

汽车内饰零部件及其他材料 VOC 含 量、汽车报废回收 ELA 检测的采样及 监测方案

汽车 VOC 及 ELV 检测方案

一、背景介绍：

2012 年中国国家环保部和国家质量监督检验检疫总局联合发布了《乘用车内空气质量评价指南》，将于 3 月 1 日起正式实施。这是中国第一次就乘用车内空气质量发布相关标准。《乘用车内空气质量评价指南》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，主要适用于销售的新生产汽车，使用中的车辆也可参照使用。因为据环保部组织的相关检测发现，苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙苯、甲醛、乙醛和丙烯醛在车内空气中的检出率高达 98%，而这些物质对消费者健康会造成巨大威胁。《乘用车内空气质量评价指南》样品测定方法主要参照由国家环境保护总局 2007 年颁布的 HJ/T 400—2007 《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》而制定的。

二、检测要求

以下是《乘用车内空气质量评价指南》中对于 VOC S 的检测类别：

类别	化合物名称	浓度要求（单位：mg/m ³ ）
VOC 挥发性有机组分	苯	≤0.11
	甲苯	≤1.10
	二甲苯 （包括邻、间、对三种异构体）	≤1.50
	乙苯	≤1.50
	苯乙烯	≤0.26
	甲醛	≤0.10
	乙醛	≤0.05
	丙烯醛	≤0.05

三、汽车内饰零部件 VOC 检测方法介绍：

目前国标检测 VOC 所采用的是袋式法。

袋式法流程介绍：

- 1、将需要检测的零部件置于密闭的 Tedlar 气体采样袋中；
- 2、将 Tedlar 气体采样袋充入氮气；
- 3、在规定的温度下加热 Tedlar 气体采样袋 2 小时；
- 4、用 Tenax 管采集一定体积的气体样品。
- 5、Tenax 管经 UNITY2 热脱附仪解析后直接用 GC/MS 进行样品分析，醛酮类经乙腈洗脱之后洗脱液直接进液相分析。

以下是检测中所需要的实验设备器材以及规格要求：

实验器材	器材名称	规格要求
气体采样袋	Tedlar 气体采样袋	10L 或 10L 以上 Tedlar 采样袋
气体采集设备	恒流气体采样器	FLEC 泵，流量范围：100ml/min~1000ml/min，可调。
	采样连接导管	材质为聚四氟乙烯或硅橡胶管
	Tenax 采样管	国际标准吸附
检测分析仪器	全自动热脱附仪	UNITY2
	气相色谱/质谱仪	ThermoFisher GC/MS Trace1300-ISQ
	高效液相色谱仪	ThermoFisher U3000
清洗仪器	Tenax 采样管老化仪	TC-20，20 位多吸附管老化仪

四：检测仪器详细参数

1、气质联用仪



产品名称	Trace-1300-ISQ		数量
气质联用仪（VOC检测）	气相色谱部分	电子气路控制（EPC）	1
		不少于 13 个通道的 EPC 用于控制进样器，检测器或辅助气	
		EPC 设置精度：0.0010psi	
		操作温度：室温以上 4℃至 450℃	
		程序升温阶段：20 阶 21 平台	
		控温稳定度：<0.01℃（在 1℃环境温度变化时）	
		最大升温速率：120℃/min	
		保留时间重现性<0.008%或<0.0008min	

		进样口都标配扳转式顶部密封系统	
		柱箱冷却降温，从 450℃ 到 50℃，最快只需要 3.5min	
		进样口最大流量设置：1250ml/min (H2 或 He)	
	质谱部分	质量数范围：1.6–1050amu，以 0.1amu 递增	
		质量轴稳定性：优于 0.10amu/48 小时	
		EI 敏感度:1pg 八氟萘 (OFN)，信/噪比≥600:1	
		最大扫描速率：≥12,000amu/秒	
		质谱工作站可根据全扫描得到的数据，自动选择目标化合物的特征离子并对其进行分组，最后保存到分析方法当中，无需手动输入。(AutoSIM)	
		EI 源灯丝：备有两根长效灯丝的惰性离子源，两根灯丝可以交替使用	
		离子化能量：5–241.5eV	
		离子源温度：独立控温，150℃–350℃可调	
		质量分析器：整体石英镀金双曲面四级杆，独立控温，160℃–200℃	
		EI 离子源：采用完全惰性的材料制成，非涂层惰性 EI 源	
		真空系统：分子涡轮泵≥280 升/秒，2.5m ³ /min 机械泵	
		气质接口温度：独立控温，100℃–350℃	
		质谱仪 还应具备以下特征：eMthod 功能、痕量离子扫描 (TID) 和归一化调谐功能 (Gain Normalization Auto tune)	
		GC/MS 系统兼容 H2 载气模式，具有防爆等安全特性	
		质量分辨率：单位质量可调谐	
		检测器：配备长寿命 EM 的 TAD	
		质量过滤器保护：TK 入口透镜	
		结构紧凑，无需冷却水及压缩空气冷却	
	数据处理	软件：中/英文可选	
		气相色谱-质谱仪具有保留时间锁定 (RTL) 功能	
		此功能通过软件自动调整仪器工作参数，在五个不同工作条件下进样，分析锁定目标化合物而实现。保留时间重现性< 0.0012min；峰面积重现性：<2.0%RSD	
		手动/自动调谐，数据采集，数据检索，分析结果报告，定量分析及谱库检索功能	
		具有同时定性、半定量功能，无需标样即可给出 900 种以上化合物的定性与半定量数据报告	

		质谱数据处理软件可根据保留时间锁定谱库当中标准保留时间和质谱信息对样品当中可能存在的目标化合物进行自动搜寻，并显示搜索结果。搜索结果应显示每个化合物的实测保留时间与谱库当红其标准时间的偏差，定量及确定离子之间的标准丰度比实测丰度比等以供使用者准确定性	
		具备早起维护预测功能（EMF）	
		2011 版 NIST 谱库	

