

汽车内饰VOC的检测与控制

2015/3/16



- 1 VOC的定义及危害
- 2 主机厂VOC的测试方法
- 3 VOC科学研究的最新进展
- 2 VOC的控制



VOC的定义及危害



主机厂VOC的测试方法



VOC科学研究的最新进展



VOC的控制

VOC的定义及危害

VOC是挥发性有机物的简称，英文全称：Volatile Organic Compounds。

我国2007年颁布的《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》（HJ/T 400-2007）定义VOC：利用Tenax等吸附剂采集，并用极性小雨10的气象色谱柱分离，保留时间在正己烷到正十六万制件的具有挥发性的化合物的总称。

表1 WHO对VOC的分类

沸点	名称
$<50^{\circ}\text{C}$	高挥发性有机化合物（VVOC）
$\geq 50^{\circ}\text{C}$ ， $<260^{\circ}\text{C}$	挥发性有机化合物（VOC）
$\geq 260^{\circ}\text{C}$ ， $<400^{\circ}\text{C}$	半挥发性有机化合物（SVOC）
$\geq 400^{\circ}\text{C}$	粒子状有机化合物（POM）



车内VOC的主要来源



因VOC而引发的司法案例

- 2003年12月，北京陆先生后买某汽车后出现脱发、流眼泪等“甲醛接触反应”将经销商告上法庭，或得补偿3万元。
- 2004年3月，上海朱先生购买某轿车后，其孙子患上“急性淋巴细胞白血病”，而将汽车生产公司告上法庭。
- 2004年4月2日，北京李先生以妻子因“新车苯中毒致死”，而状告北京某汽车销售有限公司和某汽车生产公司。



国内车内空气质量标准建立历程

- 2004年7月14日，国际环保总局在北京召开标准开题认证会，正式启动国家环保标准《车内空气污染物浓度限值及测量方法》的制定工作。
- 2007年12月发布，2008年3月1日实施《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》(HJ/T 400-2007)。
- 2008年10月30日，召开《车内空气挥发性有机物浓度要求》限值标准讨论会议，初步确定车内空气污染物要控制的八个项目和限值。
- 2011年10月发布《乘用车内空气质量评价指南》（GB/T 27630-2011），该标准中规定了车内空气中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、甲醛、乙醛和丙烯醛的浓度要求，2013年3月1日起开始执行。



《乘用车内空气质量评价指南》物质含量要求

控制物质	限值 (mg/m ³)	危害
苯	≤0.11	致癌，可经呼吸道、皮肤和食物等多种途径进入人体，对人体的损害不可逆转。
甲苯	≤1.10	可疑致癌物，对皮肤刺激性大，对神经系统要强烈刺激作用。
二甲苯	≤1.50	可疑致癌物。
乙苯	≤1.50	可疑致癌物，可通过呼吸、食物或饮水摄入，其在苯类化合物中的刺激性最大。
苯乙烯	≤0.26	可疑致癌物，对眼睛和上呼吸道有刺激和麻醉作用。
甲醛	≤0.10	确认致癌物，具有强烈的次机会和窒息性的气体，对人的眼、鼻等有刺激作用。
乙醛	≤0.05	可疑致癌物，对眼睛、鼻及上呼吸道道具有刺激作用，高浓度吸入具有麻醉作用。
丙烯醛	≤0.05	可疑致癌物。





VOC的定义及危害



主机厂VOC的测试方法



VOC科学研究的最新进展



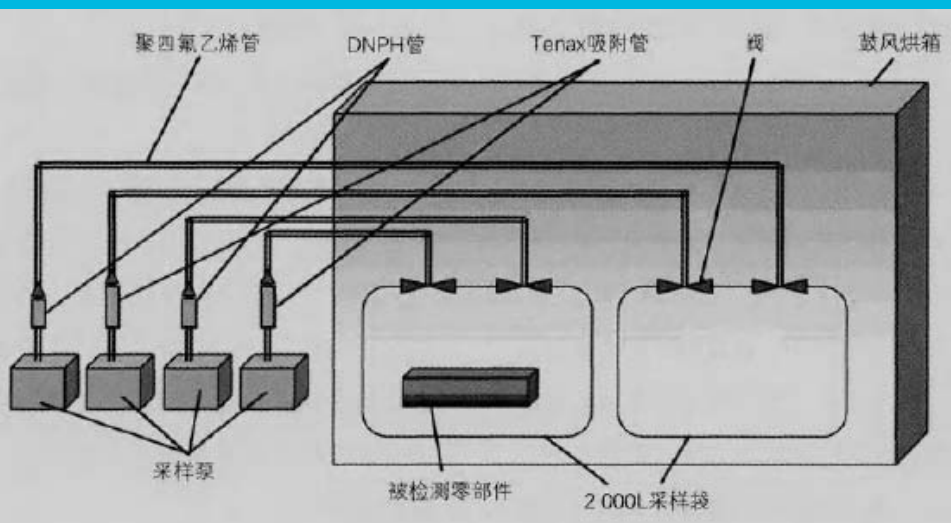
VOC的控制

检测方法汇总

适用车厂	测试方法	测试项目	测试标准
通用、福特、 奔驰、大众、 尼桑、丰田、 本田、吉利、 观致、长安	袋子法	有机物释放	Nissan M0402、 Honda 0094Z-SNA-0000、 TSM0508G、 JASO M 902、 TS-BD-003、 QOSTA-EVR300000.02-V1.0 MS 300-55、 SES N 2403、 Q/JLY J7110274A、 MES CF 090 等
	热脱附气相质谱	有机物释放	VDA 278、 PBVWL709、 D40 0002、 TSM0509、 GMW15634
	气相顶空法	有机物释放	VDA 277、 PV 3341、 GMW 8081、 TS-INT002
	液相色谱法	醛酮化合物	GMW15635、 D40 0001
	气瓶法	甲醛	VDA 275、 PV 3925、 GMW14236、 TS-INT001
	重量法	雾化	DIN 75201 B、 PV 3015、 ISO 6452 B、 SAE J1756、 GMW3235
	主观评测	气味	VDA 270、 PV 3900、 GMW3205、 FLTM BO 131-01、 SAE J1351



袋子法



步入式高低温湿热试验箱：空气循环，温度可以控制在2%或 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内。

采样袋：聚氟乙烯（PVF）薄膜（厚度0.05mm）三开关阀。在空白要求合格的情况下反复使用次数不超过5次。

采样法：特氟龙材料，可开关，不漏去，可连接特氟龙管。

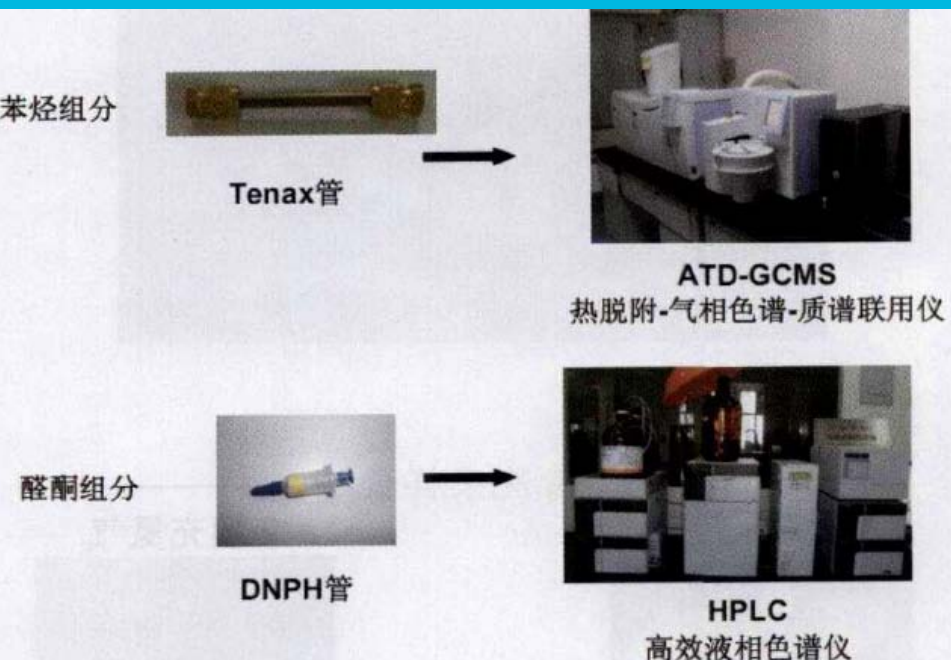
横流空气采样泵（采样前需校准）。

采样管：醛酮类用DNPH管，采集VOC及苯类用Tenax管。

采样导管：特氟龙透明采样管，外径6mm，内径4mm，使用前在 100°C 的洁净空气中加热6h。

苯烃组分用热脱附气象色谱质谱连用仪

醛酮内组分检测用液相色谱仪



清洗袋子

密封采样袋



填充氮气



抽除气体



加热



放置样品

剪除采样袋一角



放入样品



冲入氮气



密封采样袋



挥发物挥发



预热烘箱



样品加热

气体采集

摇匀气体



校准流量计



DNPH管收集醛酮类物质



Tenax管收集苯类物质



仪器检测



Tenax管直接用GC-MS检测



DNPH管用乙腈洗脱



乙腈洗脱液用HPLC检测

VDA276

VDA 276-1

环境箱： $1 \pm 0.05 \text{m}^3$ ；内壁用不锈钢或玻璃制成；要求所用材料不能或很少吸收散发出的物质；

空气流速 $> 0.1 \text{m/s}$ ；

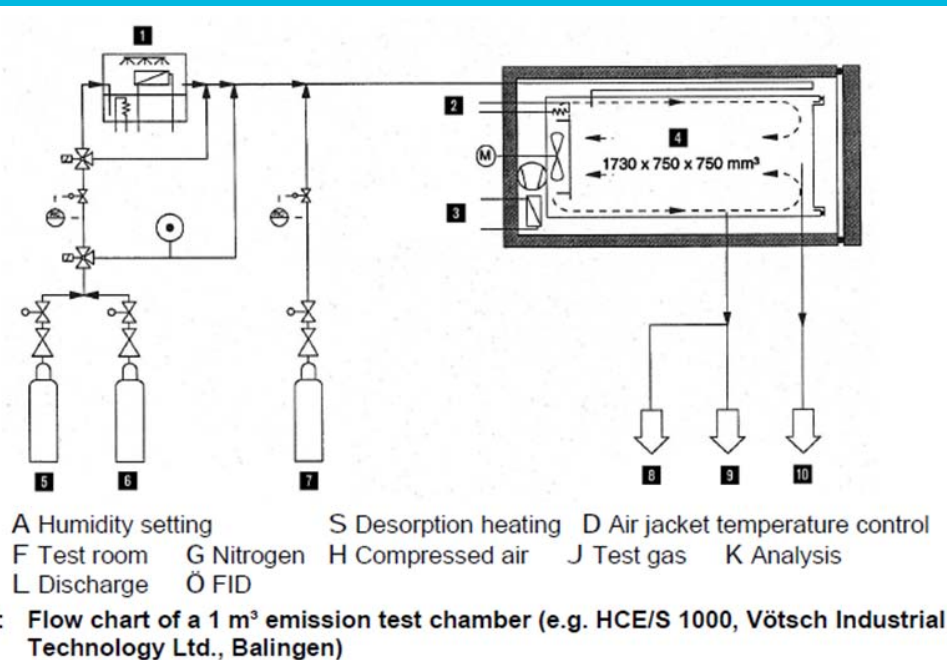
测试箱体温度：箱体温度和测试温度偏差不得超过 $\pm 0.5 \text{K}$ ；

