

ISO 12219-4:2013(E)道路车辆内空气 第4部分:小环境舱法 汽车内饰件和材料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 12219-4 的本部分规定了一个定性和定量分析方法。在模拟真实使用条件下,使用小测试环境舱(小环境舱),测定从车辆内饰材料释放出的气体有机化合物,包括挥发性和一些半挥发性化合物。本方法主要用于评估新汽车内饰部件,但用过的汽车零部件原则上也可参照使用。

3 术语和定义

3.1

空气交换率 air change rate

每小时流入小环境舱内的清洁空气体积与小环境舱空舱的实测体积的体积比。

[ISO 16000-9:2006 定义 3.1,修订版]

3.2

空气循环 air circulation

空气在小环境舱内的理想混合。

3.3

空气流量 air flow rate

单位时间流入小环境舱的空气体积。

[ISO 16000-9:2006 定义 3.2,修订版]

3.4

空气样品 air sample

采集小环境舱内有代表性的定量体积的空气。

3.5

空气流速 air speed

空气介质在测试样品表面上的流动速度。

3.6

本底浓度 background concentration

在小环境舱空舱出口处检测到的一个指定的挥发性有机化合物 VOC_x ,或一组挥发性有机化合物的浓度。

3.7

清洁气源 clean air supply

略

3.8

小环境舱 small chamber

略

3.9

小环境舱浓度 **small chamber concentration**

略

3.10

释放 **emission**

略

3.11

理想的空气混合 **ideal air mixing**

略

3.12

供给气体 **supply air**

略

3.13

产品负荷系数 **product loading factor**

略

3.14

回收率 **recovery rate**

略

3.15

样品 **sample**

略

3.16

比释放量 **specific emission rate**

产品比释放量 q_x , 表示在从试验开始的给定时间内, 单位时间从产品释放出挥发性有机化合物的质量。

注 1: 面积比释放量 q_A 用于 ISO 12219-4。其他一些比释放量是根据不同的要求来定义, 例如, 长度比释放量 q_l 、体积比释放量 q_v 、和单位比释放量 q_u 。

注 2: 术语“面积比释放量”与术语“释放量因子”有时平行使用。

[ISO 16000-9:2006 定义 3.11, 修订版]

注 3: 比释放量的单位是以单位时间质量来表示。

3.17

部件表面 **surface of the component**

汽车内饰件表面 **surface of the automotive interior product**

由汽车部件或内饰件轮廓所构成的同时能够渗透逸出有机物质的表面。

4 符号

符号	名称	单位
t	时间	小时或天
γ_x	物质 x 的质量浓度	微克每立方米
q	面积比空气流量(= n/L_A)	立方米每平方米小时

q_u	单位比释放量	微克每小时
q_l	单位长度释放量	微克每米小时
q_A	单位面积释放量	微克每平方米小时
q_V	单位体积释放量	微克每立方米小时
q_m	单位质量释放量	微克每千克小时
n	空气交换率	每小时
L_A	环境舱表面负荷	平方米每立方米

5 原理

一个汽车内饰总成或部件放入一个几乎理想混合的小环境舱($0.5\text{ m}^3\sim 4.0\text{ m}^3$)内,在特定的温度、湿度和空气交换或空气更新的条件下保存。部件释放出的有机物质在小环境舱中累积,并通过气流将其载带出来。

在特定的时间内进行采集空气样品。采用化学分析方法定性和定量测定小环境舱空气挥发性物质的浓度,由此就可求出测试材料中目标化合物的释放速率。

6 释放试验平台的准备

6.1 组件

测定气体释放量的测试平台,由以下功能组件或操作组件构成:

- 小环境舱;
- 空气循环;
- 纯净气源;
- 温度、湿度、流量的控制和调节;
- 采样导管。

结构、排列、组合和各个功能组件表面的光洁度,没有强制性的准则。第7章给出了连续测定的质量保证措施。

6.2 小环境舱

6.2.1 一般

小环境舱是一个密闭容器,容积为 $0.5\text{ m}^3\sim 4.0\text{ m}^3$ 。典型的标准小环境舱的容积为 $1\text{ m}^3\pm 0.05\text{ m}^3$ 。该环境舱容积应在试验报告中说明。里面有一个用于混合空气的装置和一个用于以保证汽车零部件放置时不接触舱壁的支架。进气口管和出气口管应设有调节装置,可调节空气交换率(换气)或测试空气。小环境舱的示例图如图1所示。

6.2.2 材料

通用规范和要求,适用于所有类型的小环境舱,规定如下。

小环境舱方法需要以下关键组件:

- 小环境舱气密设备;