2、热脱附仪



产品名称	UNITY-2		数量
热脱附仪 (VOC 采集 UNITY 英 国)	热脱附仪	电子气路控制，精度达到 0.0010psi 对热脱附进行气路控制，能精确控制载气，冷阱进出口分流流量	1
		初级（管）附拖柱温箱，温度范围：35℃-425℃；可设增量为 1℃	
		脱附时间：1-999.9min；可设增量为 0.1min	
		电制冷的石英冷阱，无需液体制冷剂。电子制冷装置可将阱冷制-30℃	
		电子流量控制：2ml/min-100ml/min	
		石英冷阱吸附剂填充部分长度为 60mm，可填充一种至四种吸附剂	
		样品流路	
		阀门温度范围 50℃-210℃，增量为 1℃	
		传输线温度范围 50℃-225℃，增量为 1℃	
		材料完全惰性，由 PTFE，石英，惰性涂层不锈钢管和无涂敷熔石英管组成流路	
		它与最具活性样品如硫醇、化学毒剂例如 VX 也能兼容	

		电子控温技术,无需液氮制冷,能更有效的快速升温 and 降温,加热速率超过 100℃/S,避免了冰塞的问题出现,使脱附效率更高,分离效率更佳。即使是定量保留超挥发性的物质如氟里昂或乙炔	
		冷阱升温速率: 1℃-100℃/sec 可选	
		使用专门的惰性阀门,阀门加热均匀,隔开气相色谱(或其他分析系统)和热脱附仪。这使得他与活性化合物和半挥发物如邻苯二甲酸二癸酯,苯并吡兼容,并且冷阱的反吹脱附无需任何制冷剂,可测宽沸点范围内的样品	
		无柱头聚焦时,以最快阱升温速度加热,得到的半峰宽一般小于 2s	
		对高分辨毛细管气相色谱,无柱头聚焦时最小脱附流量 2ml/min,有柱头聚焦时最小脱附流量 1ml/min	
		应用范围宽:一套系统可同时分析 VOC 和热不稳定化合物(如硫醇等),无需更换阀门等硬件	

3.多管吹扫干燥仪 TC-20



产品名称	多管吹扫干燥仪 TC-20		数量
多管吹扫干燥仪 TC-20	老化仪	适用多种国际标准方法： 欧洲标准 ENISO-16017，ISO-16000-6，EN14662，美国 ASTM D6196，US EPA TO-15，US EPA TO-17，NIOSH 2549 等众多国际标准方法	1
		最高效的解析冷阱以及加热速率： 最新配备了 60mm 长的吸附剂冷阱，能吸附住更多的样品，同时采用最先进的电子控温技术，无需液氮制冷，能更有效的快速升温以及降温，加热速率超过 100℃/s，避免了冰塞的问题出现，使解析效率更加高，分离效果更加好	
		Markes 专利的惰性阀门，可以保证从低浓度到高浓度的样品在不同的温度下进行热脱附，并且保证回收率。吸附管可承受最高温度为 425℃，整个管理完全惰性，保证了不稳定化合的定量分析准确性	
		具有备份功能，可以用于关键样品的再收集，对阳性样品重新分析，新方法的快速研发、数据的验证等工作，提供了最可靠的置信度	
		可以与 100 位自动进样器 ULTRA2 连接，也可以与罐进样系统 Series2 Air Server 连接，还可以与顶空进样器 HS5-TD 连接，满足各种不同热脱附应用	
		可同时处理 20 个国际标准吸附管 (4-英寸 x 3 ½ -英寸) 除水和吸附管老化清洗	

		加热温度范围到 400 度，可进行梯度升温	
		控温精度为 1℃	
		时间控制最少可达 99 小时. 梯度为 1min	
		载气可使用脱烃氮气	
		带有活性碳过滤器防止污染室内空气	
		带有温度液晶显示控制	
		冷阱升温速率：1℃-100℃/sec 可选	
		旋转手柄设计, 方便安装吸附管	
		所有吸附管可使用相同的流速, 保证老化效果	
		具有压力表直接显示老化气体压力，防止干烤	

4.烘箱



产品名称	鼓风干燥箱 GZX-GF101-5-BS- II（上海龙跃）		数量
烘箱	烘箱	进风口开关自如、风道结构合理、工作室温度均匀性好	1
		不锈钢制成的工作室即美观大方又便于清洁	
		设定温度具有保护装置，采用微电脑智能控温仪控制温度，设定、测定温度均为数字显示，控温精确、可靠	
		容积：960 升	
		温控范围：50～300℃	
		温度波动性：±1℃	
		温度均匀性：±2.5℃%	
		电源：380V，50HZ	
		功率：7000W	
		外形尺寸：128*98*145cm	
		工作室尺寸：100*80*120cm	
		具有压力表直接显示老化气体压力，防止干烤	

5、高效液相色谱仪



戴安中国有限公司

产品名称	U3000		数量
高效液相色谱仪	四元泵系统	四元梯度泵系统	1
		压力：0-5880psi	
		流量：0.001-10.000ml/min，以 0.1ml/min 为增量	
		精度：≤0.07%RSD	
		具备伺服控制主动入口阀	
		可变冲程设计（20ul-100ul）	
		用户自主溶剂压缩校正因子设置	
		流速准确度：±10%	
	柱温箱系统	温度设置范围：可主动升/降温，室温下 10℃-80℃，启用宏命令可达 90℃	
		柱容量：3 根以上	
		能对流动相进行柱前预加热和预冷却	
		左右两个控温模块，半导体控温，左控温模块 3ml，右控温	

		模块 6ml，且为独立控温	
		控温速率：室温加热至 40℃，5min；40℃降温至 20℃，10min	
		控温精度：±0.15℃	
	自动进样系统	≥100 个样品位	
		进样体积：0.1-100ul	
		进样精度：<0.25%RSD（5-100ul）	
		进样准确度：±1ul	
		自动进样器均采用深色避光盖板，内安装有照明装置	
		最高耐压：600bar	
		可进行编程进样，用于进行柱前衍生，柱前样品自动稀释，自动混合等复杂进样方式	
		具有自动振荡功能	
		高压计量泵进行样品的定量，准确度高，维护少，避免气泡进入	
	真空脱气机系统	最大流速：5.0ml/min/流路	
		流路数目：≥4	
		PH 耐受范围：1-14	
	紫外检测器系统	可变波长紫外检测器	
		波长校正：氘灯和内置钛玻璃自动校正	
		波长精度：1nm	
		基线漂移：1*10 ⁻⁴ AU/h（1ml/min 甲醇）	
		噪音：±0.25*10 ⁻⁵ AU（1ml/min 甲醇）	
		可编程时间表：波长，峰宽，氘灯开/关，信号自动回零，峰反转，采样时间。	
		信号采集速率：80Hz	
	软件系统	整套仪器符合的相关法律法规，符合认证条件，全自动设置、优化、采集、处理、报告分析软件	
		定量分析软件：峰面积或峰高、外标法、内标法、峰比值等	

