

车内空气质量 (VIAQ) 相关标准方法 开发及如何遵循此类标准

摘要

本应用简报介绍了限制汽车车厢内空气中允许存在的挥发性和半挥发性有机化合物 (VOC 和 SVOC) 含量的法规, 并描述了此类物质全球适用的统一采样和测量标准方法的发展历程。此外, 还简要介绍了该领域用于采样和分析的关键技术。

对 VIAQ 的担忧

自 20 世纪 70 年代后期, 车内空气质量 (VIAQ) 成为人们关注的主题, 当时人们对室内环境 VOC 和 SVOC 的担忧逐渐延伸到车内环境。

汽车装饰材料 (包括塑料、聚氨酯、泡沫、木材、地毯、纺织品和粘合剂) 中 VOC 和 SVOC 的释放是导致 VIAQ 变差的主要因素¹, 这些材料对健康产生的不良影响是此领域法规的主要驱动因素。而在中国, 担忧的主要问题是消费者不喜欢汽车车厢内的异味, 这已经成为中国消费者抱怨最多的质量问题²。

VIAQ 相关法规

出于对 VIAQ 的担忧，目前已开发了自愿性指南来控制车内允许的 VOC 可接受浓度。但是，大多数制造商现在都转而遵循强制性中国法规 GB/T 27630³。GB/T 27630 与日本⁴ 和韩国⁵ 不太严格的同类指南同样为政府主导，而欧盟和美国的限制浓度则主要由制造商或行业/监管机构制定。

作为典型的 VIAQ 法规，GB/T 27630 要求测定多种 VOC 的浓度，在本例中，我们列出了 8 种 VOC (表 1)。以前，法规还规定需要报告总 VOC (TVOC) 浓度，并定义了严格的排名系统，但现在已根据建议删除了这两项要求。

无论制造国家/地区在何处，证明符合汽车车厢 VOC 浓度指定限值（无论自愿性还是强制性）的责任都在于汽车制造商。而一般情况下，未能满足上述要求的情况会通过制造链先后传递给部件制造商和原料供应商。这意味着制造链各个阶段的供应商都需要能够对其产品和材料进行测试，以鉴定造成化学释放量高的组分，促进低释放替代产品的开发。

VIAQ 相关标准方法的开发

多年来，已经开发了数百种制造商特定的方法，用于车内 VOC 和 SVOC 的采样和分析。这种方法的不断涌现已对制造商造成了巨大不便，监管机构也因无法对不同方案得到的结果进行有意义的对比而遭遇难题。

为简化行业工作，国际标准化组织 (ISO) 始终致力于通过技术委员会 ISO/TC 146/SC 6 (室内空气) 开发统一的方法。因此发布了车内及其所用材料中 VOC 和 SVOC 采样和分析的六项标准，目前还有三种方法正在开发中⁶。表 2 总结了与 VOC/SVOC 分析相关的上述方法。

表 1. 中国法规 GB/T 27630 中指定的 VOC 限制浓度。2017 版的更改还包括对采样条件和报告细节的更改

化合物	限制浓度 (mg/m ³)		
	2016 年 1 月以前	2016 年 1 月	2017 年以后
苯	≤ 0.11	≤ 0.06	≤ 0.05
甲苯	≤ 1.10	≤ 1.00	≤ 1.00
二甲苯	≤ 1.50	≤ 1.00	≤ 1.00
乙苯	≤ 1.50	≤ 1.00	≤ 1.00
苯乙烯	≤ 0.26	≤ 0.26	≤ 0.26
甲醛	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.10
乙醛	≤ 0.05	≤ 0.20	≤ 0.20
丙烯醛	≤ 0.05	≤ 0.5	≤ 0.5
TVOC	≤ 8	≤ 6	已删除
等级	A-E	A-C	已删除

表 2. VIAQ 相关的 VOC 和 SVOC 采样标准 ISO 方法

样品	分析物范围 ^a	采样方法	方法	发布日期
车内空气	VOC	环绕箱	ISO 12219-1	2012
汽车内饰	VOC	小型采样袋	ISO 12219-2	2012
汽车内饰	VOC	微型室	ISO 12219-3	2012
汽车内饰	VOC	小型室	ISO 12219-4	2013
汽车内饰	VOC	静态室	ISO 12219-5	2014
汽车内饰	SVOCs	小型室	ISO 12219-6	2017
汽车内饰	VOC	大型采样袋	ISO/AWI 12219-9	正在开发中

^a 在 ISO 12219 范围内，VOC 定义为沸点高于正己烷 ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ，沸点 68 °C)，但低于正十六烷 ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ ，沸点 287 °C) 的有机物；SVOC 是沸点高于正十六烷的有机物

