝剂产品虽然能满足胶粘剂标准中对 VOC 的限量要求, 但忽视了其 TVOC 释放量的测试^[3]. 甚至有些企业为降低生产成本, 会使用有毒有害的溶剂作为原材料, 可能对消费者的身体健康造成伤害.

本文建立了测试美缝剂产品甲醛和 TVOC 释放量的方法, 并对市场上常见的数十款双组分环氧树脂美缝剂的甲醛和 TVOC 释放量、释放规律以及主要污染物进行了分析, 从而为消费者的选择和使用提供建议和指导, 也为制订美缝剂相关产品标准和技术研究提供数据支撑.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 材料和仪器

甲醇中 9 种 VOC 混合标准溶液(苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、乙苯、乙酸正丁酯、正十一烷,

* 国家重点研发计划项目(2016YFC0700600)和北京市科技新星计划(Z181100006218033)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFC0700600) and Beijing Nova Program (Z181100006218033).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 010-51167910, E-mail: jiaqi@etc.ac.cn

1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 环境保护部标准样品研究所. 甲醇(色谱纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

气相色谱质谱联用仪(GC/MS-QP2020): 日本岛津公司; 热解吸仪(CDS7550S): 美国 CDS Analytical 公司; 吸附管(Tenax TA 60-80 mesh, 填料 200 mg): 美国 Camsco 公司; 环境舱(OD-V-60-4): 东莞昇微机电设备有限公司; 恒流大气采样器(HL-2): 北京市劳动保护科学研究所.

1.2 实验方法

制备好的美缝剂样品在温度(23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度(50 ± 5)% 条件下养护 24 h 后, 放入环境测试舱内并迅速关闭舱门. 以关闭舱门的时间为 0 时刻计, 在一定时间后采集舱内污染物浓度. TVOC 使用 Tenax TA 吸附管进行采集, 利用热解吸-气相色谱质谱联用仪分析. 以保留时间定性, 目标化合物的含量根据标准工作曲线定量, 非标准溶液中的目标化合物以甲苯来定量计算. 按照 GB/T 18204.2-2014 中 7.2 酚试剂法测试甲醛浓度^[4].

(1) 气相色谱条件: 色谱柱: DB-5 色谱柱($60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$), 升温程序: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min), 以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min; 进样口温度: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$; 分流比 30.0; 载气: He.

(2) 质谱条件: EI 源, 电离能量 70 eV, 离子源温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$; 接口温度: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$; 采集方式: SCAN, 40—350 m/z.

(3) 热解吸条件: 解吸温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; 解吸时间: 5 min; 冷阱高温: $320\text{ }^{\circ}\text{C}$; 冷阱低温: $35\text{ }^{\circ}\text{C}$; 冷阱吸附剂: Tanax-TA; 传输线温度: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(4) 环境测试舱条件: 温度: (23 ± 1) $^{\circ}\text{C}$; 相对湿度: $50\%\pm 5\%$; 空气交换率: (0.5 ± 0.01) $\text{次}\cdot\text{h}^{-1}$; 空气流速: ($0.1\text{—}0.3$) $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; 环境舱容积: 60 L.

1.3 标准曲线的建立

用甲醇将 VOC 混合标准溶液稀释至 1000、500、200、50、10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. 在流量为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气通过吸附管的条件下, 分别抽取 1 μL 各浓度梯度的标准物质溶液注入 Tanax TA 吸附管中. 保持 3 min 后, 取下吸附管进行热解吸测试. 以标准溶液中各目标组分的峰面积进行定量, 以目标组分的含量为横坐标, 峰面积为纵坐标, 分别绘制标准曲线.

1.4 样品测试承载率计算

美缝剂产品在环境测试舱中的承载率根据涂布样品的暴露面积来确定, 以最大施工长度和施工房间体积的比值作为承载率. 在环境测试舱尺寸固定为 60 L 的条件下, 模具凹槽的宽度为 5 mm, 深度为 5 mm, 底部由经验证无甲醛和 VOC 释放的铝箔胶带密封, 只暴露上表面. 我国一般的居民住宅中, 卫生间往往会选用小面积的瓷砖进行铺设, 并在地面和墙面四周施工其相对于其它房间, 使用更多的美缝剂, 因此, 本文以卫生间的用量为准计算美缝剂产品的极限承载率. 根据实际调研结果, 计算了在表 1 所示两种房间尺寸下美缝剂产品的实际承载率.

表 1 模拟计算美缝剂承载率
Table 1 Simulated calculation of load factor

	房间尺寸 Room size/ (m×m×m)	房间体积 Room volume/ m^3	瓷砖尺寸 Tile size/(m×m)	施工长度 Construction length/m	承载率 Load factor/ ($\text{m}\cdot\text{m}^{-3}$)	制样长度 Preparation length/cm
1	3×3×2.5	22.5	0.3×0.3	280	12.4	75
2	2.1×2.1×2.5	11.0	0.3×0.3	167	15.2	91

根据计算结果, 本文在实验过程中将所有美缝剂样品统一制成总长度为 1000 mm 尺寸的样块, 通过 60 L 环境测试舱进行甲醛和 TVOC 释放规律研究.