6、其他辅助设备



Tedlar 采样袋



Tenax 采样管



FLEC 泵



真空泵



VOC 充气装置



DNPH 采样管



超声波清洗器



样品保存箱



固相萃取装置

7、ICAP-7400 电感耦合等离子体发射光谱仪



产品名称	ICP-7400		数量
全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪	全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-7400	应用范围：适用于对各类样品中主量、微量及痕量元素的定性、半定量和定量分析	1
		1. 仪器工作环境	
		电压：220VAC±10%	
		室温：15-30℃	
		相对湿度：20%-80%	
		2. 仪器总体要求	
		该光谱仪采用最新设计，技术先进超前，能快速一分钟内分析几十种元素含量，样品用量少，消耗成本低。仪器必需包括高频发生器、等离子体及进样系统、分光系统、检测器、分析软件和计算机系统，全自动控制	
		3. 检测器	
		带高效半导体制冷的固体检测器，在光谱仪波长范围内具有连续像素，能任意选择波长，且具有天然的防溢功能设计，并提供英文说明材料证明	
		检测单元：大于 290,000 个检测单元	
		冷却系统：高效半导体制冷。温度：≤-45℃，启动时间：<	

		3 分钟	
		光学系统：恒温驱气型中阶梯分光系统	
		单色器：中阶梯光栅，石英棱镜二维色散系统，高能量	
		光室：带精密光室恒温 $38^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，驱氩气或氮气，驱气量为 1L/min. 并提供英文说明材料。	
		波长范围：166–847nm，全波长覆盖，可测 Al167.120nm，P178.2nm，B182.6nm。可用波长有 55000 条，并提供英文说明材料说明。	
		光学分辨率（FWH）： $\leq 0.007\text{nm}$ 在 200 nm 处，0.014nm 在 400nm 处，0.021nm 在 600nm 处（分辨率和检出限指标须在相同条件获得），并提供英文证明材料。	
		4. 等离子体	
		等离子体观察方式：双向观测(即水平加垂直观测)	
		RF 发生器：固态发生器，水冷，直接耦合、自动调谐，变频，无匹配箱设计。输出功率 $\geq 1300\text{ W}$ ，并且连续可调。	
		频率：27.12MHZ	
		5. 进样系统	
		炬管：可拆卸式，快速插拔式连接，辅助气及保护气管路均采用固定设计，在拆装炬管时对气体管路无需任何操作。	
		2.0mm 中心管	
		雾化器：高效同心雾化器	
		雾化室：旋流雾化室	
		废液安全在线自动监控：有废液传感器，能对仪器状态进行实时自动的监控，保障数据准确及仪器使用安全。	
		蠕动泵：采用与同品牌 ICPMS 相同的蠕动泵，4 通道，泵速 0–125rpm 连续自动可调	
		气路控制：三路气体全部软件控制。采用质量流量计，精度 0.01L/min	
		6. 分析软件	
		基于网络化连接与控制的多任务、多用途操作平台。符合 21CFR Part 11 的要求，具有登录口令保护，多级操作权限设置和网络安全管理，具有历史记录和电子签名功能。	
		软件操作方便、直观，具有定性、半定量、定量分析功能	
		具有同时记录所有元素谱线的“摄谱”功能，可快速定性和半定量分析，并能永久保存和自动检索操作软件,并可永久保存和日后再分析。	
		具有多种干扰校正方法和实时背景扣除功能	
		仪器诊断软件和网络通讯，数据再处理功能	
		兼容多种仪器控制，与 ICP-MS, HR-ICP-MS, NSX, Quad-ICP-MS 等 8 种仪器使用同一软件控制平台，能有效减少培训成本。	
		软件模块化的设计为仪器和辅助插件整合在单独的工作流程中提供了一个灵活的框架。除了仪器插件，软件还为自动	

		进样器、自动稀释器及主要的色谱、激光烧蚀系统配有集成插件。	
		数据采集模式有快速模式和精密度模式可选	
		快速波长校正：采用 C, N, Ar 线对波长进行快速自动校正，无需额外标准溶液，点燃等离子体后即可自动进行，并且在 30 秒内自动完成	
		炬管准直：炬管采用卡式固定位置设计，重现性好，在安装完炬管后即自动完成准直，无需额外的手动操作和标准溶液	
		7. 分析性能	
		分析速度：≥每分钟 70 个元素或谱线，而且每条测量谱线的积分时间≥10 秒	
		样品消耗量：< 2ml，测定大于 70 个元素	
		谱线灵活性：可对分析元素的任何一条谱线进行定性、半定量和定量分析，便于分析研究	
		测定谱线的线性动态范围：≥10 ⁵ （以 Mn257.6nm 来测定，相关系数≥0.9996）	
		内标校正：同时的内标校正，即内标元素和测量元素必须同时曝光	
		精密度：测定 1ppm 或 10ppm 多元素混合标准溶液，重复测定十次的 RSD≤0.5%	
		稳定性：测定 1ppm 或 10ppm 多元素混合标准溶液，连续测定 4 小时的长时间稳定性 RSD<2.0%	
		开机时间短，冷启动 30 分钟，内光学系统即可达到恒温，可稳定出数据	
		8. 整机配套设备：	
		电感耦合等离子体发射光谱仪 冷却水循环系统 计算机及打印机 两年消耗件 10KW 带交流滤波功能稳压电源	
		9. 必需的附件：	
		计算机系统 数据工作站为 P4 2.8GHz 以上, 512M 内存, 160G 以上硬盘，19” 液晶，48X 以上光驱。 HP 激光打印机 冷却循环水系统	