VDA 276-2

环境箱： 1^3 ；

箱体 $1.00 \text{m} \times 0.80 \text{m} \times 1.25 \text{m}$ ，玻璃材质；
 $1.78 \text{m} \times 0.75 \text{m} \times 0.75 \text{m}$ ，不锈钢材质；

空气流速：50-300L/h；



VDA277



将样品剪成10-25mg的颗粒，放置于顶空瓶中，在120℃条件下加热5小时，用GC-FID检测顶空瓶气体中有机挥发物的含量。结果以每克样品中含有的丙酮中碳的含量来表示 ($\mu\text{gC/g}$)

VDA278

称取样品10-50g放入热脱附管中，在热脱附仪中90℃下加热30min，样品中释放出来的挥发性有机化合物被带入到气象色谱质谱连用一种进行挥发性有机物定性/定量分析，结果以每个样品含有挥发性有机物质量（ $\mu\text{g/g}$ ）来表示。





VDA270

将样品放置在气味瓶中，将气味瓶放置在23℃（湿）、40℃（湿）和80℃条件下风别老化24h、24h和12h，有至少三名评测人员评定气味等级，取平均值。

气味实验的评价标准

气味等级	评价标准
1	不易感觉到
2	可以感觉到，但不刺鼻
3	可明显感觉到，但不刺鼻
4	刺鼻
5	非常刺鼻
6	不可忍受

DIN75201B雾化实验



将样品裁成直径为 $80 \pm 1\text{mm}$ 的元，干燥后放入雾化杯，杯口覆盖铝箔。设置雾化仪加热和冷却温度分别为 100°C 和 21°C 。加热16h后去除铝箔干燥3.5-4h，计算雾化后滤波的重量差。

VDA275 甲醛测试

将样品裁成4cmX10cm大小，悬挂于加油50买了水的聚乙烯瓶中，60℃加热3笑死，时会发出的甲醛溶于水，经乙酰丙酮显色后用紫外光谱仪测定吸光度，与标准浓度曲线对比计算样品中的甲醛含量。





VOC的定义及危害



主机厂VOC的测试方法



VOC科学研究的最新进展



VOC的控制

新车及使用车辆中VOC组分含量的变化

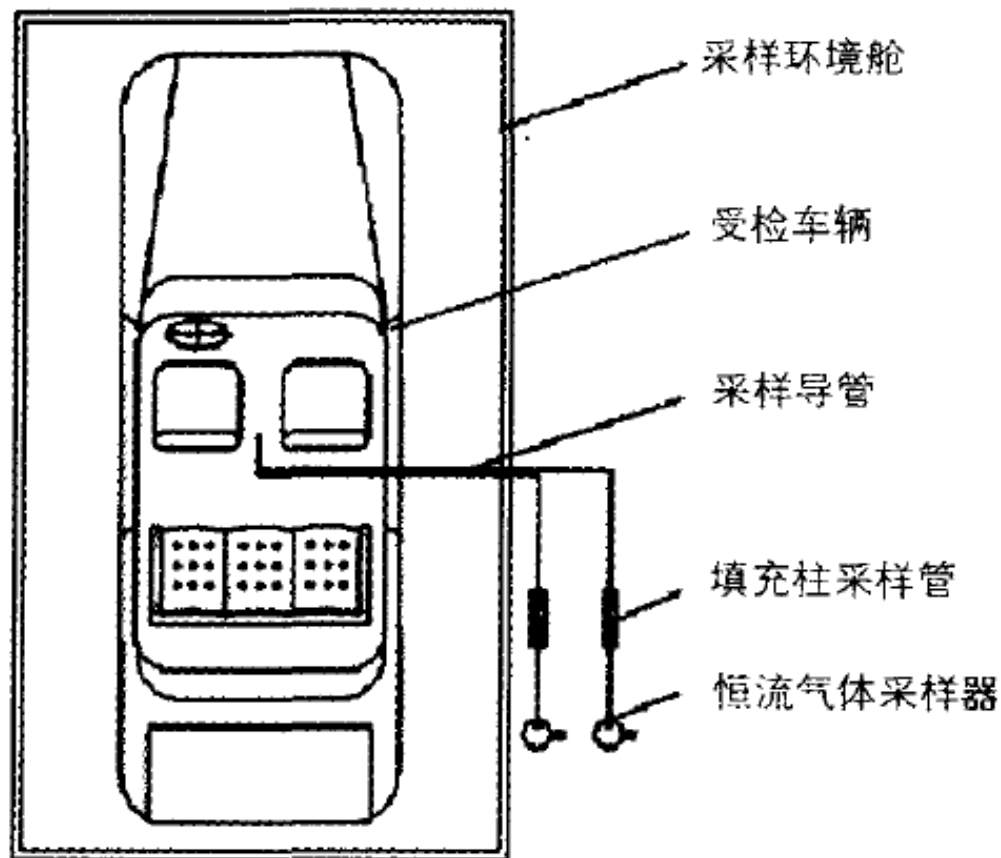
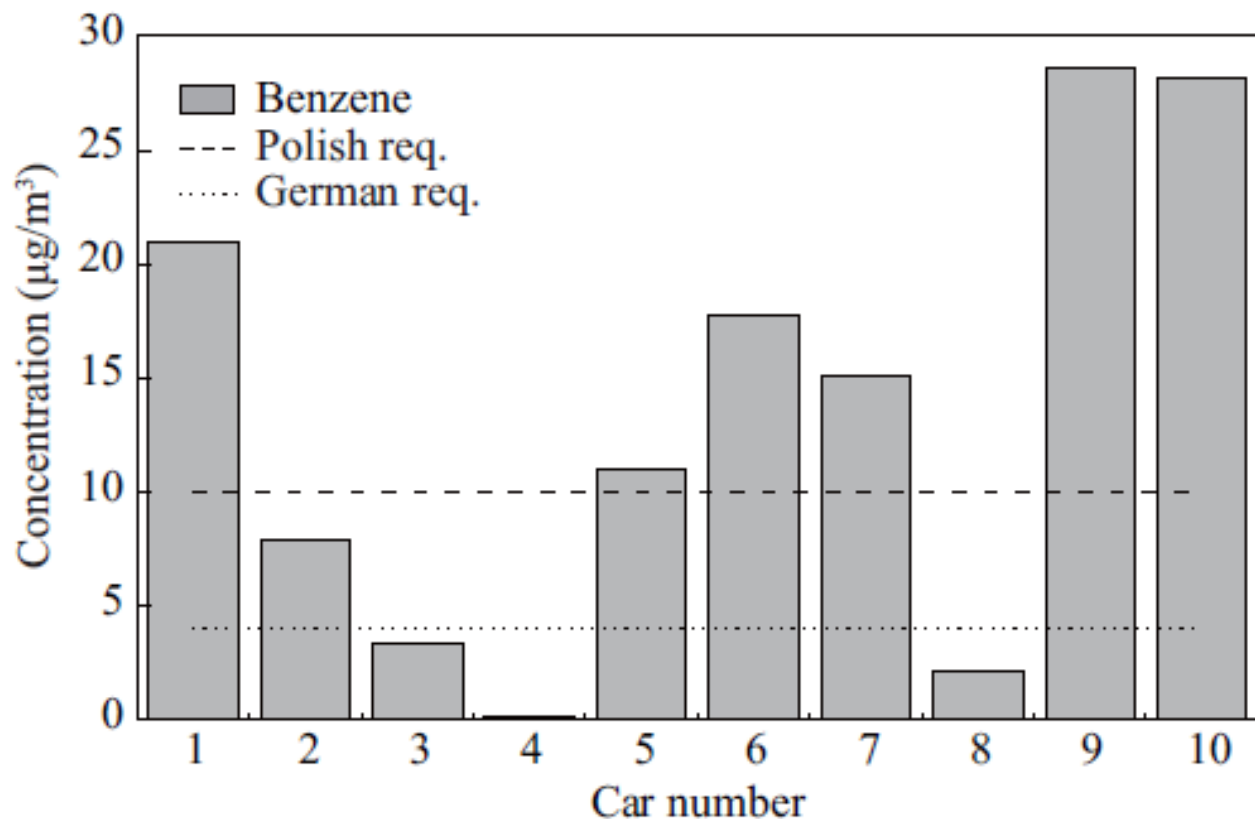


Fig. 1 车辆取样方法

Journal of Environmental Science 2013,25(11) 2324-2330/ Joanna Faber et al.