1.6 样品制备

美缝剂样品在室温(23 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 下放置 24 h 后, 在通风情况良好的环境下进行制备, 以免样品被污染. 样品在如图 1 所示模具的凹槽内填充制备, 基材为聚四氟乙烯. 模具剖面深度为 5 mm, 宽度为 5 mm, 总长度为 1000 mm. 舍弃美缝剂样品初始挤出长度约为 100 mm 的混合试样. 然后将样品填满模具所有剖面, 剖面底部使用铝箔胶带密封. 刮去模具表面溢出的多余样品, 并保证样品的暴露面平整.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 TVOC 释放规律测试

选择 4 款不同厂家生产的环氧树脂美缝剂, 按照上文所述的测试条件, 制备好的样块经养护 24 h 后放入环境测试舱内, 测试其养护后 0—84 h 的 TVOC 释放量, 研究平衡时间对

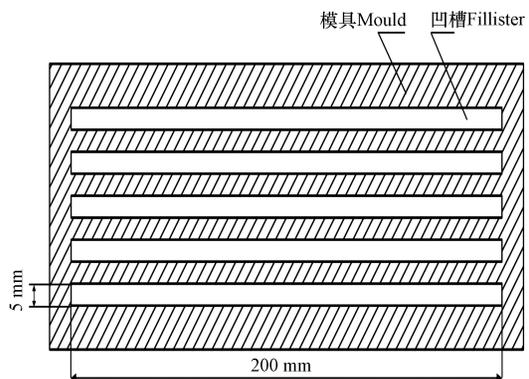


图 1 模具示意图

Fig. 1 Schematic diagram of mold

TVOC 释放量的影响. 在入舱后的前 10 h, 美缝剂的 TVOC 释放量会逐渐增加并达到峰值. 这是由于美缝剂在环境舱内的释放尚未达到平衡, 随着平衡时间时间的增加, 其 TVOC 释放量达到峰值后会逐渐衰减. 在舱内平衡 24 h 以后, 美缝剂 TVOC 释放量的变化逐渐趋于平稳, 呈缓慢下降的趋势. 不同样品 24 h 时的数据存在明显差异, 表明试验可以选择美缝剂在环境测试舱内的平衡时间为 24 h.

2.2 精密度试验

按照文中规定的试验方法对 3 种美缝剂产品 24 h 的 TVOC 释放量分别进行 6 次平行测定, 并计算测定值的相对标准偏差 (RSD). 测试得到, 3 种美缝剂产品的总挥发性有机化合物释放量的 RSD 分别为: 3.13%、7.09%、3.44% (表 2). TVOC 释放量较小的产品 RSD 值较高, 这是由于 TVOC 采样和分析方法在测试低浓度样品时不确定度较大.

表 2 TVOC 释放量测试的精密度

Table 2 Precision of TVOC emission measurement

样品 Sample	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD/%
							Average value/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	
a	2209	2254	2211	2109	2178	2314	2213	3.13
b	232	241	207	253	218	234	231	7.09
c	920	901	944	879	957	886	914	3.44

2.3 24 h 的 TVOC 和甲醛释放量

选取 16 个市场上常见的双组分环氧树脂美缝剂产品进行测试. 制备好的样板经过养护 24 h 后放入环境测试舱内, 在第 24 小时采集舱内的 TVOC 浓度, 同时对舱内的甲醛浓度进行测试. 所有样品的甲醛释放量均低于 $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 低于 $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的样品有 14 个, 表明美缝剂产品基本没有甲醛释放的风险. 大部分美缝剂产品的 TVOC 释放量低于 $500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中有 9 个样品低于 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 不同的样品表现出较为明显区分性.

2.4 长时间释放规律测试

为考察美缝剂产品在施工后长时间的 TVOC 释放特性, 选择其中 8 款产品进行了 1、2、3、7、14、28 d 时的 TVOC 释放量测试, 测试结果见表 3. 表 3 表明在长时间的释放过程中美缝剂的 TVOC 释放量呈缓慢降低的趋势. 当释放达到第 7 天时, 绝大多数的产品 (75%) TVOC 释放量可降低到 $500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下 (低于 GB 50325—2020 中对于 II 类民用建筑竣工验收时室内环境 TVOC 浓度的限量值); 当释放达到第 28 天时, 部分产品仍有一定的 VOC 释放. 这是由于美缝剂涂布于模具的凹槽内, 美缝剂表面的环氧树脂会先固化, 先固化的部分会阻碍底层溶剂的挥发. 美缝剂的 TVOC 具有持续性释放的特点, 会在较长的一段时间内影响室内空气的质量, 释放量较高的产品将会对居住者的健康产生长期的影响.