8. Milli-Q Direct 水纯化系统



9. 盐物腐蚀试验箱



产品名称	盐物腐蚀试验箱(上海林频)		数量
盐物腐蚀 试验箱	盐物箱	喷雾采用塔式喷雾器(塔尖高度可调节)导向盐雾雾粒细小,自然沉降;喷嘴无盐结晶,沉降量可调	1
		喷雾气体进行两级稳压调压,同期予以油污过滤、气体湿化预热	
		雾化盐水储存为内置隐藏式且储存容量大,盐水配有预热功能	
		盐水雾化前配备石英盐水过滤元件,避免喷嘴杂质堵塞尔终端试验	
		试验箱所有管道均采用加厚型氟硅橡胶管,十五年可保持不老化及龟裂	
		盐水箱具有高低水位指示	
		主要技术参数	
		温度范围: RT+5℃~55℃	
		空气饱和器: RT+10℃~70℃	
		湿度范围: 85~98%RH	

		温度均匀度： $\leq 2^{\circ}\text{C}$	
		温度波动度： $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$	
		盐雾沉降量： $1\sim 2\text{ml}/80\text{cm}^2.\text{h}$ （16 小时平均量）	
		压缩空气压力： 2.00 ± 0.01 （ kg/cm^2 ）	
		喷雾方式:连续/周期任选 试验时间：1～9999 H、M、S（可调）	
		周期时间:1～99 H、M、S（可调）	
		试样架:试样架可满足 $15^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 倾斜试验	
		设备使用条件	
		环境温度： $5^{\circ}\text{C}\sim +28^{\circ}\text{C}$ （24 小时内平均温度 $\leq 28^{\circ}\text{C}$ ）	
		环境湿度： $\leq 85\%\text{RH}$	
		电源要求： $\text{AC}220\text{V}\pm 10\%$ 50 $\pm 0.5\text{Hz}$ 单相三线制	
		操作环境需要在室温 30 度以下而且通风良好	
		机器放置前后左右各 50 公分不可放置东西	

10、MDS—15 密闭高通量多功能微波消解仪



产品名称	MDS—15 密闭高通量多功能微波消解仪(上海新仪)		数量
MDS—15 密闭高通量多功能微波消解仪	微波消解仪	1. 工作条件	1
		电源：220~240 VAC、50/60Hz 、16A	
		工作环境温度/湿度：0~40 ° C / 15~80%RH	
		2. 微波消解仪主机	
		微波源：2450MHz，双磁控管高能微波场发射	
		整机安装功率：3600W	
		微波最大输出功率：2200W，微波非脉冲连续自动变频控制	
		微波炉腔：65 升工业级专业炉腔，316 不锈钢腔体，内外多层耐腐 PFA 特佛龙喷涂	
		安全防爆门设计：六层增强型钢结构自弹出防爆缓冲设计，配备电子与机械双重控制	
		高通量设计：同时处理 1~16 位密闭高压反应罐，配备 16 位转盘架；无需更换主机，可升级至 40 位或 70 位	
		一机多用：16 罐超高压常规消解，8 位全透明石英罐消解或合成，8 位 500ml 超大罐体 10 克取样量消解或萃取。	
		显示模式：大屏幕液晶实时显示反应参数和曲线变化。参数显示包括：压力、温度、时间、微波功率以及工步等；曲线显示反应罐温度和压力；双页面显示，一键自由切换	
		冷却方式：炉腔内自动风冷、炉腔外自然冷却	

		排风系统：大功率耐腐蚀轴流式风机，排风量为 3m ³ /min，样品由 200℃降温至 60℃仅需 20 分钟	
		排风系统：大功率耐腐蚀轴流式风机，排风量为 3m ³ /min，样品由 200℃降温至 60℃仅需 20 分钟	
		多重安全保障：仪器设有多种主动和被动安全保护功能，温压闭环精确控制；弹出式缓冲安全防爆平移炉门结构；异常运行报警；炉门双重锁定自检系统等	
		产品经通过 UKAS 质量体系认证和欧盟安全 CE 认证	
		可配远程无线可视监控系统，普通手机及平板电脑即可实现对消解过程的观察与监控	
		3. 压力测量控制系统	
		非接触式压电晶体压力传感，实时连续测量并控制压力	
		封闭传输方式，且不受微波电磁场干扰	
		控压范围：0~10MPa (100atm, 1500psi)	
		控压精度：0.01MPa (0.1atm, 1.5psi)	
		实时控制并显示反应罐内的压力数值和升压曲线	
		4、温度测量控制系统	
		采用高精度铂电阻直接测量反应罐内温度	
		测温范围：0~300℃	
		测温精度：±1℃	
		温度设定增量为 1℃	
		实时控制并显示反应罐内的温度数值和升温曲线	
		可选配 IR 红外全罐扫描测温系统	
		5、密闭高压反应罐	
		超高强度框架式反应罐结构	
		最高承受压力：10MPa(1500psi)	
		最高承受温度：300℃	
		罐容积：100ml	
		外罐材料：超强宇航复合纤维材料	
		内罐材料：TFM（增强改进型聚四氟乙烯）4	
		最大批处理量：16 罐	
		定量垂直爆破结构与爆裂块设计：保证样品的完全密封无泄漏与定量安全泄压相结合；无需其他易耗品。	
		6、配置要求：	
		65 升工业双磁控管微波炉	1 台
		压电晶体传感器	1 套
		高精度铂金电阻温度传感器	2 套
		超高压微波反应罐框架	16 幅
		全封闭防腐超强宇航复合纤维外罐	16 套
		微波反应内罐总成（TFM）	16 套
		温度和压力主控附件	1 套
		16 孔溶样杯架	1 个

ELV 指令中四种有害物质检测方法

摘要:

欧盟和我国 ELV 指令的出台将对我国汽车工业产生巨大的影响,如何对汽车产品中所限制的有害物质进行精确测量显得意义重大。文章总结了国际通用标准中关于 ELV 指令中的铅、汞、镉以及六价铬等 4 种有毒有害物质的检测方法和准则,对从事汽车及零部件重金属检测有一定帮助。

