

ISO 12219-2:2012(E)道路车辆内空气 第2部分:气袋法 筛查 汽车内饰件和材料的挥发性有机化合物释放量的测定方法

警告:用户在使用本标准前,应该遵循国家有关法规,建立适用的监管制度,制定适当的健康和安全措施。

1 范围

ISO 12219 的本部分规定了采样袋用于筛查从车辆内饰件释放出来扩散到车内空气的 VOCs、甲醛等羰基化合物的测试方法。本方法用于评估和筛选新的汽车内饰件和材料,如座椅、仪表板、顶棚材料等。

ISO 12219 的本部分规定的测试方法指定的程序,是用采样袋筛查 VOCs、甲醛等羰基化合物。

ISO 12219 的本部分规定了设计、施工、性能、评估,以及用于检测汽车内饰件释放出来的气相有机物释放量的采样袋的使用。

3 术语和定义

3.1

汽车内饰件 vehicle interior part

指在汽车内部使用的部件,包括黏合剂、涂层等相关材料。

3.2

采样袋值 sampling bag value

从试样释放出来的 VOCs、甲醛等羰基化合物中某一气体成分的浓度增量,再乘以采样袋中充入的气体总量。

3.3

试样 test specimen

用于测试的零部件或从汽车内饰件剪切出的有代表性的材料样品。

3.4

挥发性有机化合物 volatile organic compound VOC

3.5

总挥发性有机化合物 total volatile organic compounds TVOCs

4 原理

ISO 12219 的本部分规定的测试方法,是一个计算从汽车内饰件释放出来的 VOCs、甲醛等羰基化合物的采样袋值的方法。

把一个或多个试样放入采样袋,加热到给定温度,然后在采样袋收集的气体中,取出部分测定测试浓度。通过测试浓度与相应的空白浓度的比较,就可以计算出从一个试样释放出来的 VOCs、甲醛等羰基化合物的采样袋值(见第 10 章)。

整个测定程序的分析部分,包括根据 ISO 16000-6,使用的吸附管采集 VOCs,随后的热解吸和气相

色谱分析;根据 ISO 16000-3,使用的 2,4-二硝基苯肼(DNPH)吸附管采集甲醛等羰基化合物,然后用高效液相色谱(HPLC)紫外吸收分析测定。

本部分规定的 VOCs 的分析方法,测定浓度范围在亚微克每立方米~几毫克每立方米。本方法适用于测定挥发性范围从 *n*-C6 至 *n*-C16 的非极性和弱极性的 VOCs。

本部分规定的甲醛等羰基化合物的分析方法,测定浓度范围大约在 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

5 设备和材料

5.1 概述

测定汽车内饰件释放出来的 VOCs 和甲醛等羰基化合物的采样袋值,所需的测试设备和材料主要有以下几种:

- 采样袋;
- 氮气或空气(填充气体);
- 恒温烘箱;
- 采样泵;
- 积分流量计;
- 气体分析仪;
- 吸附剂管和 DNPH 采样管。

5.2 采样袋

5.2.1 概述

ISO 12219 的本部分中所用的采样袋该按照 5.2.2、5.2.3、5.2.4 和 7.2。

5.2.2 材料和容量

采样袋材料应是惰性、防渗和无吸附作用,可用含氟树脂,如聚氟乙烯(PVF)、全氟(乙烯/丙烯)塑料,且应满足 7.2 中规定的性能特征。采样袋容量应至少 10 L。

5.2.3 气密性

采样袋用释放量低的胶带或热粘合牢固地密封,以便与不受控制的环境空气隔离。

5.2.4 空白浓度

空白浓度(本底噪声)是指不放入任何样品的采样袋,加热至测试温度 65°C 时所测得的浓度,应尽可能地低,如甲醛等羰基化合物应低于 $0.075 \mu\text{g}/\text{袋}$,VOCs 低于 $0.05 \mu\text{g}/\text{袋}$,以便不会干扰测试结果。