表 3 不同时段美缝剂 TVOC 释放量 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 3 TVOC Emission of reaction resin grout at different times ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

时间 Time	1	2	3	4	5	6	7	8
1 d	38	2209	232	920	887	85	103	116
2 d	32	2092	197	733	805	81	94	107
3 d	29	2130	207	553	694	73	97	118
7 d	28	1775	203	422	507	68	91	71
14 d	24	1315	182	349	381	62	90	48
28 d	16	769	146	268	372	55	87	47

2.5 主要污染物分析

通过对美缝剂释放的化合物进行质谱分析, 并与 NIST 数据库进行匹配发现, 其 87.5% 样品中 TVOC 主要由苯甲醇、苯甲醛等化合物构成, 部分产品还含有碳酸丙烯酯和乙二醇苯醚等物质, 个别产品中会有少量的甲苯和邻苯二甲酸类物质出现 (表 4). 其中, 苯甲醇是一种常用于环氧树脂的溶剂, 也起到防腐的作用, 但过量苯甲醇的存在会延长产品的固化时间, 增加产品 TVOC 的释放量与释放时间. 苯甲醛一般来自于苯甲醇的氧化, 也可能来自苯甲醇原料的副产物, 同时由于其沸点较高, 挥发性低, 是导致美缝剂长期缓慢释放 TVOC 的原因. 甲苯可能来自于纯度较低的苯甲醇原料. 邻苯二甲酸类物质一般被用作增塑剂使用, 会引发肝组织癌变, 扰乱内分泌系统, 具有一定的生殖毒性^[5]. 碳酸丙烯酯和乙二醇苯醚均为环氧树脂产品中常见的物质, 主要用作增塑剂、稀释剂或防腐抗菌剂.

表 4 主要污染物的检出率和来源

Table 4 Main pollutants detection rates and sources

物质种类 Substance type	CAS 号	检出率 Detection rate/%	来源 Source
1 苯甲醇	100-51-6	87.5	树脂溶剂
2 苯甲醛	100-52-7	87.5	树脂溶剂
3 碳酸丙烯酯	108-32-7	31.3	油性溶剂、增塑剂、颜料分散剂
4 乙二醇苯醚	122-99-6	12.5	稀释剂、防腐抗菌剂
5 甲苯	108-88-3	18.8	劣质溶剂的杂质
6 邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	18.8	增塑剂

3 结论 (Conclusion)

对比分析 16 种美缝剂产品的污染物释放量结果显示,大部分美缝剂产品的甲醛释放量基本低于 $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 释放风险较低;大部分美缝剂产品 24 h 的 TVOC 释放量低于 $500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 部分产品初始时的 TVOC 释放量较高,但在 7 d 后基本降低至 $500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下. 而个别美缝剂产品的 TVOC 在 28 d 后仍具有较高的释放量,显示具有长期缓慢释放的特点. 对比分析美缝剂产品释放的主要污染物结果显示,87.5% 的产品主要污染物为苯甲醛与苯甲醇,个别产品检出有甲苯和邻苯二甲酸酯类物质. TVOC 主要污染物种类与美缝剂的配方、固化条件等因素有关,因此相关厂家应注意调整自身产品的生产工艺,提高产品本身的环保水平.

参考文献 (References)

- [1] 全国胶粘剂标准化技术委员会. GB 18583—2008 室内装饰装修材料胶粘剂中有害物质限量[S]. 北京: 中国标准出版社,2008.
National adhesive Standardization Technical Committee. GB 18583—2008 Limit of harmful substances in adhesive for interior decoration materials[S]. Beijing: China Standard Press,2008 (in Chinese).
- [2] 全国胶粘剂标准化技术委员会. GB 30982—2014 建筑胶粘剂有害物质限量[S]. 北京: 中国标准出版社,2014.
National adhesive Standardization Technical Committee. GB 30982—2014 Limits of hazardous Substances in construction adhesives[S]. Beijing: China Standard Press,2014 (in Chinese).
- [3] 吴东亮, 徐芸莉, 冯晓雷, 等. 美缝剂中有害物质风险研究[J]. 粘接, 2018(11):50-52.
WU D L, XU Y L, FENG X L, et al. Study on risk of Harmful substances in beautiful sealant[J]. Adhesion, 2018(11):50-52 (in Chinese).
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB/T 18204. 2—2014 公共场所卫生检验方法 第 2 部分:化学污染物[S]. 北京: 中国标准出版社,2014.
National Health and Family Planning Commission of PRC. GB/T 18204. 2—2014 Examination methods for public places-Part 2: Chemical pollutants[S]. Beijing: China Standard Press,2014 (in Chinese).
- [5] 乔雅琦, 黄立辉. 住宅室内降尘中邻苯二甲酸酯的污染特征及传输途径[J]. 环境化学, 2020, 39(6):1523-1529.
QIAO Y Q, HUANG L H. Characterization of phthalates in residential house dust and their transfer routes[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(6):1523-1529 (in Chinese).