1、欧盟 ELV 指令及其对我国的影响

随着汽车废弃物污染的日益严重,各国政府和相关组织已经开始进行汽车废弃物污染的立法和标准工作。欧盟议会和理事会在 2000 年 9 月 18 日颁布了“2000/53/EC 关于报废汽车的技术指令”,规定在 2003 年 7 月以后,原则上禁止使用铅、汞、镉和六价铬,这也是全球首次对汽车材料中的含重金属问题进行规范,目的是想通过减少重金属的使用来达到降低报废汽车中重金属的排放量,从根本上减少对环境的污染。随后,欧盟又相继颁布了“2002/525/EC”和“2005/673/EC”的技术指令,对“2000/53/EC”技术指令中的附录二中关于重金属禁用的豁免条例进行了修订,这样就形成了欧盟对汽车产品重金属禁用的技术法规体系。在欧盟“2000/53/EC 关于报废汽车的技术指令”的启迪下,世界各国纷纷加强重金属在汽车上禁用的立法工作和应对策略,各大汽车制造商均制定了内部技术规范,禁止和限制重金属在汽车零部件上的应用。同时,我国的汽车企业为了扩大出口和应对即将于 2010 年出台的国家法规,也开始了汽车重金属的禁用工作和相应的对策。本文总结了目前对重金属检测的标准,概述了 4 种重金属的实验室检测方法和思路,希望给同行以参考和借鉴。

2、四种有害物质的检测方法

2.1 样品的制备和预处理

一般含有有害物质的汽车零部件的分析检验程序应包括采样与保存,样品消解或制备和特定成分的仪器分析等步骤。而在任何分析技术中,样品的制备是最重要的步骤,样品制备和保存的好坏直接影响仪器分析结果的精度,因此对样品采集和预处理步骤需要特别注意,严格按照相应的标准操作。样品在进行仪器分析前一般需要进行预处理。常用的预处理方法有湿法消解、干法消解、微波消解、浓酸灰化、索氏萃取(又称索氏抽提)等。对于铅及其化合物,可以使用微波消解、湿法消解、硝酸灰化和干法消解等;对于镉及其化合物,也可以使用微波消解、湿法消解、浓酸灰化和干法消解等;对于汞及其化合物,可以使用微波消解的方法,还可以使用硝酸在烧瓶中回流消解形成汞溶液;而对于六价铬,分为含六价

铬的化合物和含六价铬的镀层，含六价铬的化合物可以使用湿法消解、微波消解或碱液提取法，相应的含六价铬的镀层可以使用水煮法和点测试法。下面简要介绍一下微波消解系统。

微波是指频率在 300MHz~300GHz 之间的电磁波，波长在 100cm~1 mm 之间，即远红外线与无线电波之间。为了防止民用微波对无线电通讯、广播、雷达、电视等造成干扰，国际上规定工业、科学研究、家用等民用微波的频率为 2450 ± 50 MHz，因此实验室微波消解系统的频率基本在 2450MHz 附近。微波能穿透绝缘体比如玻璃、陶瓷、塑料(PE、PS)、石英、纸张等，而几乎不被吸收；微波在遇到金属时也不被吸收，但产生反射。相反，微波容易被极性分子材料如水、酸等吸收，并引起材料自身温度的上升。利用这样的原理，微波消解系统被用来消解聚四氟乙烯(PTFE)、工程塑料和难溶的金属等。微波消解具有节能、迅速高效、试剂消耗少、避免蒸发和样品污染少等优点，可以大大缩短样品处理时间，改善分析的精确度，降低分析成本。

2.2 仪器检测方法

涉及 Pb、Cd、Hg 和 Cr⁶⁺这 4 种物质的检测方法有很多，如原子光谱法(包括原子发射光谱法 AES、原子吸收光谱法 AAS、原子荧光光谱法 AFS 等)，分光光度法(包括分光光度计比色法、动力学分光光度法等)，X 射线荧光分析法(XRF)，变温红外线光谱分析法(FTIR)，电位溶出法，气相色谱-质谱法(GC-MS)等。常用测试仪器及设备有电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、原子吸收分光光度计(AAS)。下面分别就一些常用方法进行阐述。

2.2.1 能量色散 X 射线荧光分析法(EDXRF)

X 射线荧光法(XRF)的样品制备简单，能非破坏性地快速进行多元素分析，可以迅速筛查汽车零部件中的有害成分。商用的 X 射线光谱仪分为基于波长色散和基于能量色散的 X 射线荧光光谱仪，由于前者造价高，对样品有一定的要求，而后者因价格适中、对样品要求低、可以快速检测等优点而成为商用主流机器。能量色散 X 射线荧光分析法(EDXRF)也是一种无损检测方法。便携式 EDXRF 设备可以直接在现场鉴别相关物质浓度范围在 100ppm 或者 1000ppm 左右的样品，台式 EDXRF 设备比便携式设备的价格要高，但相对较为精确。对尺寸较大的物体，可先使用便携式 EDXRF 设备进行筛选，然后用台式设备对难以确定的样品进行更精确的测试；对于尺寸较小的物体可以直接使用台式 EDXRF 设备。国际电子技术委员会认为采用 EDXRF 检测设备时，检测的基本步骤应该如下：(1)筛选。使用 EDXRF 设备将被检验样品快速划分成 3 类：不合格类、灰色区域类、合格类。(2)最终检测。使用其他的元素检测设备将属于灰色区域的样品分为合格类以及不合格类。假设 EDXRF 设备检测的误差在浓度 1000 ppm(0.1%)范围的 20%，而违禁物

质的检测结果在 800ppm 以下，就可以确认为是合格的；如果超过 1200 ppm 即可被确认为是不合格；而如果在 800~1200ppm 之间，则认为是灰色区域，需要进一步使用专业的元素分析仪器进行检测。另外，考虑到多种因素，诸如样品的形状、厚度以及基体材质等对测试结果的影响，IEC 给出了样品置备、结果分析和仪器标定的方法。

2.2.2 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)