新车及使用车辆中VOC组分含量的变化

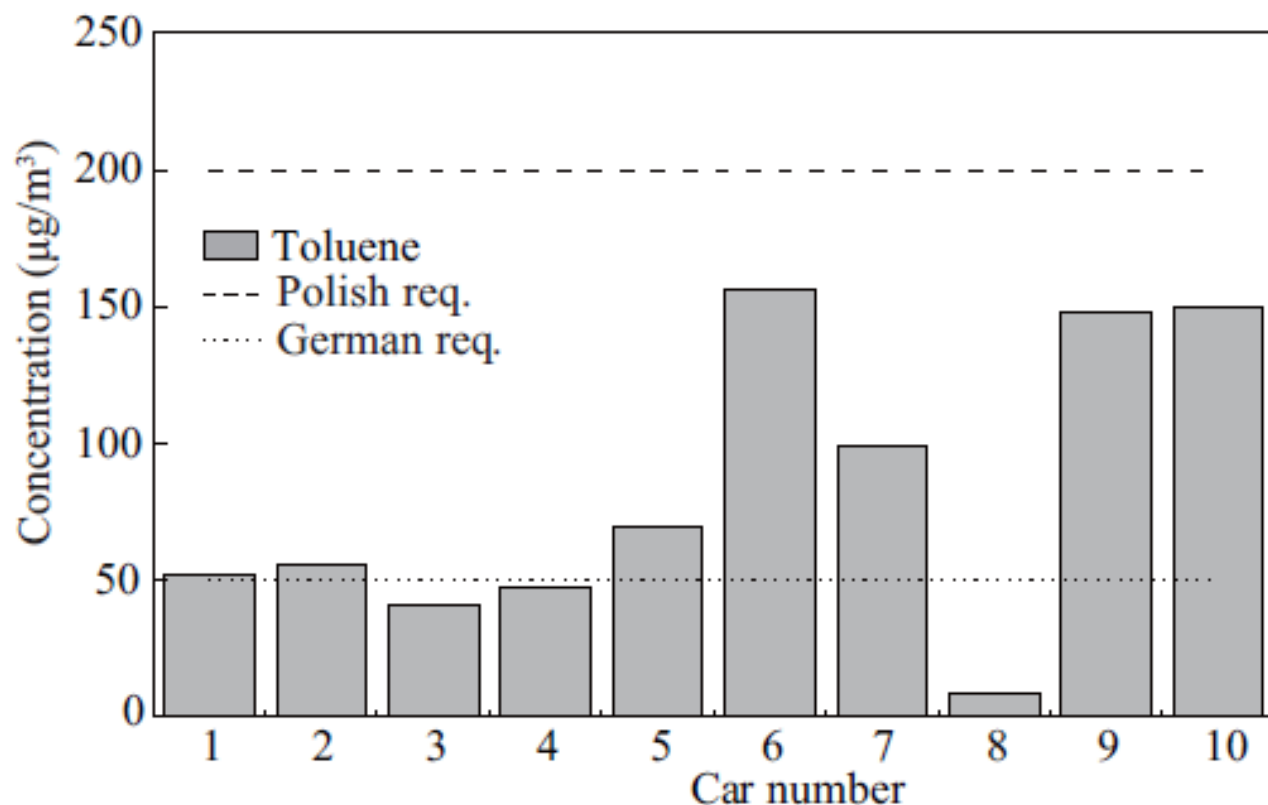


1-4号车辆：（黑色织物内饰，黑色真皮方向盘）
5号车辆：方格织物内饰，黑色真皮方向盘
6-8号车辆：方格织物内饰，白色仿真皮方向盘
9-10号车辆：红/白织物内饰，白色真皮方向盘

Fig. 2 不同内饰配置新车中苯含量

Journal of Environmental Science 2013,25(11) 2324-2330/ Joanna Faber et al.

新车及使用车辆中VOC组分含量的变化

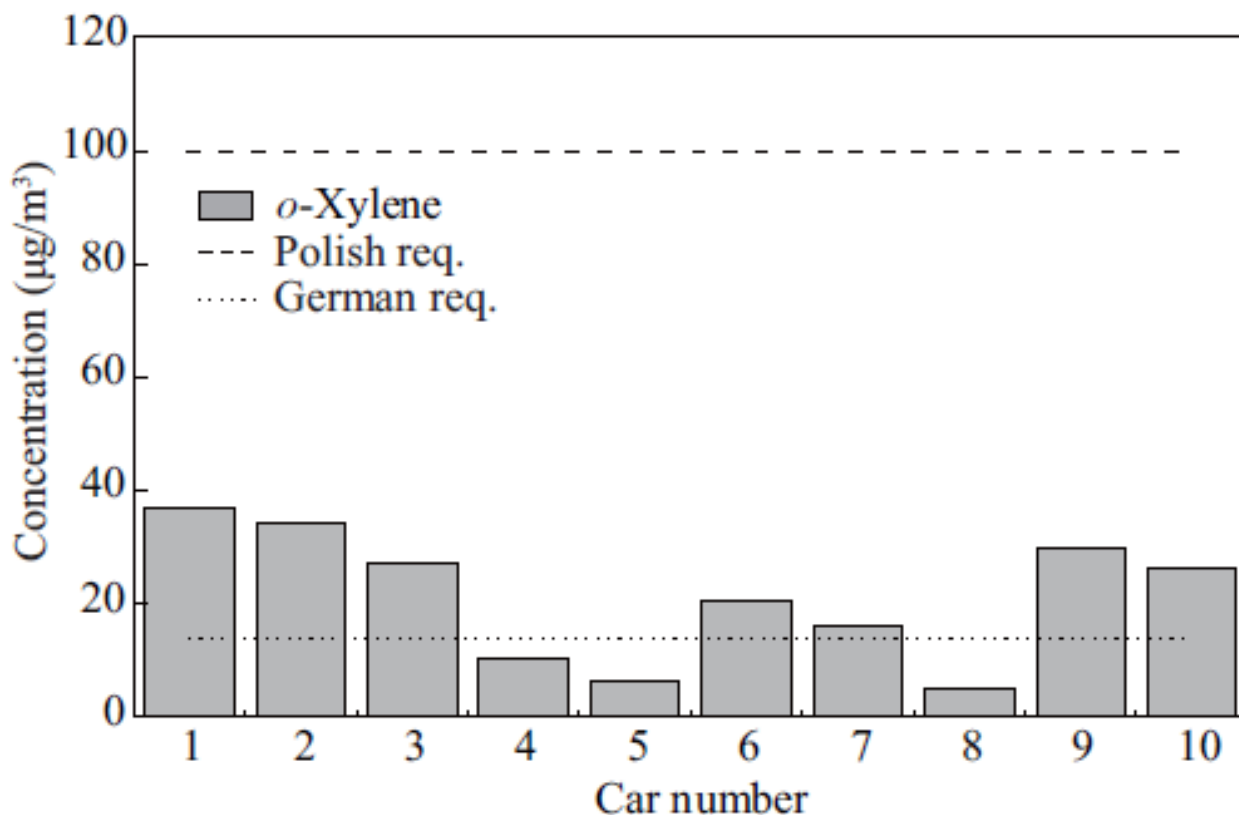


1-4号车辆：（黑色织物内饰，黑色真皮方向盘）
5号车辆：方格织物内饰，黑色真皮方向盘
6-8号车辆：方格织物内饰，白色仿真皮方向盘
9-10号车辆：红/白织物内饰，白色真皮方向盘

Fig. 3 不同内饰配置新车中甲苯含量

Journal of Environmental Science 2013,25(11) 2324-2330/ Joanna Faber et al.

新车及使用车辆中VOC组分含量的变化

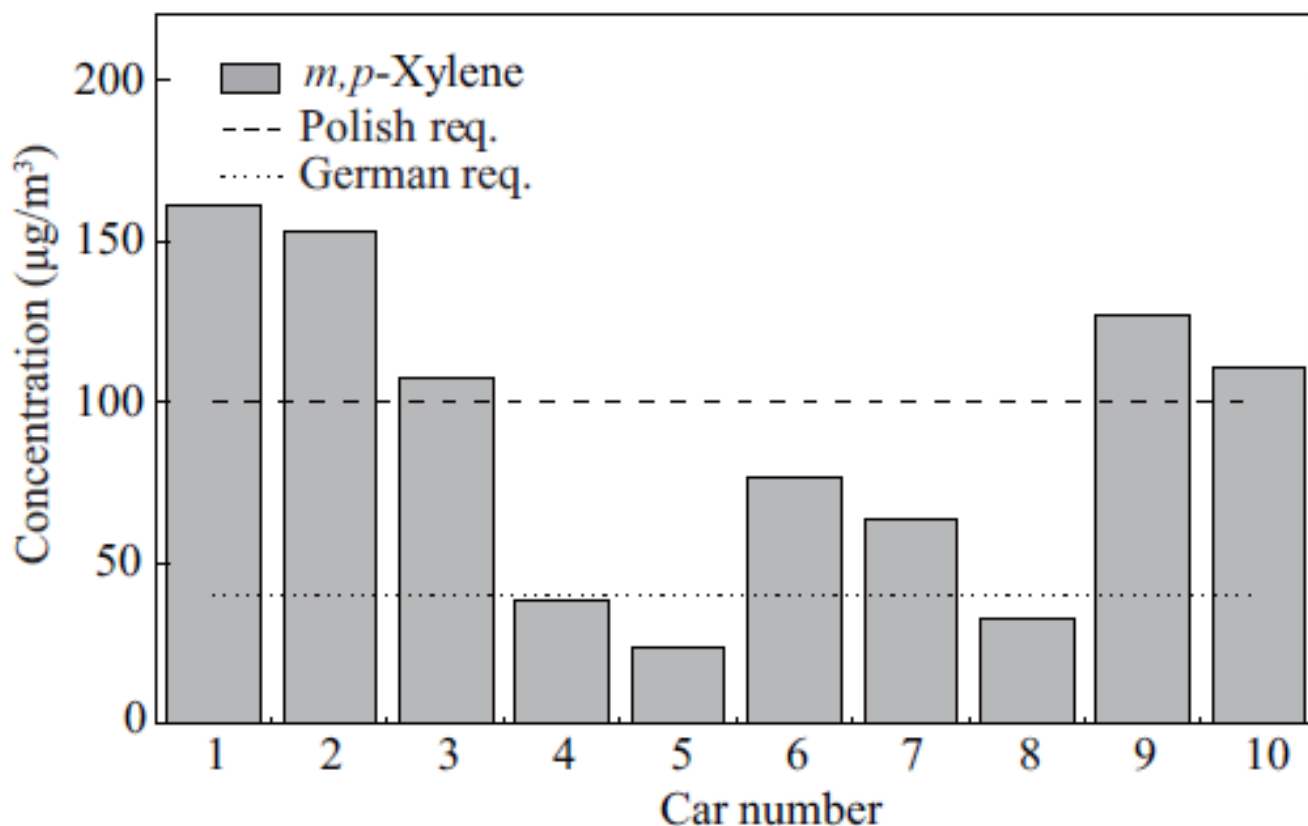


1-4号车辆：（黑色织物内饰，黑色真皮方向盘）
5号车辆：方格织物内饰，黑色真皮方向盘
6-8号车辆：方格织物内饰，白色仿真皮方向盘
9-10号车辆：红/白织物内饰，白色真皮方向盘

Fig. 4 不同内饰配置新车中邻二甲苯含量

Journal of Environmental Science 2013,25(11) 2324-2330/ Joanna Faber et al.