- 小环境舱的舱壁面和放置部件的支架,采用电抛光优质钢制成。不能因技术原因,设备或内部组件不采用电抛光优质钢材,应选择对有机物质具有低释放和低吸收的材料;
- 加热设备和温度控制系统;
- 采用导管由一种惰性的、不释放、不吸附的非吸附性材料构成。如有必要,导管可加热以防止冷凝沉积在内壁上。采样导管的长度应尽可能短,限于 3m 左右;
- 纯净气源和加湿系统;
- 适当的监测和控制系统,以确保试验是按照指定条件下进行。适当的气体采样管也需要。

用于密封小环境舱门或盖子的任何密封材料,如垫片或 O 型圈,应是低排放和低吸收。这些组件不应对本底浓度有显著贡献。O 形圈或垫片应该容易拆卸,以便清洗或更换。这些组件与小环境舱空气接触的表面积的总和,不得超过小环境舱壁的 5%。

6.2.3 气密性

为了避免不受控制的空气对流,确保非气密性所造成的泄漏量每分钟应低于小环境舱体积分数的 0.5%,或低于在压力超过 1 000 Pa 下进行试验时空气交换(换气)所供给空气体积分数的 5%。为了避免空气从外部流入舱内,应保持稍微高于实验室中的大气压力或较大的流量。特别是采集空气样品时,过量压力是必要的。

6.2.4 空气混合

本方法依赖于环境舱内部空气的充分混合。有一个可用的合适装置,测试大体积的散装材料时用于混合空气也可以满足要求。

在空小环境舱中间的流量(流速)不得超过 0.1 m/s。

6.2.5 清洁

确保通过适当的清洁程序,如在高温下的热脱附,可在两次测试之间进行清洁。空小环境舱的本底样品应满足 7.3 中所述的本底要求。当本底值达不到要求时,小环境舱应进行清洁。详细说明见 9.2。

6.3 小环境舱温度控制

因为化学物质释放速率与温度之间有很强的相关关系,因此环境舱内温度应精确控制,保持在给定的温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 范围内。释放速率是针对特定的温度,所以在释放测试/比较分析整个过程中,保持小环境舱内的温度恒定是必不可少的。

6.4 湿度

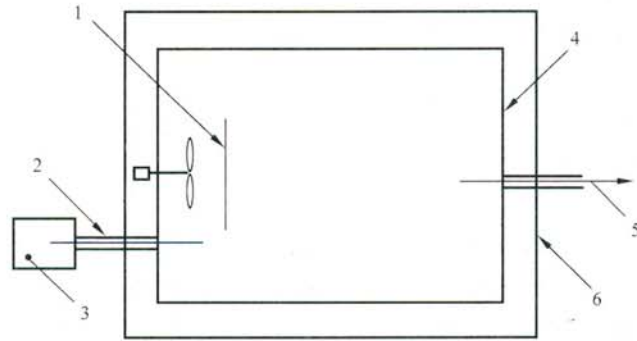
在小环境舱中的供给空气的加湿,应以这样一种方式进行,采样蒸发形成水蒸气,不宜采用产生气溶胶的方法进行加湿。使用加湿装置给供给空气加湿,在 65°C 时维持相对湿度在 5%。这相当于在 21°C 时相对湿度 50%或露点 10.4°C 。保持一个目标露点温度的典型方法是,利用环境舱中的 RH 传感器的反馈,再加热到指定温度。保持恒定露点和温度,能够获得非常恒定的相对湿度。

6.5 纯净气源

空气交换或空气更新和空气样品采样的测试,要求有纯净空气流量。空气交换率或空气更新为 0.4/h,在试验条件(65°C ,大气压力)下,要求设置的精度为 $\pm 5\%$ 。

在测试开始之前,在供给空气中挥发性有机化合物的浓度之和(TVOCs,见 3.20)不得超过 $50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,单个组分不超过 $5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

通过一个微粒过滤器(如 HEPA 过滤器)降低纯净气源的颗粒物,以避免吸附化合物。



说明:

- 1——空气循环;
- 2——加湿流量控制;
- 3——纯净气源;
- 4——小环境舱;
- 5——采样导管;
- 6——温度控制测试柜。

图 1 小环境舱释放试验平台

7 质量控制

7.1 概述

对于小环境舱释放量的最低要求如下。

小环境舱集成多种技术功能,可能会产生误差,要求定期认真检查整个系统。

由于存在误差,可部分地直接影响测试结果,因此,小环境舱应被纳入到一个可信的质量保证系统或类似的连续观察方法。

用于测量的测试参数的几个重要的测试方法,在 7.2~7.4 中详细介绍。

7.2 气密性

7.2.1 概述

检查小环境舱的气密性,以大于 1 000 Pa 的压力,然后观察 2 h 内的压降。压力敏感元件/压力换能器的灵敏度应小于 100 Pa,精度在±5%。在测定时间内,具体的泄漏率平均值 n_L ,与小环境舱的体积比应在每小时千分之一内,按式(1)计算:

$$n_L = \frac{1\,000}{t} \left[\frac{p_1}{p_2} - 1 \right] \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- p_1 —— 在试验开始时小环境舱的绝对压力,Pa;
- p_2 —— 在试验结束时小环境舱的绝对压力,Pa;
- t —— 测定泄漏速率的时间,h。

7.2.2 替代方法 1

小环境舱的密封性,通过测量在小环境舱中的压力大于 1 000 Pa 时的压力降半衰期 $t_{1/2}$ 来确认。半衰期是指过剩压力降低至初始值的一半时所需的时间。用它就可以按式(2)来计算具体的泄漏率 N_L ,%,与小环境舱体积比,用每小时的百分比表示:

$$n_L, \% = \frac{100}{t} \frac{\Delta p}{p} \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$\Delta p/p$ ——参照大气压力的相对过量压力；

$t_{1/2}$ ——过剩压力降低至初始值的一半时所需的时间，h；

每种方法中，小环境舱的密封性是在温度 65 °C 时进行测定。

7.2.3 替代方法 2

如果泄漏率小于供给空气流量的 5%，小环境舱的气密性符合要求。

7.2.4 空气流速

空气速度是在空小环境舱中央测量。热丝、薄膜或叶轮风速计可用于测量。

7.3 回收率和沉降效应

有机气体回收率的测定，将已知质量的一个或多个特定目标 VOC，注在小环境舱内合适的基片上，然后采集从小环境舱排气中回收气体的总质量。回收测试示例，通常使用的化合物，包括甲苯、正十二烷和替代的极性化合物如 2-乙基己醇。用注射器将已知质量的化合物注入在小环境舱的基片上，或将已知质量的化合物注入供给空气中。基片放置于小环境舱的中间，应避免与环境舱壁接触。一组数块基片的布置方式，让气流从四面八方以尽可能最佳方式来实现循环。应注意，产品负载系数要合理。化合物放置在基片上之后，小环境舱应立即关闭或锁定。

分析回收的试验应在正常测试条件下进行，如：通常在 65 °C，空气交换率为 0.4/h。

注 1：如果一个特定的小环境舱的回收率长期表现不佳，这最有可能是由于小环境舱泄漏或沉降效应的结果。

注 2：对空气加湿，可能会引起吸湿性 VOCs 的回收率偏低。

注 3：沉降效应、泄漏或校准不佳，可能难于达到所要求的回收率。沉降效应和吸附特性都非常依赖于释放化合物种类。用具有不同分子量和极性的目标 VOCs 进行附加回收率测试，可以增加对这些影响因素的了解。

实验上回收气体的质量的理想状态应大于注入量的 80%。

7.4 供给空气

7.4.1 概述

小环境舱应具备有的设备（如电子质量流量控制器）能够连续地控制温度、空气相对湿度和空气流量。用于监控和连续记录的仪器，应该符合下列准确度：

——温度 ± 1 °C

——相对湿度 65 °C 时 $\pm 0.5\%$ RH 或 21 °C 时 $\pm 5\%$ RH

——标准流量 $\pm 5\%$

空气流速测量仪的精确度为 ± 0.1 m/s，最低频率为每 12 个月定期检查。热丝风速计通常用于测量。空气流速的测量，至少选一个测点，在空小环境舱的中心。

空气交换率使用校准气体流量计最低频率为每 12 个月定期检查。空气交换率不得大于设定值的 $\pm 5\%$ 。

如果试验未固定安装的气体体积流量计或流量计的出口进行，要注意的是，仪器引入反压可能降低通过小环境舱中的流量。

7.4.2 本底浓度值

借助定期检查的帮助，记录用于定量分析方法的物质的本底浓度值。

一种筛查方法，例如 Tenax 1)，单个物质的热解吸灵敏度不低于 10%，可用于检测定量空白值。

如果使用该方法测定单个目标化合物的浓度，不大于待测定的相同目标化合物的 10%，环境舱空

白浓度是可以接受的。

7.4.3 温度和湿度

温度和相对湿度进行验证应维持在公差范围内,组合式温度和湿度传感器或压力表的误差分别为 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $\pm 5\%$ 。