原子发射光谱法(AES)是根据待测物质的气态原子被激发时所发射的特征线状光谱的波长及其强度来测定物质的元素组成和含量的一种分析技术，该方法具有较好的选择性，在激发光源不同的情况下可得到不同灵敏度的检测形式，如在电弧光源、电火花光源和电感耦合高频等离子体光源(ICP)作用下的原子发射光谱法。目前，ICP-AES 备受人们的关注。ICP-AES(也称 ICP-OES)广泛地用于质量控制的元素分析、超微量元素的检测等领域。该检测方法具有 ng/g 级检出限、极小的基体效应、测量精度高、速度快、测量范围广等优点。通常 ICP 光学系统允许测试的波长范围在 165~1050 nm 左右，ICP 2 AES 法可以通过波长的选择，行之有效地将其他离子的干扰排除，还可同时进行若干成分的检测。

2.2.3 原子吸收光谱法 (AAS)

原子吸收光谱法是基于气态的原子对于同种原子发射出来的特征谱线具有吸收能力，通过测量试样的吸光度进行定量检测的方法。AAS 是目前最常用的汞的检测方法，我国的汞监测标准中，环境保护基本都采用该方法检测。AAS 还可以对铅、镉、铬(VI)进行有效的检测。常见的 AAS 法有火焰式原子吸收光谱法(FLAA)、石墨炉式原子吸收光谱法(GFAA)等。两者的主要区别是前者的检测极限为 ppm(10^{-9})级，后者为 ppt(10^{-12})级。一般而言，AAS 仍然只限于溶液中金属元素含量的测定，因此固体样品必须经过预处理变成相应的溶液，再进行检测。但金属的侦测极限、灵敏度及最适当的分析浓度范围，将会随着样品的基质及原子吸收光谱仪的机种而变化。连续稀释、添加稳定剂等方法可以消除或抑制基质干扰；对于设备，可以通过选取合适的单色分光器、光电倍增管、燃烧头、中空阴极灯管、石墨炉、减压阀等方法来减小由于原子吸收光谱仪机种不同而带来的影响。另外，相对于 ICP-AES，AAS 一次只能检测一个元素，需要切换元素灯，检测周期长。

2.2.4 测汞仪

测汞仪分为原子吸收型和原子发光型(冷原子荧光型)，这类仪器基本就是在原来的原子吸收仪器的基础上增加了汞的氢化物系统或其他还原系统，而省去了样品的处理时间，可以直接对样品进行测试。原子吸收型测汞仪的原理是以郎伯-比尔定律为基础，汞灯源射出的特征谱线在穿过吸收池内的汞蒸汽时，被汞

原子吸收，光信号的差值转变为电信号，就可以得出定量测试的结果，适用于低浓度范围的测量。

2.2.5 紫外分光光度计比色法

分光光度法是基于物质对光的选择性吸收而建立起来的分析方法。该方法实验设备简单、仪器造价低、检测方便、具有较高的检测灵敏度，可以用于对六价铬的分析检测。如前所述，EDXRF 法不能区分三价铬、六价铬以及金属铬元素。而分光光度计比色法则可以对六价铬进行准确测定。在用比色法进行检测时，先用水煮或碱解的方法对六价铬进行洗提(溶离)，然后在洗提的溶液中加入二苯基二氨，如果溶液里含有六价铬，它会与二苯基二氨发生反应并显现红色(通常为络化合物)。再用分光光度计在 540nm 测其吸光度，最后得出六价铬含量。

3、总结

综上所述，没有任何一种方法可以独立兼顾这 4 种物质的检测。实际生产中，往往是将这样的几种方法组合起来，选择最合适的方法。一般来说，EDXRF 可以对样品中 Pb、Cd、Hg、Cr 进行整体筛分；ICP-AES 则能更精确地分析 Pb、Cd、Hg、Cr 的含量；分光光度计比色法和 UV 法都能区分六价铬和三价铬；微波消解则可以迅速高效地对 Pb、Cd、Hg、Cr 进行定量预处理。于是，可以采取以下策略：

- 1、对样品中每种元素的总含量用 EDXRF 进行筛分；
- 2、用微波消解 Pb、Cd、Hg、Cr 进行定量预处理；
- 3、用 ICP-AES 对 Pb、Cd、Hg 进行精确分析，其中 Hg 需要氢化物系统来分离；
- 4、用紫外分析法或分光光度计比色法来分析六价 Cr(VI) 精确含量。

汽车车内 VOC 的释放和含量测试方法

1、我国汽车产业现状

据公安部统计数据显示，截至 2009 年 6 月底，全国机动车保有量约为 1.77 亿辆，其中包括：汽车 6962.60 万辆、摩托车 9122.66 万辆、挂车 103.50 万辆、上道路行驶的拖拉机 1464.18 万辆，其他机动车 2.17 万辆。可见社会经济地快速发展，汽车已经广泛地走入平常百姓的社会，成为人们生活地重要组成部分，据统计现代人每天在车内所待的平均时间是 1.5h，比在户外的时间还长，因此汽车内空气质量已经是除了室内空气外直接关系到人们的身体健康第二大因素。影响车内空气质量的因素主要有两个方面，一是汽车本身内饰物中有害气体的释放如：应用在汽车仪表板、坐垫、地毯、座套、顶棚、门内饰、隔热棉、脚垫的纺织物、聚丙烯、聚乙烯、聚氨酯、聚氯乙烯等高分子材料；另一方面是车主选择的汽车装饰物释放的有害气体，但两个方面归根结底都是汽车内部装饰件中有有害气体的挥发。2004 年，中国室内装饰协会室内环境监测中心参照国家室内空气质量标准，对新车车内空气进行抽检，结果 90% 的轿车存在空气污染，而造成车内空气污染的主要因素是挥发性有机物（Volatile Organic Compounds）即 VOC。世界卫生组织将 VOC 定义为沸点在 50~260℃ 之间的挥发性有机物主要包括甲醛、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯等。