5.3 气体纯度

充入采样袋的氮气或空气应是纯的和干燥的。VOCs、甲醛等羰基化合物的浓度须应尽可能地低,这样就不会影响测试结果。

气体或空气的纯度应符合 ISO 16000-3 和 ISO 16000-6 的要求。

5.4 恒温烘箱

在烘箱中的温度是可控制的,能够维持一个恒定和均匀的温度。

恒温烘箱中加热采样袋,应能均匀控制温度在 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.5 抽气泵

真空泵或其他设备,能够迅速地将采样袋抽真空的设备均可使用。

5.6 积分流量计或气体流量计

用积分流量计或气体流量计($V\pm 0.1\text{ L}$,其中 V 是体积)测定的采样气体或其他气体的体积,必须调整到标准状态下($23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 101.3 kPa)的体积。

5.7 气体分析仪

VOC的分析,按ISO 16000-6进行,用热脱附(TD),用配备质谱仪(GC-MS)和一个可选的氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪。高效液相色谱仪(HPLC),用于甲醛等羰基化合物的分析。

注1:使用的气体分析仪,根据ISO 16000-3,ISO 16017-1和ISO 16000-6,但可以使用其他具有相同或性能更好的设备。

注2:在工业实验室的例行测定,也可选用较简单的分析仪器(例如TD-GC/FID)。

5.8 气体采样设备

用Tenax-TA®1)或Tenax-GR 2)吸附剂填充的吸附管,用于采集气相有机物的范围,按ISO 16000-6的规定,挥发性范围从正己烷至正十六烷。需要注意的是替代吸附剂或吸附剂的组合,可检测挥发性范围更宽的化合物。见ISO 16017-1或ISO 16000-6:2011,更多细节见附录D。

在ISO 16000-3中所描述的DNPH采样管,用于甲醛等羰基化合物的采样和分析。

6 测试条件

6.1 概述

测试条件应按照6.2~6.6。测试环境须有足够的通风,以尽量减少本底影响。

6.2 试样尺寸

一个试样上表面的面积通常为 100 cm^2 (如 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$)。试样的厚度没有规定,但在检验报告中应注明厚度。

注:切边不需要密封。

6.3 试样保存(保存时间和保存条件)

试样应在制备后4周内测试。每个试样应适当地包裹和保存,以便不被化学物质污染,受热、湿度或其他因素的影响。

检验报告应注明保存时间和保存条件。此规定也适用于相关方之间协商约定的条件。

试样制备和保存的详细信息参阅附录A。

6.4 加热温度

采样袋应均匀地加热到 $65\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

选用其他加热温度,可由相关方协商约定。

6.5 加热时间

采样袋须加热 $2\text{ h}\pm 5\text{ min}$ 。

6.6 采样袋充入气体量

试样放入采样袋后抽真空。采样袋充入 5 L 纯净干燥的气体。
用泵直接充入气体是不合适的,因为有污染的潜在风险。

7 测试条件验证

7.1 测试条件监测

加热温度应监测和记录。
温度测定仪器精度应在 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.2 回收率

回收率定义:采样袋中收集的 VOCs、甲醛等羰基化合物的总量,与供给采样袋中的 VOC、甲醛等羰基化合物的已知总量之比。

检验 VOCs、甲醛等羰基化合物的回收率,应使用相应的标准气体。采样袋的平均回收率,要求甲醛优于 60%、甲苯优于 70%。

注:如果有沉降效应(sink effect)和泄漏,或者校准的精度不够,就很难满足测试的最低准确度的要求。沉降效应和吸附特性,与所释放的 VOCs、甲醛等羰基化合物的种类密切相关。为了确定它们的影响,将不同分子质量或极性的 VOCs、甲醛等羰基化合物充入采样袋,进行额外的回收率检验(见 B.3)。

8 测试方法

8.1 测试设备

测试设备的设置如图 1 所示。

8.2 测试准备

8.2.1 采样袋的净化

- 采样袋用于测试前应进行净化:
- 聚四氟乙烯(PTFE)管与采样袋套筒连接;
 - 用干燥的氮气或空气充入采样袋,然后用泵抽空采样袋;
 - 充入和抽空操作,重复 3 次。

采样袋可预先加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,以降低空白浓度。使用的采样袋不应被用于其他测定,由于有记忆效应。