新车及使用车辆中VOC组分含量的变化



1-4号车辆：（黑色织物内饰，黑色真皮方向盘）
5号车辆：方格织物内饰，黑色真皮方向盘
6-8号车辆：方格织物内饰，白色仿真皮方向盘
9-10号车辆：红/白织物内饰，白色真皮方向盘

Fig. 5 不同内饰配置新车中间、对二甲苯含量

Journal of Environmental Science 2013,25(11) 2324-2330/ Joanna Faber et al.

新车及使用车辆中VOC组分含量的变化

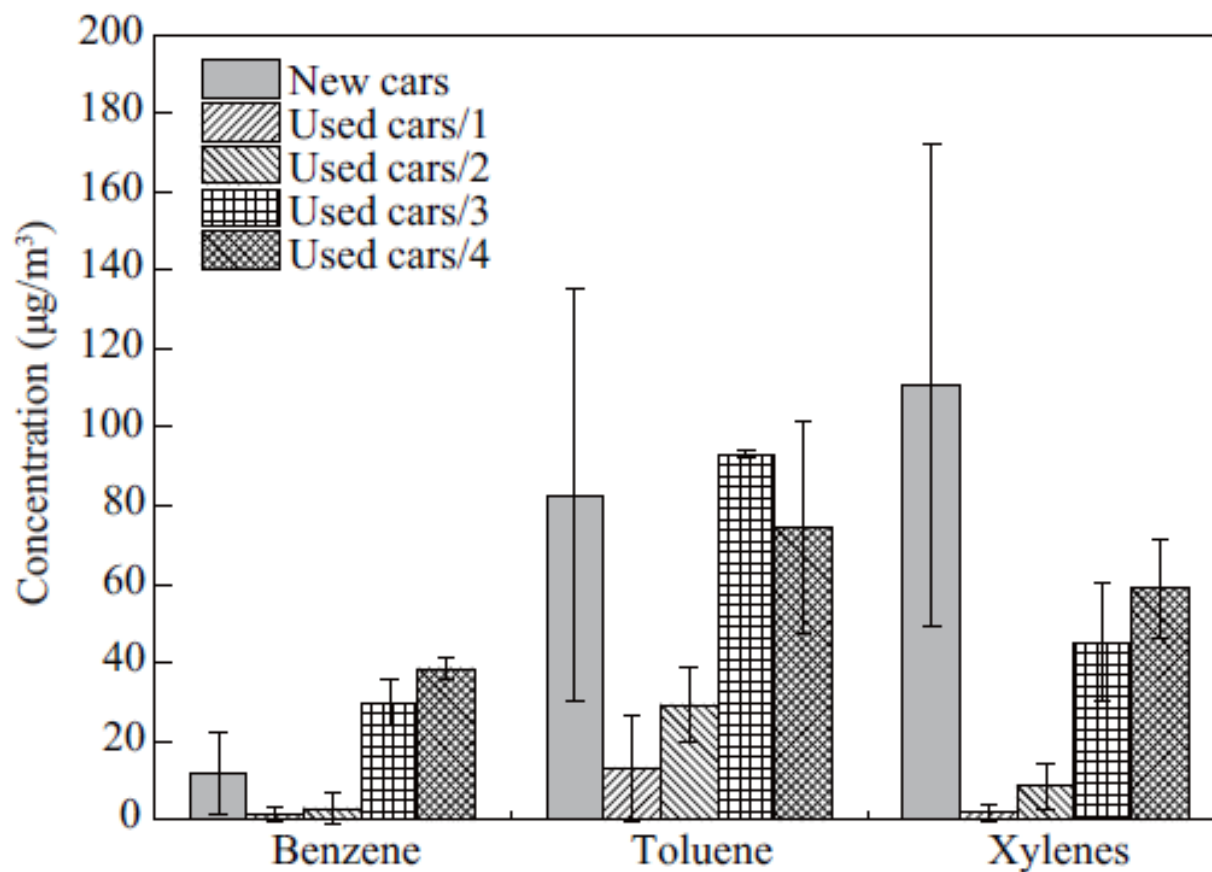
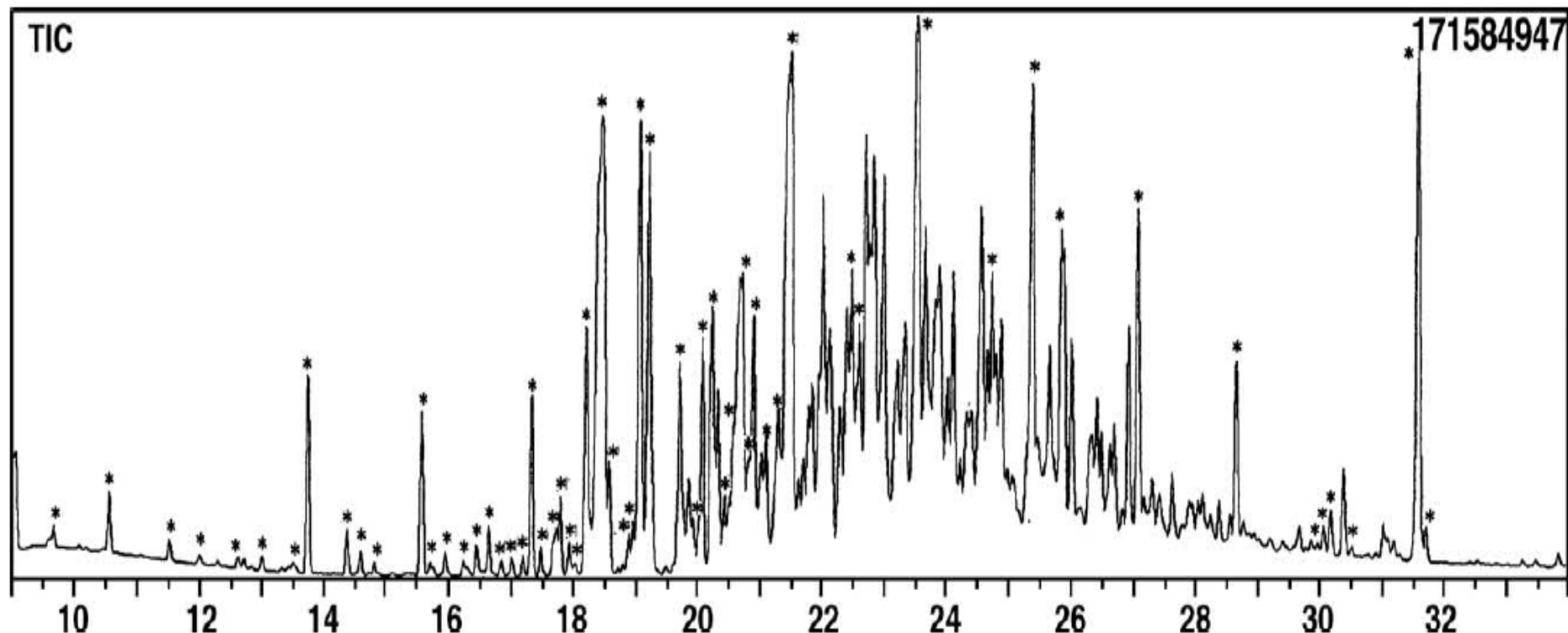


Fig. 6 新车及不同使用历程车辆中苯系化合物含量对比 (1:2100km, 2:3400km, 3:11700km, 4:20200km)

Journal of Environmental Science 2013,25(11) 2324-2330/ Joanna Faber et al.

汽车中气体中可挥发物种类确定



Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga

汽车挥发物种组分及其含量-1

No. Compound		Concentration
1	Formaldehyde	46.4
<i>Aliphatic hydrocarbons</i>		
(Alkanes)		
C6	2-1 2-Methylpentane	80.6
	2-2 3-Methylpentane	9.9
	3 <i>n</i> -Hexane	107.0
C7	4 2,2,3-Trimethylbutane	0.2
	5 3-Ethylpentane	1.2
	6 <i>n</i> -Heptane	195.2
	7-1 2,2-Dimethylpentane	0.9
	7-2 3,3-Dimethylpentane	0.5
	7-3 2,3-Dimethylpentane	3.3
	8-1 2-Methylhexane	8.2
C8	8-2 3-Methylhexane	9.4
	9-1 2,5-Dimethylhexane	1.5
	9-2 2,4-Dimethylhexane	10.1
	9-3 2,3-Dimethylhexane	2.8
	10-1 2-Methylheptane	9.0
	10-2 4-Methylheptane	4.7
	10-3 3-Methylheptane	10.5
	11 3-Ethylhexane	1.2
	12 <i>n</i> -Octane	33.9

Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



汽车挥发物种组分及其含量-2

C9	13-1	2,4-Dimethylheptane	136.0
	13-2	2,5-Dimethylheptane	10.4
	13-3	3,3-Dimethylheptane	4.2
	14-1	2-Methyloctane	64.0
	14-2	3-Methyloctane	77.3
	15	<i>n</i> -Nonane	457.6
C10	16-1	2,6-Dimethyloctane	157.5
	16-2	2,3-Dimethyloctane	61.8
	17-1	2-Methylnonane	167.8
	17-2	3-Methylnonane	166.7
	18	<i>n</i> -Decane	1300.6
C11	19	<i>n</i> -Undecane	1615.8
C12	20	2-Methylundecane	110.2
	21	<i>n</i> -Dodecane	715.7
C13	22	<i>n</i> -Tridecane	319.8
C14	23	<i>n</i> -Tetradecane	109.6
C15	24	<i>n</i> -Pentadecane	21.3
C16	25	<i>n</i> -Hexadecane	20.1
C17	* 26	<i>n</i> -Heptadecane	2.4
C18	* 27	<i>n</i> -Octadecane	2.2
C19	* 28	<i>n</i> -Nonadecane	0.5
Total			6011.7

Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



汽车挥发物种组分及其含量-3

(Cycloalkanes)			
C6	29	Methylcyclopentane	24.6
	30	Cyclohexane	14.2
C7	31-1	1,1-Dimethylcyclopentane	1.4
	31-2	<i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclopentane	3.1
	31-3	<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclopentane	10.4
	32	Methylcyclohexane	19.7
C8	33	Ethylcyclopentane	1.6
	34-1	<i>ctc</i> -1,2,4-Trimethylcyclopentane	1.2
	34-2	<i>ctc</i> -1,2,3-Trimethylcyclopentane	1.2
	35	<i>n</i> -Propylcyclopentane	4.7
	36-1	<i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclohexane	10.6
	36-2	<i>trans</i> -1,4-Dimethylcyclohexane	3.2
	36-3	<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclohexane	13.9
	36-4	<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclohexane	8.6
C9	37-1	<i>ccc</i> -1,3,5-Trimethylcyclohexane	21.9
	37-2	1,1,3-Trimethylcyclohexane	23.0
	37-3	1,1,4-Trimethylcyclohexane	4.6
C9	37-4	<i>ctt</i> -1,2,4-Trimethylcyclohexane	53.6
	37-5	<i>ctc</i> -1,2,4-Trimethylcyclohexane	37.7
	38	<i>trans</i> -1,2-Diethylcyclopentane	76.1
	39	Isopropylcyclohexane	31.4
C10	40	<i>n</i> -Propylcyclohexane	87.3
	41	<i>trans</i> -1-Methyl-2-propylcyclohexane	60.4
Total			514.7

Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



汽车挥发物种组分及其含量-4

(Alkenes)

C13	*	1-Tridecene	#
C14	*	1-Tetradecene	#
C15	*	1-Pentadecene	#
C16	42	1-Hexadecene	767.8
C18	*	1-Octadecene	#
Total			767.8
Total	A		7294.3

Aromatic hydrocarbons

C6	43	Benzene	6.3
C7	44	Toluene	225.8
C8	45	Etylbenzene	360.9
	46	Styrene	73.6
	47-1	<i>p</i> - and <i>m</i> -Xylene	3104.0
	47-2	<i>o</i> -Xylene	898.9
C9	48	Isopropylbenzene	13.1
	49	<i>n</i> -Propylbenzene	33.6
	50-1	1-Methyl-3-ethylbenzene	102.8
	50-2	1-Methyl-4-ethylbenzene	34.2
	50-3	1-Methyl-2-ethylbenzene	58.4
	51-1	1,3,5-Trimethylbenzene	67.8
	51-2	1,2,4-Trimethylbenzene	212.2
	51-3	1,2,3-Trimethylbenzene	84.3
	*	β -Methylstyrene	#

Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



汽车挥发物种组分及其含量-5

C10	52	Isobutylbenzene	6.2
	53	<i>sec</i> -Butylbenzene	17.8
	54-1	1-Methyl-3-isopropylbenzene	25.3
	54-2	1-Methyl-4-isopropylbenzene	23.8
	54-3	1-Methyl-2-isopropylbenzene	5.3
	55	<i>n</i> -Butylbenzene	23.1
	56-1	1,3-Diethylbenzene	39.7
	56-2	1,4-Diethylbenzene	100.2
	56-3	1,2-Diethylbenzene	18.5
	57-1	1-Methyl-3- <i>n</i> -propylbenzene	60.1
	57-2	1-Methyl-4- <i>n</i> -propylbenzene	32.9
	57-3	1-Methyl-2- <i>n</i> -propylbenzene	58.2
	58-1	1,4-Dimethyl-2-ethylbenzene	50.9
	58-2	1,2-Dimethyl-4-ethylbenzene	88.6
	58-3	1,3-Dimethyl-2-ethylbenzene	5.8
	58-4	1,2-Dimethyl-3-ethylbenzene	38.1
	59	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	29.9
	* 60	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	1.6
	* 61	Naphthalene	3.8
	* 62-1	2-Methylnaphthalene	6.6
	* 62-2	1-Methylnaphthalene	4.2
C11			
C12	63	<i>tert</i> -1-Butyl-3,5-dimethylbenzene	9.3
	64	<i>tert</i> -1-Butyl-4-ethylbenzene	2.9
	65	<i>n</i> -Hexylbenzene	4.6
	* 66	Biphenyl	0.7

Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



汽车挥发物种组分及其含量-6

	* 67	1- and 2-Ethyl-naphthalene	0.8
	* 68-1	2,6-Dimethylnaphthalene	1.7
	* 68-2	2,7-Dimethylnaphthalene	1.8
	* 68-3	1,3-Dimethylnaphthalene	2.6
	* 68-4	1,6-Dimethylnaphthalene	3.6
C12	* 68-5	1,4- and 2,3-Dimethylnaphthalene	0.7
	* 68-6	1,2-Dimethylnaphthalene	0.5
C13	* 69	<i>n</i> -Heptylbenzene	0.7
	* 70	2,3,5-Trimethylnaphthalene	0.4
Total	B		5946.8

Halocarbons

	71	Chloroform	1.2
	72	1,2-Dichloroethane	0.7
	73	1,1,1-Trichloroethane	0.4
	74	Carbon tetrachloride	0.6
	75	1,2-Dichloropropane	0.3
	76	Trichloroethylene	10.1
	77	Tetrachloroethylene	1.0
	78	<i>p</i> -Dichlorobenzene	7.3
Total	C		21.7

Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



汽车挥发物种组分及其含量-7

Terpenes

	79	α -Pinene	3.1
	80	Limonene	5.8
Total	D		9.0

Esters

	81	Ethylacetate	17.3
	82	Butylacetate	27.0
Total	E		44.4

Carbonyl compounds

	* 83	<i>n</i> -Nonanal	2.4
	84	Methylethylketone	5.2
	85	Methylisobutylketone	48.9
Total	F		56.5

Other

	86	1-Butanol	150.5
	* 87	2-Ethyl-1-hexanol	2.0
	* 88	1-Octanol	0.04
	* 89	1-Decanol	1.3
	* 90	1-Dodecanol	3.7
	* 91	1-Tetradecanol	1.3
	* 92	1-Hexadecanol	1.0
	* 93	1-Octadecanol	2.2

Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



汽车挥发物种组分及其含量-8

化合物名称	含量 (μg/m ³)
二甲苯	4003
正十一烷	1616
癸烷	1301
十六烯烃	768
正十二烷	716
壬烷	458
乙苯	361
十三烷	320

Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



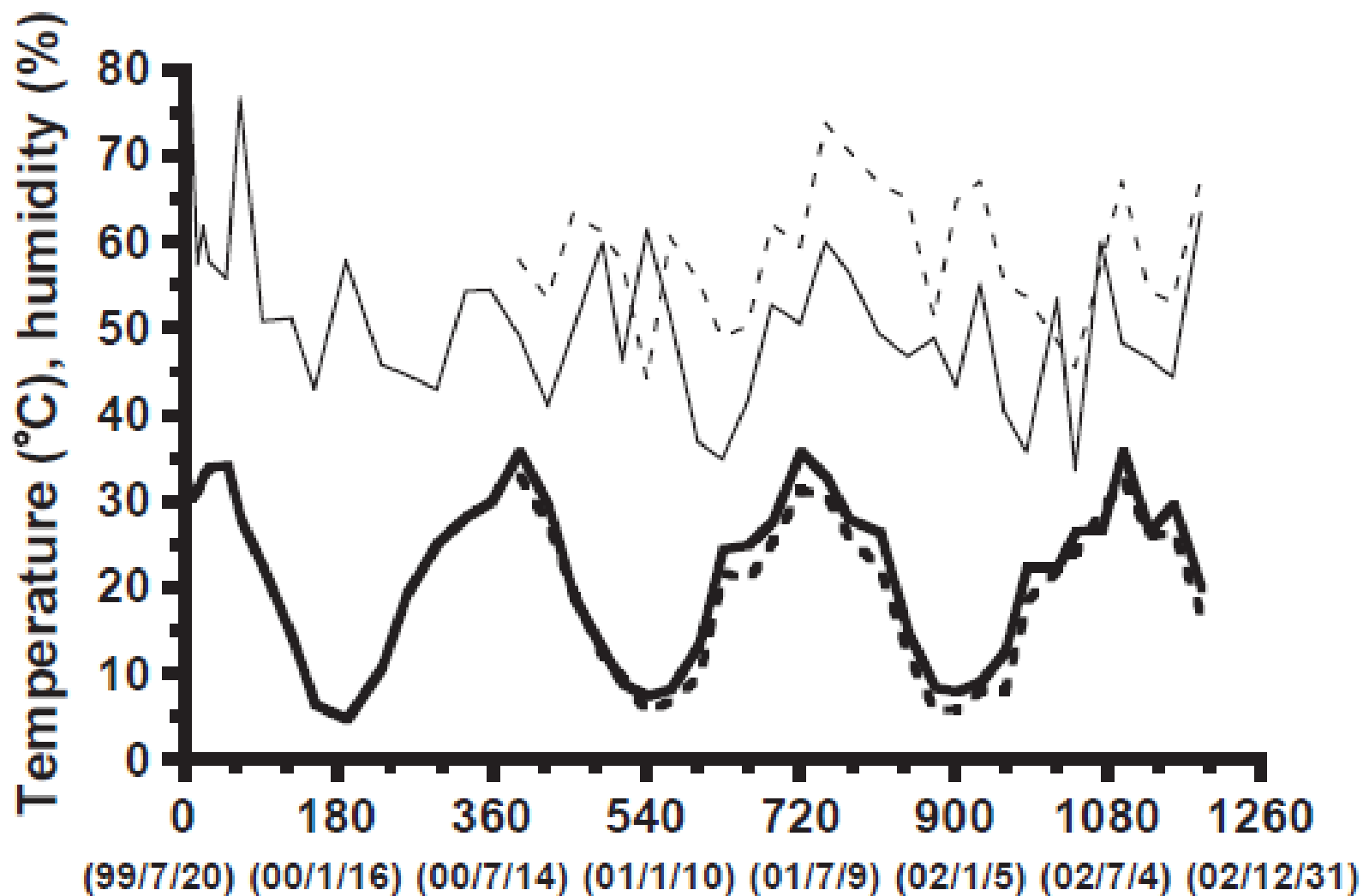
汽车挥发物种组分及其含量-9

组分	含量 (μg/m ³)	占比 (%)
直链烷烃	6011.7	42.7
环状烷烃	514.7	0.04
烷烃 (含侧链)	767.8	0.05
烷烃总含量	7294.3	51.8
芳香族化合物	5946.8	42.2
含卤素烷烃	21.7	0.002
萜烃	9.0	0.001
醚	44.4	0.003
羰基化合物	56.5	0.004
其他化合物	708.8	0.05
TVOC	14081.4	

Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



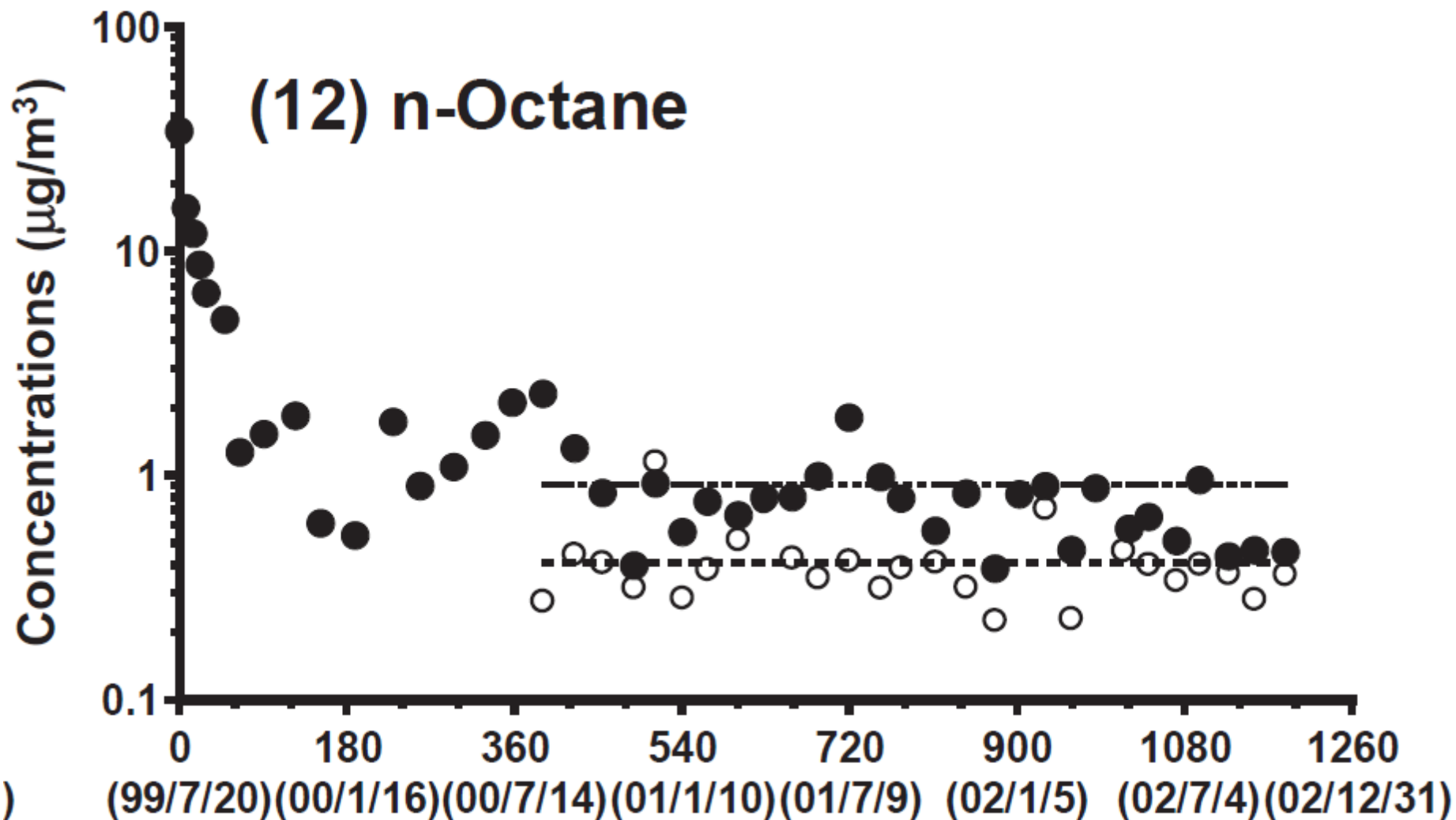
实验过程中温度和湿度变化曲线



Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



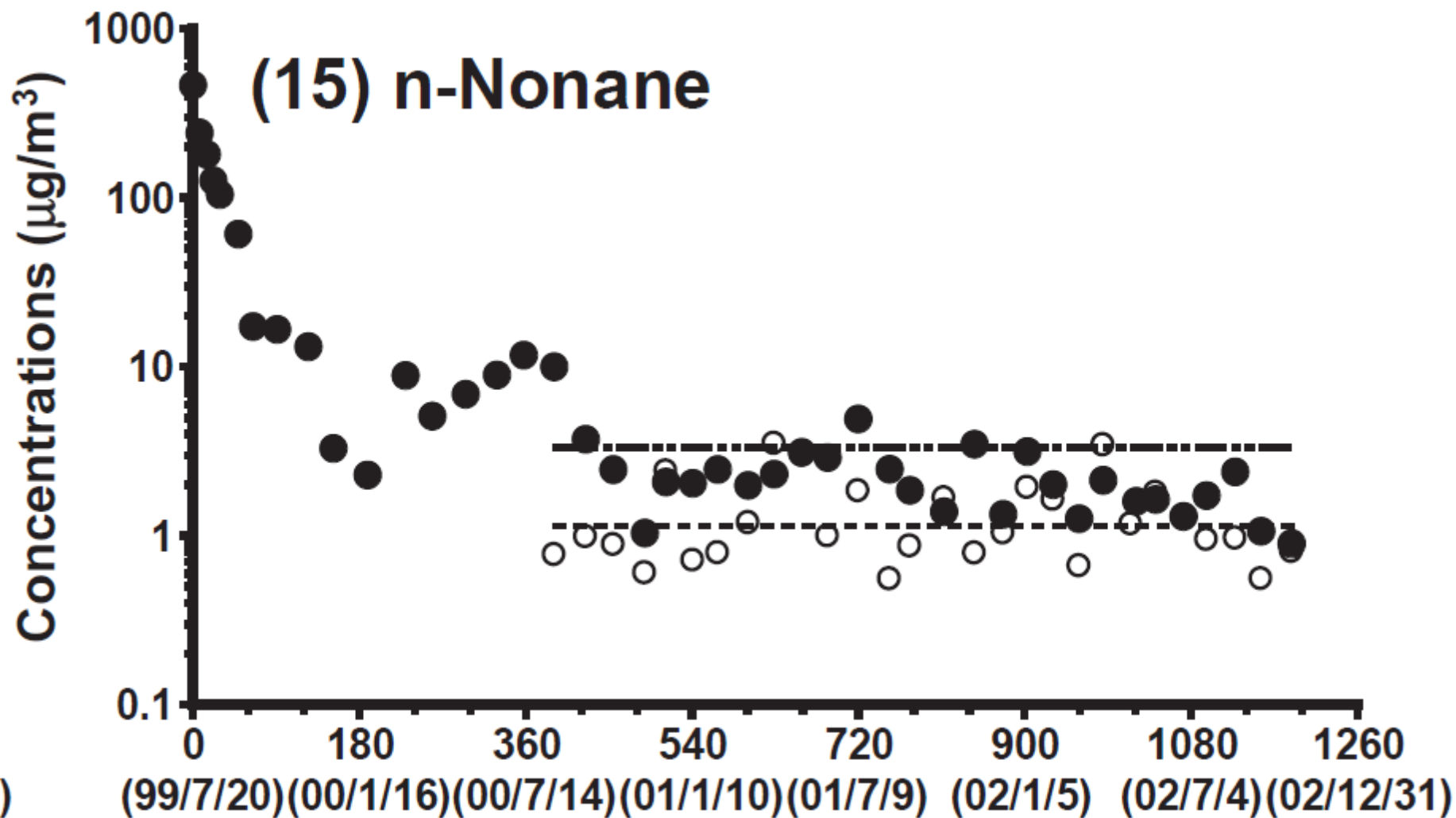
实验过程中癸烷浓度随时间变化曲线



Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



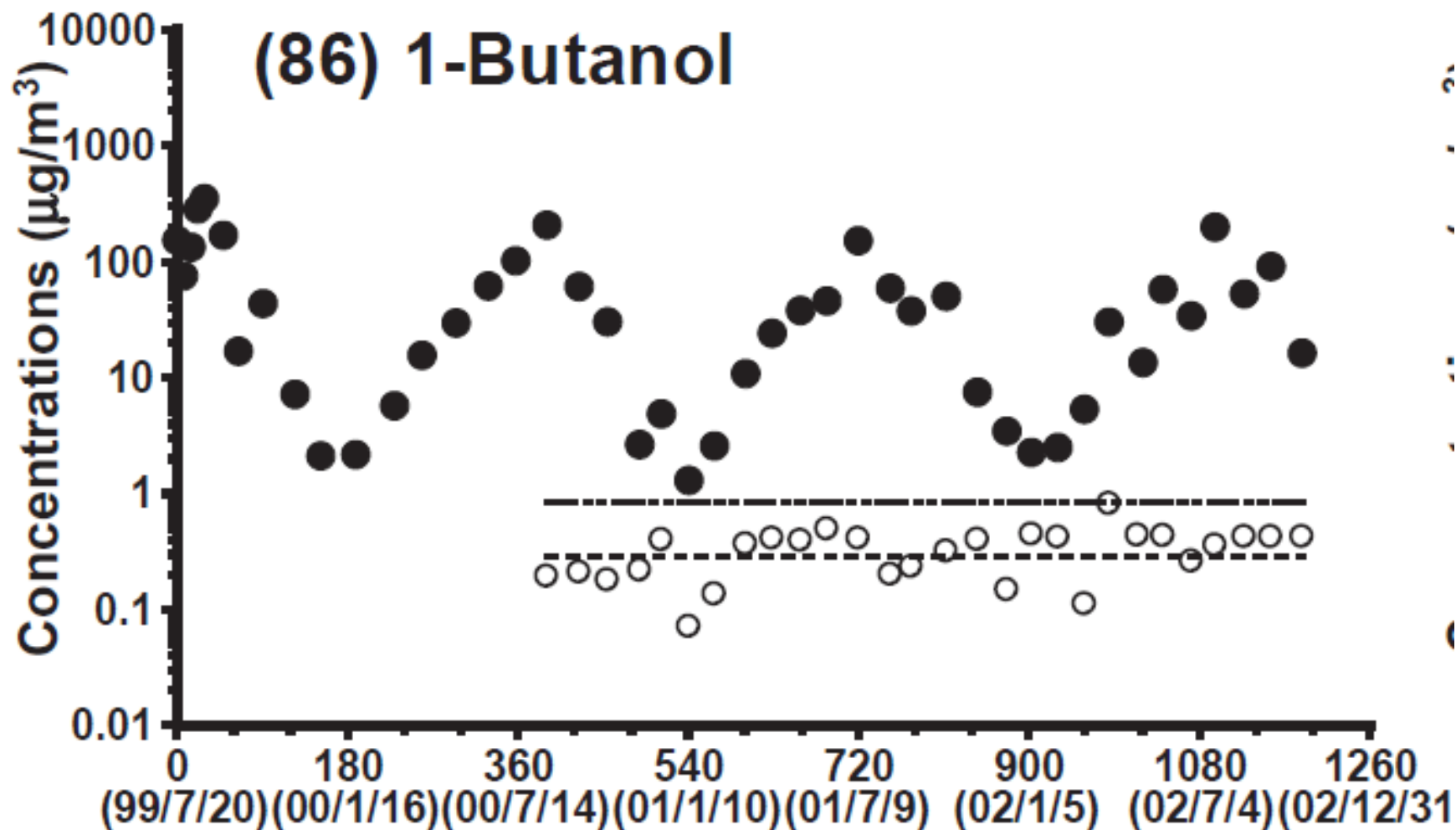
实验过程中壬烷浓度随时间变化曲线



Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



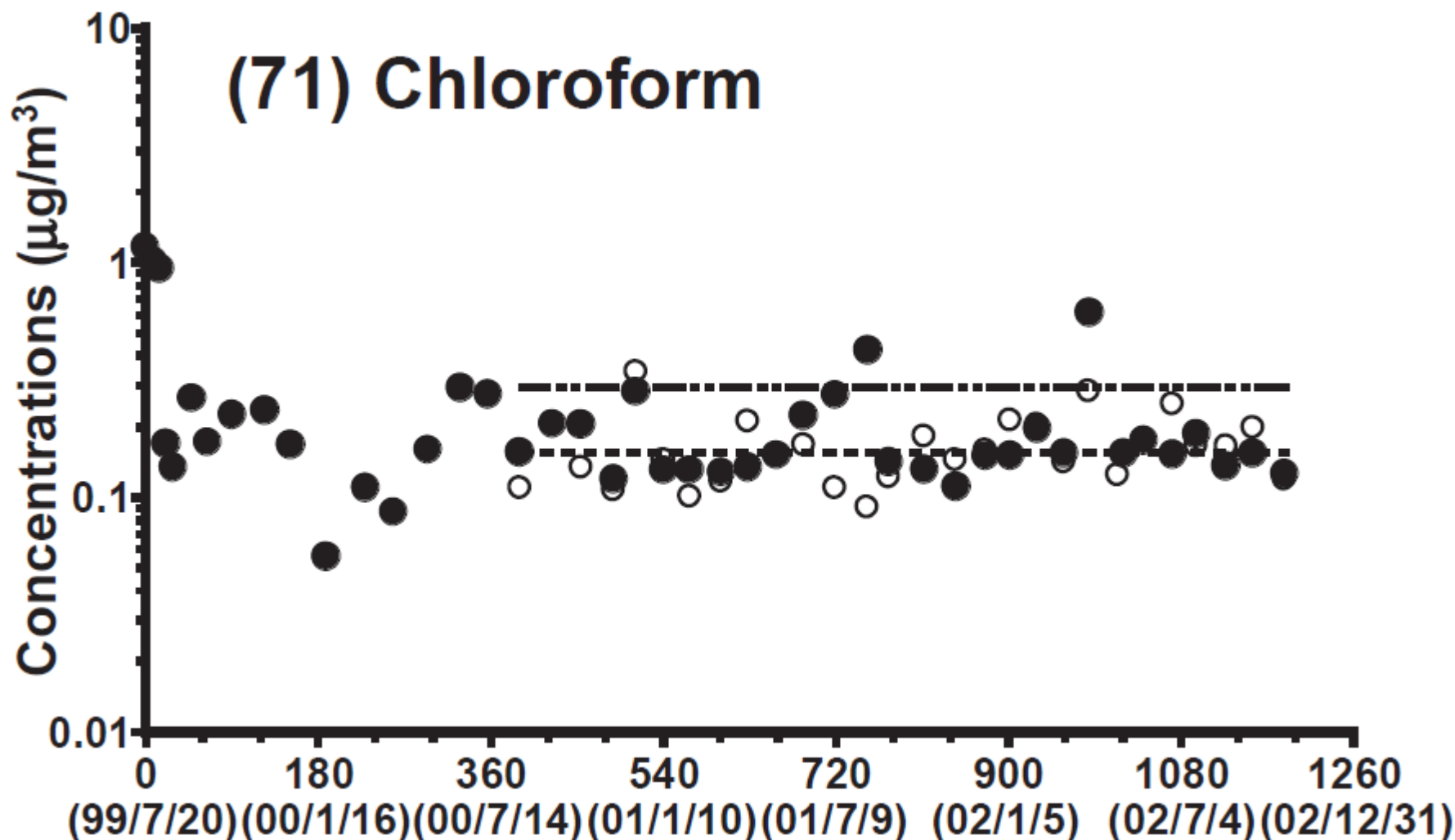
实验过程中丁醇浓度随时间变化曲线



Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