2、车内 VOC 的来源和危害

由于汽车内空间狭小、密闭，车内 VOC 浓度远远高于室内空气，对健康造成的危害比室内更严重，如果车子在阳光下暴晒一个多小时以上，车内的有毒分子会异常活跃，VOC 的浓度会急剧增加，当 VOC 超过一定浓度时，将严重危害人们的身体健康。以甲醛为例：甲醛主要来源于汽车内的纺织品的释放，是一种无色易溶的刺激性气体可经呼吸道吸收。现代科学研究表明，当空气中甲醛浓度过高时可引起恶心、呕吐、咳嗽、胸闷、气喘甚至肺气肿，长期接触低剂量甲醛可以引起慢性呼吸道疾病、女性月经紊乱、妊娠综合症；高浓度的甲醛甚至可以毒害人的神经系统、免疫系统和肝脏。VOC 中还包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯等挥发性有机物，对人体的健康都会产生极大的危害。据美国国际技术评估中心表示：车内 VOC 可能是现代社会中人体健康的最主要的威胁之一。

3 车内 VOC 含量的检测方法

3.1 采样方法

国内外采用过的车内空气中的采样方法基本可归纳为以下 4 种：

(1) 随意环境条件采样方法，即不设定任何采样环境条件，被测车辆在随意环境条件下封闭一定时间后采集车内空气样品。国内外许多研究机构和检测机构均曾采用过该方法测试车内空气污染物，但是由于环境条件和采样时间的不确定性，其计算数据的可比性和重现性一般比较差。

(2) 德国大众汽车 VOLKSWAGEN 采样方法，即德国大众汽车公司开发的 VW PV3938 测试方法。该方法主要考察车内饰物表面在 65℃ 时 VOC 释放情况，用于开发释放 VOC 量少的内饰物的产品开发。

(3) 日本自动车工业协会 JAMA 采样方法，即日本自动车工业协会在其协会内制定的《车内 VOC 试验方法》和《降低车内 VOC 自主行动》。该方法将密闭车辆加热至 40℃，保持一定时间后测定甲醛，然后启动汽车发动机，开空调，测定 VOC。

(4) 我国在参照国内外方法的基础上，于 2008 年出台了“HJ/T 400-2007 车内挥发性有机物和醛酮类的采样测试方法”的行业标准。该标准将密闭车辆密闭 16h，然后在室温（25℃±1℃）条件下测试车内 VOC 的释放情况。

3.2 测试方法

目前开展的关于 VOC（不包括醛酮类）的测定方法主要有：固相吸附--热解析--气相色谱--质谱法（GC-MS）；采样罐--气相色谱--质谱法；固相吸附--溶剂萃取--气相色谱--质谱法等。固相吸附--热解析--气相色谱--质谱法：在不使用有毒有害试剂的情况下，用 Tenax 采样管对车内的 VOC 进行吸附，利用热脱附仪进行解析，GC-MS 进行定量，可测定较低浓度的 VOC，并且可以实现自动化；缺点是不能重复测定，但可以采取平行采样的措施予以弥补。固相吸附—溶剂萃取—气相色谱--质谱法主要是采用 Tenax 吸附管进行吸附后，用二硫化碳溶剂洗脱吸附剂，然后对吸附剂进行测定，该方法可以对样品重复测定，可以添加内标增加测定的准确度，但是该方法采用有毒试剂二硫化碳进行萃取，不仅污染环境，对实验人员的身体健康产生危害，并且不能自动测定增加人工成本和时间。采样罐法不使用有毒试剂，利用高密闭的采样罐采样，该方法也可自动测定，但是采样罐设备昂贵，并且要使用标准空白气体，增加实验难度和准确度。国内外主要还是采用固相吸附--热解析--气相色谱--质谱法，如 ISO16000—6：ISO16017—1 等，我国的“车内挥发性有机物和醛酮类的采样测试方法”的行业标准也是采用该方法。

醛酮类的测试国际上通用方法是采用 2, 4-DNPH 吸附管吸附高效液相色谱

法，该方法操作简单，结果稳定。主要原理是：采用涂附 2,4-二硝基苯肼的固体吸附剂吸附空气中的醛和酮类化合物，在酸性介质中醛和酮类化合物与 2,4-二硝基苯肼反应，形成稳定的腙衍生物，该反应具有高度特异性，用乙腈淋洗后，淋洗液用液相色谱分析，目前该方法已经被广泛应用。

4 汽车内饰物中 VOC 含量测试

汽车内饰物如塑料、橡胶、皮革、地毯、等装饰材料受热释放出的 VOC 是污染车内空气的主要原因，如果能控制汽车内饰物中 VOC 的释放，那将是从源头解决车内空气质量的有效手段。目前采用的测试内饰物中 VOC（不包括醛酮类物质）释放含量的方法有顶空气相色谱法，采样袋-气相色谱质谱法，金属罐-气相色谱质谱法。顶空气相色谱法是取一定量的样品放入顶空瓶中，在一定温度下加热，用气相色谱质谱对挥发出的气体进行测定，该方法比较简单，但重复性差。采样袋-气相色谱质谱法是将待测的样品放入一定规格的特殊采样袋中，该采样袋本身要求不含有 VOC，然后将密封的采样袋放入烘箱中在 65℃下加热 2h，用 Tenax 吸附管和采样泵进行采样，采样管可以用热脱附-气相色谱质谱法进行测定，也可以用有机试剂将吸附剂进行洗脱后，用气相色谱质谱对洗脱液进行测试。金属罐-气相色谱质谱法是将样品放入铝制的密闭金属罐中，65℃加热 1h 后，用 Tenax 管吸附 VOC，然后用有机试剂洗脱吸附剂，采用气相色谱质谱对洗脱液进行测定，同时也可以采用热脱附-气相色谱质谱法进行测试。由于采样袋价格便宜，且可以重复使用，目前多采用该方法对内饰物进行 VOC 的测试。

醛酮类的测试也是采用 2,4-DNPH 吸附管或吸附液吸附有害气体，然后用高效液相色谱法测定。将上述测试方法中的 Tenax 吸附管换成 2,4-DNPH 吸附管，然后用有机试剂进行洗脱，如果采用吸附液进行吸收则可以直接浓缩后用高效液相进行测定。