但在 2012 年首个 ISO 12219 方法发布前不久，由于强制性中国法规 GB/T 27630 的出台，全球统一方法的道路开始变得曲折³。

该法规引用了标准方法 HJ/T 4007（此为自愿性标准），并指出需要对中国进口的所有车辆进行 VIAQ 测试。许多人认为这是一个相当大的贸易壁垒，不仅因为最初

的严格限制浓度，而且还需要通过物流将原型车运输到中国的少数几个认证实验室进行测试。目前正在讨论该法规是否允许自行认证，或者中国以外的认证实验室能否运行该方法。

另一个难点在于，虽然 HJ/T 400 与 ISO 12219-1 大致相似：即在大型环境室内对车厢空气进行抽气采样，但采样条件

的差异意味着两种方法的结果无法相互关联（表 3）。广泛使用的日本和韩国方法也出现了类似的情况。尽管这一问题未得到直接解决，但制造商的处境在 2017 年有所缓和，由于美国和欧盟与中国监管机构进行了谈判，GB/T 27630 中的限制浓度发生了更改（表 1）。

表 3. 评估车内 VOC 和 SVOC 浓度的两种关键采样方法（ISO 12219 和 HJ/T 400）之间的差异总结，以及即将出台的联合国方法规定的条件。以 (a) 和 (b) 为前缀的条件指同时采集的单独样品

采样模式	条件	ISO 12219-1	HJ/T 400 (被 GB/T 27630 引用)	即将出台的联合国方法
室温	预平衡时间	1 小时	24 小时	> 30 分钟
	吸收时间	≥ 8 小时	16 小时	16 ± 1 小时
	采样时间	30 分钟	30 分钟	1) 30 分钟 (24 小时预平衡后)； 2) 30 分钟 (在车内吸收 16 小时后)
	采样温度	23 °C	25 ± 1 °C	23.0–25.0 °C，尽可能接近 25.0 °C
	车门	打开预平衡 关闭吸收	打开预平衡 关闭吸收	关闭 (24 小时 30 分钟)，打开 (> 30 分钟)，然后关闭。 在测量前储存 (检测机构附近) 一天的吸收时间。 吸收温度尽可能接近室温，温度在 20–30 °C 之间。
	样品管	(a) 吸附管 (Tenax TA)； (b) DNPH 小柱	(a) 吸附管 (b) DNPH 小柱	1) 吸附管 (Tenax TA)； 2) 吸附管 (Tenax TA) 和 DNPH 小柱
	样品量	(a) ≤ 3 L；(b) ≤ 30 L	(a) 3–6 L；(b) 3–15 L	3–6 L (吸附管)；12–30 L (DNPH 小柱)
停放	吸收时间	4 小时 30 分钟	不需要	4 小时
	采样时间	30 分钟		30 分钟
	采样温度	23 °C；然后关闭车门，散热器开启 4 小时，将温度升至 65 °C 左右		25 °C
	车门	关闭		关闭
	样品管	吸附管 (Tenax TA)		DNPH 小柱
	样品量	(a) ≤ 3 L；(b) ≤ 30 L		2–30 L
	采样时间	30 分钟		30 分钟
采样温度	A/C 打开，23 °C		25 °C	
驾驶	车门	打开	不需要	打开
	样品管	(a) 吸附管 (Tenax TA)； (b) DNPH 小柱 (b) DNPH 小柱		(a) 吸附管 (Tenax TA)；
	样品量	(a) ≤ 3 L；(b) ≤ 30 L		(a) 3–6 L；(b) 12–30 L

为了解决 ISO 12219-1 和 HJ/T 400 之间的差异，该问题已移交至联合国，因为中国没有代表 ISO (TC 146/SC 6) 的相关机构。这一过程始于 2013 年 6 月，当时韩国提议制定新的 VIAQ 全球技术法规 (GTR)，该法规将就测试方法达成共识。因此，成立了一个 VIAQ 的非正式工作组，该工作组于 2017 年 7 月向联合国世界车辆法规协调论坛推荐了新的测试程序⁸。

在该论坛中开发新方法具有额外的优势，可使采样和分析条件比 ISO 标准中通常采用的条件更详细。此方法受到制造商的普遍青睐，因为高度规范的方法提高了不同实验室所测结果之间的重现性，从而能够进行更可靠的对比。对 ISO 标准的全球认可使新的联合国法规一经采用，即被合并回 ISO 12219-1。

采用标准方法的采样装置

用于评估 VIAQ 或分析组成部件 VOC 和 SVOC 释放的各种标准方法均使用热脱附 (TD) 将蒸气浓缩至可由气相色谱 (GC) 检测的浓度，并用质谱检测 (MS) 或火焰离子化检测 (FID) 器进行检测⁹。