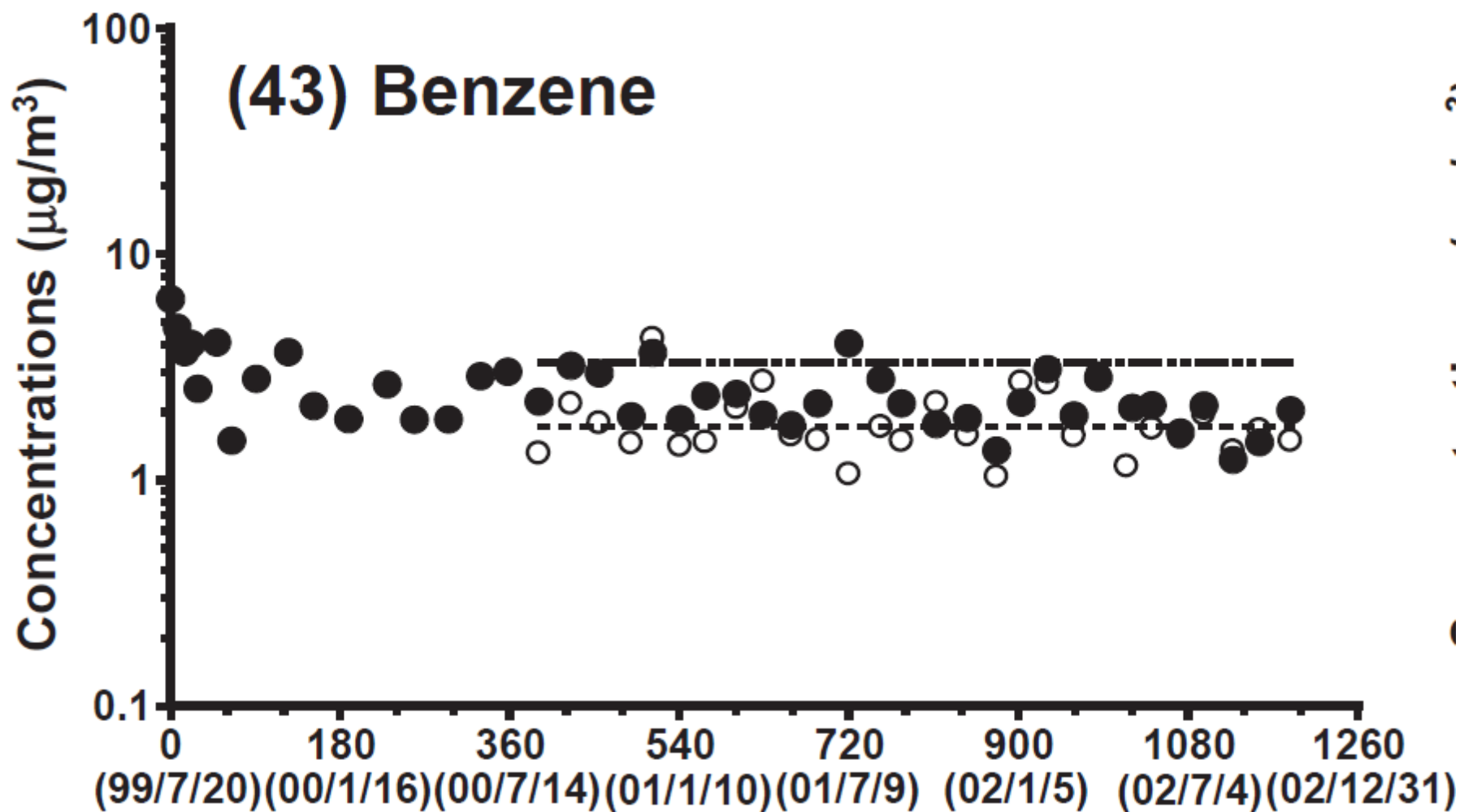
实验过程中氯仿浓度随时间变化曲线



Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



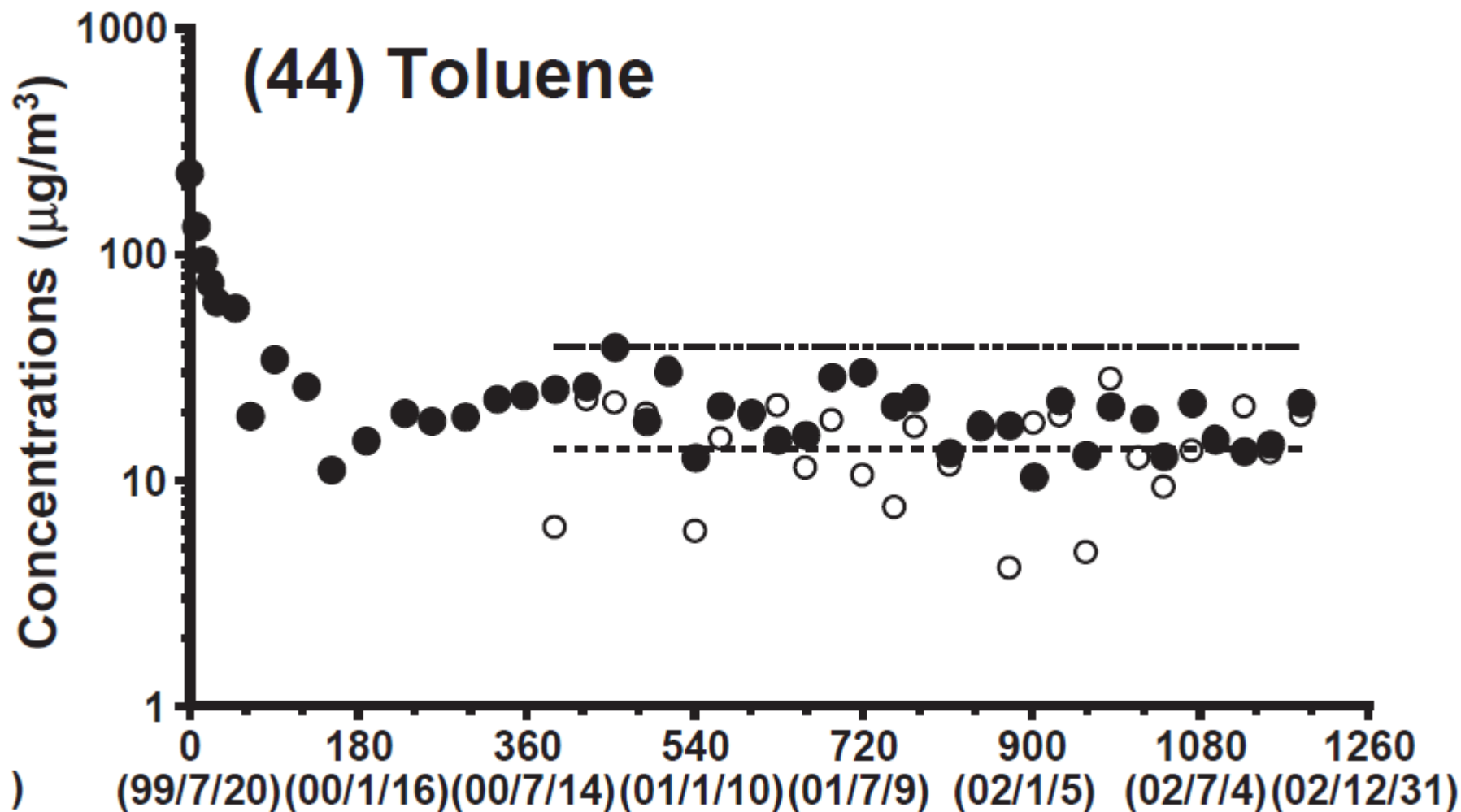
实验过程中苯浓度随时间变化曲线



Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



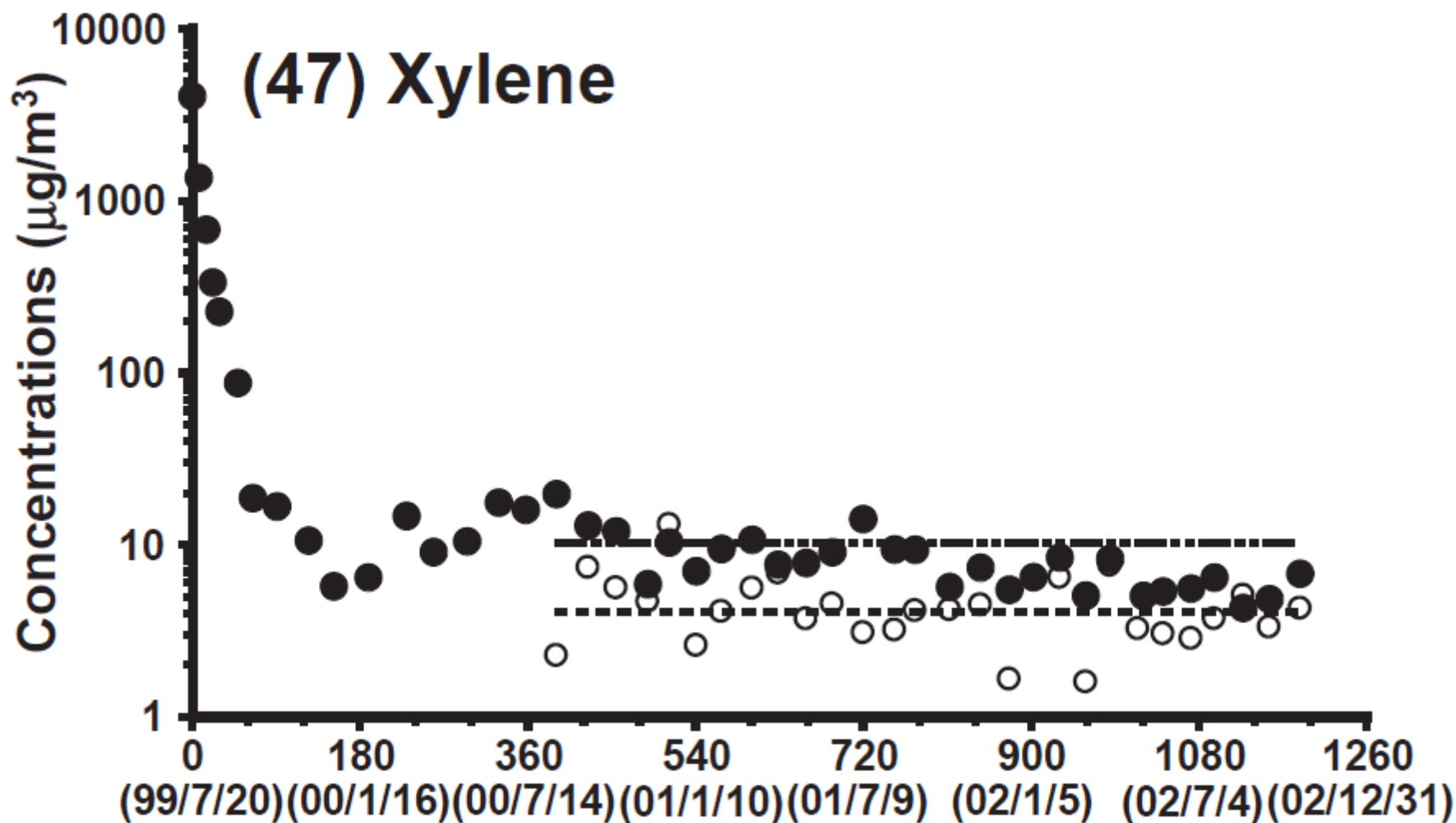
实验过程中甲苯浓度随时间变化曲线



Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



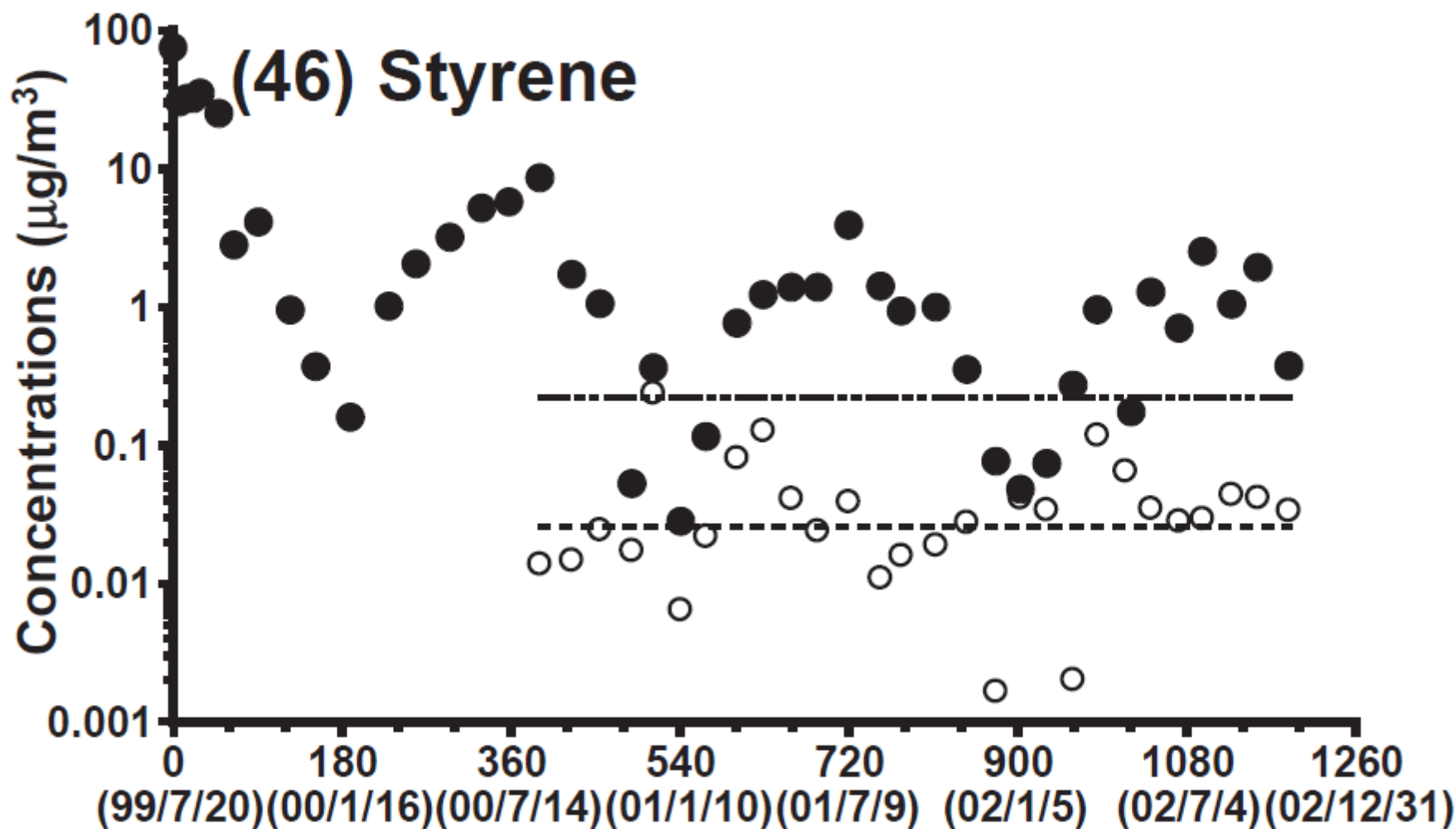
实验过程中二甲苯浓度随时间变化曲线



Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga



实验过程中苯乙烯浓度随时间变化曲线



Enviroment international 32(2006)58-79/ T. Yoshida, I. Natsunaga





VOC的定义及危害



主机厂VOC的测试方法



VOC科学研究的最新进展



VOC的控制

不同催化剂组合对聚氨酯泡沫制品TVOC的影响

催化剂组合	33LV/A1	DPA/ZF10	DMEA/DMAPA
用量(%聚醚)	0.5/0.1	0.5/0.1	0.5/0.4
TVOC/ppm	1319	87	123



不同基础聚醚对聚氨酯泡沫TVOC的影响

基础聚醚组合	TEP 330 N / GEP 3 628	TEP 330 N	MD 3602	GEP 828
用量	60 / 40	100	100	100
TVOC / p p m	126	87	78	81

不同表面活性剂对聚氨酯泡沫TVOC的影响

表面活性剂	B 4 1 1 3	B 4 6 9 0	B 8 7 1 5 L F 2	B 8 7 3 4 L F 2	B 8 7 0 8
用量 / p h w	1	1	1	1	1
T V O C / p p m	2 1 4	2 3 4	8 7	5 3	3 3 4



Thank You!