8.2.2 采样袋的准备

剪切净化后的采样袋的端部,将一个或多个测试试样装入,折叠采样袋的切断端,并用密封材料(如胶带)或热粘合牢固地密封。将干燥氮气或空气充入采样袋,然后抽空采样袋。再将 5 L 干燥氮气或空气充入采样袋。一个空采样袋以同样的顺序操作,作为空白袋使用。

8.3 释放量测试

将装有一个或多个试样的采样袋和空白袋,放置于维持在给定温度下的恒温烘箱中,见 6.4。将连接每个袋子的聚四氟乙烯管,通过合适的开口伸出烘箱外。两种采样袋在给定的测试时间内需要加热,见 6.5。

当采样袋被放置入恒温烘箱中时,记为测试起始时间。

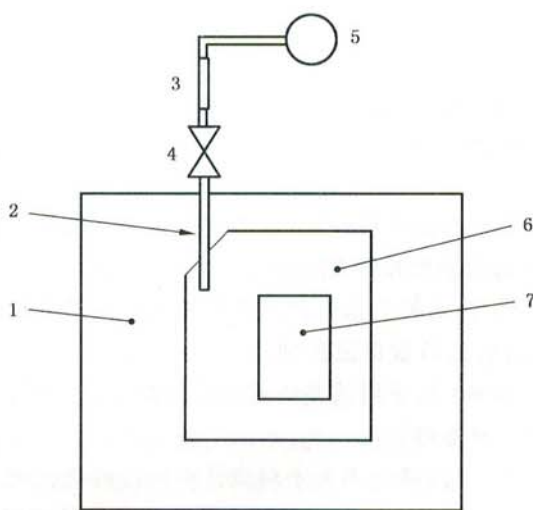
8.4 气体的采集

首先检验烘箱中的温度,在给定的测试时间内加热应该处在稳定状态,见 6.5。然后,将气相采样装置(见 5.8)与连接着每个采样袋的聚四氟乙烯管相连接。使用一个适当的连接方法,确保在气相采样装置和 PTFE 管之间的连接无泄漏现象。适用的接头包括可放入聚四氟乙烯密封垫圈的不锈钢压缩接头。

采集气体的体积,对 VOCs 为 1 L,甲醛等羰基化合物为 3 L,并经过温度校准。根据需要也可以进行其他 VOCs 的采集。

采样量限定为 3 L,可能会影响 ISO 16000-3 所报告的甲醛检出限。

采样导管应尽可能短。例如,烘箱外采样导管为 10 cm,并且加热,防止出现结露现象。



说明:

- 1——恒温烘箱;
- 2——聚四氟乙烯管;
- 3——吸附管;
- 4——阀;
- 5——泵;
- 6——采样袋;
- 7——试样。

图 1 测试设备的设置(采样导管用 PTFE 管)

9 分析方法

9.1 VOCs 的分析

按 ISO 16000-6 分析 VOCs,测定 VOCs 的测试浓度和空白浓度。

9.2 甲醛等羰基化合物的分析

按 ISO 16000-3 分析甲醛等羰基化合物,测定甲醛等羰基化合物的测试浓度和空白浓度。

10 采样袋值的计算

测定试样释放出的气体成分的采样袋值(m),单位为 μg ,按式(1)计算:

$$m = (\gamma_s - \gamma_b)V \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

γ_s ——测试浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。即装有一个或多个试样的采样袋,在测试时间内加热,所收集到一个给定 VOC、甲醛或其他羰基化合物的浓度。

γ_b ——空白浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。即没有任何试样的空白采样袋,在测试时间内加热,所收集到一个给定 VOC、甲醛或其他羰基化合物的浓度。

V ——体积, m^3 。即充入采样袋的气体体积。

11 检验报告

12 质量保证/质量控制

如果将本气袋法用于快速筛查产品的释放量,作为例行质量控制的一部分,或制造厂家的产品进行内部相互比对,ISO 12219 的本部分的性能准则适用。

然而,如果将本采样袋法用于在实验上估计产品在车舱内空气的有机气体浓度的增加量,则按照相关标准 ISO 16000-9 中给出的分析的质量保证计划。

按照 ISO 16000-3 和 ISO 16000-6,采用适当的质量控制措施,包括以下内容。

- 采样袋空白制备按第 8 章准备;
- 空白浓度可接受的水平,空白峰值不大于对应分析物的峰面积的 10%;
- 按 ISO 16000-3 和 ISO 16000-6 检查 VOCs 和羰基化合物的解吸效率;
- 收集效率,可以使用备份管或采集小于安全采样体积的不同采样量的样品进行控制;
- 测定空气采样和分析方法的重复性,平行测定的变异系数应 $\leq 15\%$,见 ISO 16000-3 和 ISO 16000-6;