在所有上述情况下，均将蒸气从采样装置收集到装有吸附剂的样品管上 (图 1)。然后将样品管置于热脱附仪中，并将化合物转移到窄聚焦冷阱上。在反向流动的载气中快速加热该聚焦冷阱，将 VOC 和 SVOC 以窄带形式转移到气相色谱仪中，从而确保了尖锐的峰形和高灵敏度。TD 有很多优势，在 Markes International 的应用简报 012 中有详细介绍。

MARKES
International



图 1. 3/2" × 1/4" 装有吸附剂的 TD 管 (此处显示为黄铜储存帽) 可用于各种应用，包括汽车空气和汽车内饰材料释放的采样

这些基于 TD-GC 的方法可直接应用于 VIA 相关工作的五种重要采样方法。表 4 中简单介绍了上述方法。

值得指出的是，上述采样方法的一些注意事项：

- 环绕箱和小型室通常用于产品认证，由于能够测试组件，因此通常被视为材料释放测试的金标准。然而，这种测试通常耗时较长，而且箱室成本较高。箱室的尺寸也可导致显著的壁效应，其中 VOC 将粘附在箱室侧面

- 袋式采样在亚洲非常普遍，虽然比小室认证方法更快，但它也受壁效应的影响。所用的清洁步骤以及由袋材料自身释放的化学物质也让人担忧

Markes 的微型室/热萃取仪等微型室可通过以下方式帮助解决上述问题：

- 处理的分析物范围比袋式采样更广泛
- 尺寸足够小，减少壁效应
- 可快速采样
- 提高实验室研究的重现性

此外，由于使用相同的萃取技术，微型室的释放数据可以与环绕箱和小型室的释放数据相关联，从而可以预测长期认证测试的结果 (参见应用简报 069)。因此，微型室现认为是释放筛查和质量控制的理想方法 — 参见应用简报 073 (Fraunhofer Wilhelm-Klauditz 研究所的同行评审研究) 和应用简报 093 (按照 ISO 12219-3 进行的汽车内饰分析)。

直接脱附虽然快速且对小分子、均匀样品筛查有用，但尚未转化为统一的 ISO 方法。但是，相关标准方法 (VDA 278) 仍然很常用，按照这种方法进行直接脱附的详细信息可见应用简报 059。

表 4. 采样方法用于监测 VIAQ 以及汽车组件和材料的相关释放。所有气相色谱分析按照 ISO 16000-6¹¹ 执行，方法规定将 MS 或 FID 作为检测器

用途	采样方法	分析过程说明	方法
总体 VIAQ	环绕箱	<ul style="list-style-type: none"> 从封闭整车的车厢进行空气采样 采样到装有吸附剂的 TD 管上 将管脱附，将蒸气收集在聚焦冷阱上 将冷阱脱附，将蒸气进样至气相色谱仪 	<ul style="list-style-type: none"> ISO 12219-1 中国: HJ/T 400 日本: JASO Z125 韩国: 第 33-3 条
装配部件释放	小型室 	<ul style="list-style-type: none"> (通常) 从 1 m³ 室中进行空气采样 采样到装有吸附剂的 TD 管上 将管脱附，将蒸气收集在聚焦冷阱上 将冷阱脱附，将蒸气进样至气相色谱仪 	<ul style="list-style-type: none"> ISO 16000 9 ISO 12219-4 ISO 12219-6 VDA 276 JIS A1901 BMW GS 97014-3 (夏季测试) ASTM D5116-97
	采样袋 	<ul style="list-style-type: none"> 从各种尺寸的袋 (10–2000 L) 中进行空气采样 直接从聚焦冷阱中采样 脱附冷阱，将蒸气进样至气相色谱仪 	<ul style="list-style-type: none"> 日本: JASO M902 MS300-55 (现代起亚) NES M0402 (日产) ATSM 0508G (丰田) DWG 0094Z SNA 0000 (本田) ISO 12219-2 (10 L 袋) ISO 12219-9 (2000 L 袋)
组件释放	微型室 	<ul style="list-style-type: none"> 从微型室 (44 或 114 cm³) 中进行空气/气体采样 采样到装有吸附剂的 TD 管上 将管脱附，将蒸气收集在聚焦冷阱上 将冷阱脱附，将蒸气进样至气相色谱仪 	<ul style="list-style-type: none"> TPJLR.52.104 (捷豹路虎) ISO 12219-3 ASTM D7706 GMW17082 (通用汽车)¹⁰
	直接脱附 	<ul style="list-style-type: none"> 将少量样品 (最多 50 mg 左右) 在空 TD 管上加热 将蒸气收集在聚焦冷阱上 将冷阱脱附，将蒸气进样至气相色谱仪 	VDA 278