5 结论

随着国家提出振兴汽车产业，我国的汽车行业更加蓬勃发展，在不久的将来中国的汽车保有量将超过欧美日等国家，真正成为世界第一汽车大国。而对于汽车内的有害气体（VOC）的关注度虽然已经有所认识，但还没有达到发达国家的关注水平。因此，有必要加强对汽车企业和广大老百姓的宣传，提倡汽车企业在汽车内饰的研发和使用上采用环保的和低 VOC 的材料，这样不仅有利于使用者的健康，也是对汽车企业的宣传，两方利好，何乐而不为。同时由于目前的检测方法中取样程序复杂，所用设备昂贵，测试成本高，因此迫切需要加强对 VOC 测试

方法的研究和简化，使检测手段更加快捷和准确，共同为我国的汽车产业健康快速地发展贡献力量。

零部件VOC 测试方案(Tedlar Bag)

1. 适用范围

本方案规定了汽车零部件总成的挥发性有机化合物（VOC）的采样和测试方法。
适用零部件见下表1。

表1 适用零部件

序号	总成名称 英文	总成名称 中文	袋子规格 (L)
1	CARPET ASM-FLR PNL	地板地毯	2000
2	PANEL-RF	车顶板	2000
3	COCKPIT-HEAD ASM NUMBER	驾驶舱头总成件号	2000
4	CARPET ASM-R/CMPT FLR PNL	后厢地板地毯总成	500
5	SEAT ASM-DRVR	驾驶员座椅总成	500
6	TRIM ASM-FRT S/D	前门内饰总成	500
7	TRIM ASM-R/WDO PNL	后窗饰板总成	500
8	CONSOLE ASM-F/FLR	副仪表板总成	200

2. 测试对象化合物

依据“车内空气污染物浓度限值”标准讨论稿，测定：

TVOC、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮

3. 测试流程

3.1 样品处理

本测量使用有2 处以上的阀门的Tedlar 袋子（以下简称采样袋）。采样袋尺寸为50L到2000L，根据零件大小选择适当的袋子（见表1）。袋子充气体后应能密封，并保证不漏气。

3.1.1 将样品置于采样袋中，密封采样袋。

3.1.2 连接配管，用真空泵将袋内的空气抽出。

3.1.3 向采样袋中充入其体积40%左右高纯氮气，再将气体抽出。

3.1.4 再向采样袋中准确加入袋体积40%的高纯氮气，记录所充入气体的量。

3.1.4 另取一空白采样袋，不放样品，执行4.1.1~4.1.4 的步骤。

3.1.5 将两个采样袋放入采样仓中，65℃培养2h±10min。

3.2 捕集气体

捕集气体时，使用以下两种捕集管。

TENAX-TA 捕集管：苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、TVOC

DNPH 捕集管：甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮

按图1 安装捕集管、配管及采样器

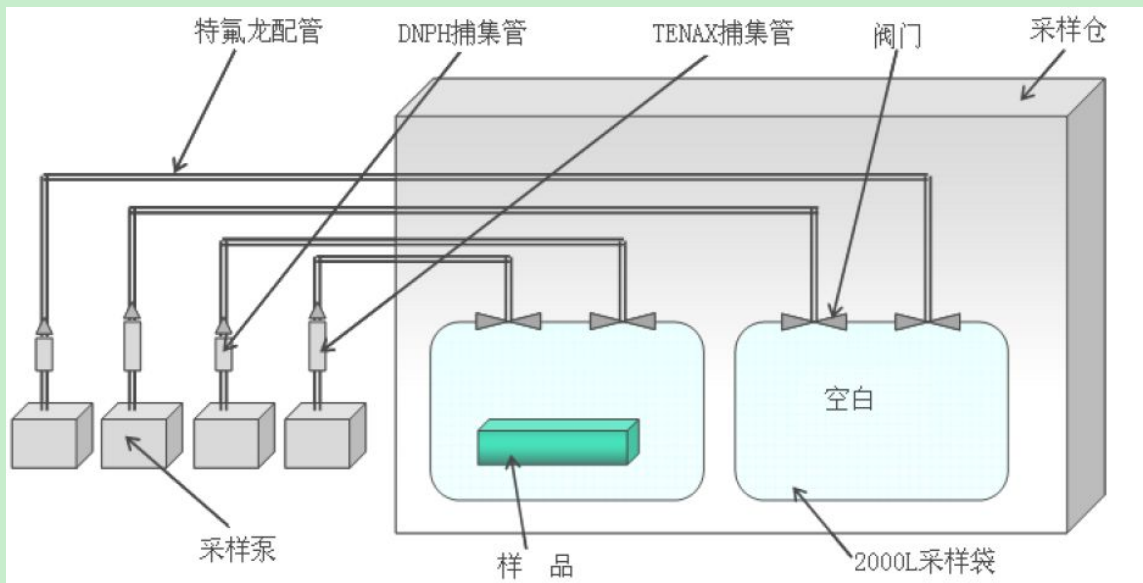


图1 采样气路图

捕集条件见下表2:

表2 捕集条件

项目	TVOC	醛类
捕集管	Tenax 管	DNPH管
采集流量 ml/min	200	800
采集时间 min	15	15
采集体积 L	3	12

在捕集气体之前，先晃动采样袋使气体分布均匀，然后按表2 的捕集条件分别捕集两根TENAX 管和一根DNPH 管。已捕集完的TENAX 管应立即进行定量分析，在无法立即分析的情况下，应用密封卡套密封管的两端，再用铝箔纸包好捕集管，并做好标记，在冰箱中冷藏（4-10℃）保管（保管期限最多一星期）。已捕集完的DNPH 管应立即用乙腈洗脱，若不能及时洗脱，应用铝箔纸包好在冰箱里低温保存（保管期限最多一星期），但保存温度不能在4℃以下，乙腈洗脱出来的溶液定容到5mL 溶液瓶里，应尽快分析，在冰箱中可保存一星期。

3.3 分析及数据处理

3.3.1 苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯和 TVOC 的分析仪器使用 TD-GC-MS，其分析及数据处理应该满足 GMW15634 标准和国家 HJ/T 400-2007 标准。

3.3.2 甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮的分析仪器使用 HPLC，其分析方法应该满足 GMW15600 标准和国家 HJ/T 400-2007 标准。