注:释放量测试的重复性受被测材料的不均匀性的影响。

- C6~C16 烃类的回收率应达 95%以上,见 ISO 16000-6;
- 出示温度、湿度和流量测定可溯源检定文件。

附 录 A
(资料性附录)
试样的制备和保存的一般程序

A.1 引言

如果有必要,根据在未来获得的任何新资料,可对这些一般的程序进行审查和修订。

A.2 产品取样及试样的运输和保存

A.2.1 概述

为了测定采样袋值,汽车内饰件释放出的 VOCs 和醛类使用采样袋收集。在测试之前和过程中,目标产品应妥善处理。此方法仅适用于新的和使用在车辆装配的汽车内饰件。

A.2.2 产品取样方法

测试的产品,以正常方式制造、包裹、处理。从目标的产品中,随机抽取产品剪切成试样,立即包裹并尽快地运送到检测机构。

A.2.3 试样的包装和运输

试样应避免受化学污染或热和湿度的影响。每个试样用铝箔(光泽表面向外)或铝复合包装材料包裹,封装在聚乙烯袋或内衬透明聚氟乙烯薄膜的袋中。为了避免试样在保存和运输过程发生光致老化作用,例如,试样应放在一个纸箱内。

试样的释放特性,受运输条件影响。需要特别注意防止温度的影响。

A.2.4 试样保存直至测试

试样到达检测机构,通常尽快地进行释放量测试。

如果试样在测试之前,由检测机构所保存,应保持在 A.2.3 中所述的包装内牢固地密封,以避免在保存期间内任何降解或污染(通常保存期为 2 周)。

A.3 其他

试样的制备和保存应按照 A.2 中规定的程序。然而,相关方可以协商约定其他程序,如试样材料或制造工艺。

附 录 B
(资料性附录)
检验报告和回收率的其他信息

B.1 引言

略

B.2 检验报告

略

B.3 回收率检验方法

B.3.1 气袋法的回收率

B.3.1.1 制备三个采样袋,使用干燥的纯氮清洗3次。

B.3.1.2 采样袋抽真空,用微型注射器,注入1 μL相关化合物的标准溶液,如1 000 μg/mL VOC混合标准液。

B.3.1.3 将5 L干燥的纯氮或空气充入采样袋,并立即密封。

B.3.1.4 将采样袋放置于65 °C±1 °C的恒温烘箱中,并保持2 h。

B.3.1.5 从采样袋中采集气体。采集条件如下:

Tenax-TA ®1):平行采集1 L气体样品,流速低于250 mL/min;

DNPH:采集3 L气体样品,流速低于800 mL/min;

气体从加热的采样袋中采集。

注:也可用于有关化合物标准气体的采集。

B.3.2 气袋法空白检验

重复B.3.1中规定的程序,使用一个空采样袋,进行空白测定。

B.3.3 回收率的计算

回收率(w),用每种化合物的质量百分数来表示。将测定所得的分析数据(醛类用HPLC,VOCs用TD-GC-MS)用式(B.1)计算:

$$w = \frac{\gamma_{i,\text{means}}}{\gamma_{i,\text{std}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(\text{B.1})$$

式中:

$\gamma_{i,\text{means}}$ ——测试浓度的化合物*i*(VOC、甲醛或其他羰基化合物)的浓度,μg/采样袋。

$\gamma_{i,\text{std}}$ ——标准气体的化合物*i*(VOC、甲醛或其他羰基化合物)的浓度,μg/采样袋(见7.2)。

每种物质的浓度值应减去空白测试值。回收率的计算,为三个单独的采样袋实验的平均值。

参 考 文 献(略)