^a 图片来源: 瑞典 SP 技术研究所。 ^b 图片来源: Equipco

结论

人们对汽车车厢空气中挥发性化学物质潜在健康危害意识的不断提高，以及消费者对无异味汽车内饰的追求动力，已经推动了多种 VOC 和 SVOC 释放评估标准方法的开发。

用于采样和分析车内空气中化学物质的 ISO 12219-1 等方法仍然非常难以操作，希望即将出台的联合国标准将首次就汽车监测这一重要领域达成全球共识。监测装配部件和组件材料释放的情况更加简单，ISO 12219-2 至 -6 现已广泛应用于整个行业。

这种向全面统一发展的举措可使制造商更容易在全球范围内销售其产品并开发客户所需的低释放材料，已使汽车行业受益。这些统一方法中使用的 Markes TD100-xr 仪器 (图 2) 等 TD-GC/MS 技术，是分析所有目标化学品和浓度时达到所需稳定性能的关键。同时，兼容的采样附件系列为制造商处理各种样品类型和尺寸提供了灵活性。



图 2. Markes TD100-xr 100 管式热脱附仪

参考文献

1. Xu, B.; Chen, X.; Xiong, J. Air quality inside motor vehicles' cabins: A review, *Indoor and Built Environment*, **2016**, published online, <http://dx.doi.org/10.1177/1420326X16679217>
2. J.D. Power and Associates, China Initial Quality Study, 2016, www.jdpower.com/press-releases/2016-china-initial-quality-study-iqs. 'Unpleasant odour' was the cause of 16.0 reported problems per 100 new vehicles in the first 90 days after purchase, well above the next most common complaint, 'Excessive road noise', with a rating of 5.9
3. GB/T 27630, Guideline for air quality assessment of passenger car, *Chinese Ministry of Environmental Protection*, **2011**
4. JASO Z125: Road vehicles – Interior – Measurement methods of diffused volatile organic compounds (VOC), *Society of Automotive Engineers of Japan*, **2009**
5. (a) Automobile Management Act Article 33_3: Indoor air quality management for newly produced vehicles, *Korean Ministry of Land, Infrastructure and Transport*, **2012**.
(b) Indoor air quality management guideline for newly produced vehicles (Announcement No. 2007_539), *Korean Ministry of Land, Infrastructure and Transport*, **2007**
6. ISO 12219: Interior air of road vehicles, *International Organization for Standardization*.
Part 1: Whole vehicle test chamber – Specification and method for the determination of volatile organic compounds in cabin interiors, **2012**, www.iso.org/standard/50019.html.
Part 2: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Bag method, **2012**, www.iso.org/standard/54865.html.
Part 3: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Micro-scale chamber method, **2012**, www.iso.org/standard/54866.html.
Part 4: Method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Small chamber method, **2012**, www.iso.org/standard/54866.html.
Part 5: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Static chamber method, **2014**, www.iso.org/standard/56876.html.
Part 6: Method for the determination of the emissions of semi-volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Small chamber method, **2017**, www.iso.org/standard/62640.html.
Part 7: Odour determination in interior air of road vehicles and test chamber air of trim components by olfactory measurements, **2017**, www.iso.org/standard/62641.html.
Part 8: Handling and packaging of materials and components for emissions testing, **2017**, www.iso.org/standard/62641.html.
Part 9: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Large bag method [under development], www.iso.org/standard/68920.html
7. HJ/T 400: Determination of volatile organic compounds and carbonyl compounds in cabins of vehicles, *Chinese Ministry of Environmental Protection*, **2007**
8. 可通过以下地址访问联合国 VIAQ 非正式工作组编制的文档：
<http://wiki.unece.org/pages/viewpage.action?pageId=25266269>
9. 使用 TD-GC 方法的一个例外是需要监测化学反应性甲醛时。在这种情况下，将蒸气收集到装有二硝基苯肼 (DNPH) 的小柱上，然后用高效液相色谱 (HPLC) 分析所得的稳定腙类衍生物。为方便起见，通常还使用此技术监测少量低挥发性醛类
10. 此方法使用非典型程序，本质上是直接脱附方法 VDA 278 的一种形式，但在 μ -CTE 中运行
11. ISO 16000: Indoor air. Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID, International Organization for Standardization, **2011**, www.iso.org/standard/52213.html

商标

Micro-Chamber/Thermal Extractor™ 和 TD100-xr™ 是 Markes International 的商标。

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2018
2018 年 8 月 23 日, 中国出版
5994-0198ZHCN

 **Agilent**
Trusted Answers