如果有足够的经验判定环境舱内可能出现冷凝效应,也可测量供应空气的湿度。

8 汽车部件或内饰件

8.1 概述

当测定挥发性有机化合物的释放量时,汽车部件或内饰件在试验前所暴露的条件,对测试结果有很大影响,尤其是在定量测试时。因此,规范汽车部件或内饰件的生产 and 存放历史记录是必要的。

试验样品应该是使用一切相关的配套生产设备,按照系列化生产工艺中规定的所有生产步骤生产出来的产品。偏差应在测试报告中详细精确地记录。

8.2 汽车部件或内饰件的信息

为了测试目的,拆解零部件或以任何方式改变它,需将其过程形成文件记录下来,同时避免零部件受到污染。

零部件本身没有的、可能从环境中吸附的物质,这也是可以预期的。因此,在测试之前,部件的信息应尽可能完整地记录在案。

8.3 汽车部件或内饰件的包装、运输和贮存

部件直到试验开始前应进行全面保护,防止化学污染和避免暴露如热、光和湿度等物理因素的影响。

固体产品,通常用铝箔和聚乙烯袋或替代品将每个试样分别包裹,在铝制包装中内衬聚乙烯或透明聚氟乙烯膜。液体产品则装在密闭的罐或管子内等。

在临时存放和运输过程中,部件应保持在其包装内,在任何期间内,温度不应超过 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

部件应标明产品的类型、生产日期(如果知道)和识别号或批号的详细信息。

部件存放时间不应超过3个月。

部件存放会发生老化,可能影响释放特性。建议试样的存放时间应尽可能短。

9 标准释放试验方法

9.1 概述

在本章中,描述了小环境法的测试步骤、方法和要求。该测试方法给出了零部件在特定条件下试验流程。

在第一调节阶段的测试温度是 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$,供给的空气的湿度约 $5\%\text{ RH}$ (这对应于 45% 相对湿度在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$)。空气交换率或空气更新为 $0.4/\text{h}$ 。

通常情况下,采集空气样品,测定羰基化合物和VOCs的浓度。在特殊情况下,采集额外的样品,测定N-亚硝胺,异氰酸酯和胺化合物。另外一个附加调节阶段和测量,如:火焰离子化检测器(FID),随后也应该添加到该程序。试验程序应在报告中记录。

测定VOCs、甲醛等羰基化合物的测试和空白样品浓度,选择适当的采样介质,如VOCs用吸附管,

醛类用 DNPH 采样管(或同等效果采样管),详细信息分别见 ISO 16000-6 和 ISO 16000-3。

指定的分析方法,测定 VOC 浓度的有效范围从 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~几个 mg/m^3 。该方法适用于测定非极性的和微极性的 VOCs,范围在正己烷到正十六烷之间的具有挥发性的化合物。

9.2 清洁和净化

部件开始测试之前,小环境舱中所有受到污染物接触的表面,应保持在洁净状态。如果有本底浓度,必须保持低(空白值应低于样品值样的 10%)到不影响分析方法测定结果的质量。

用机械纯化方法,去除组件的所有颗粒物或类似的残留物,不让残留于小环境舱。卸下所有 O 形环或垫圈,使用碱性洗涤剂清洁小环境舱组件,随后用蒸馏水漂洗两次,或用合适的溶剂洗涤,彻底干燥。

另外,小环境舱组件可采用加热进行清洁,将密封的空小环境舱中的温度升高至 180°C 以上,或者用快速流动的纯净气体进行清洁,直至本底噪音降低到可以忽略不计的水平(见 6.5)。

小环境舱如果有惰性涂层,应小心清洁,不要损坏涂层。不要使用腐蚀性或高 pH 值的清洁剂。

9.3 测试

实际测试,从拆除封闭释放的夹层铝箔包装取出试样开始,一直延伸至从小环境舱移出试样,所有的调节和采样工作结束为止。

9.3.1 初步存放

试验样品在试验前 1 周去除包装(对部件而言是去除保护层,如果适用的话),并存放在 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 和 $50\% \text{RH} \pm 10\% \text{RH}$ 下。为了防止试样受碳氢化合物的污染,在储藏室里应保持适当的空气交换。

部件应单独存放,它们之间留有足够的空间,确保试样的所有表面可以通风无阻碍,并且,不放置在其可见侧。尤其平展材料,如皮革、布料、金属箔、塑料板,应放置在支架或格栅上。

由描述的初步存放过程引入的偏差,应精确详细地记录在测试报告中。

9.3.2 准备

在测试开始之前,应仔细检查整个小环境舱释放试验平台的所有必要功能。

9.3.3 清洁——阶段 1

小环境舱通过加热到 180°C 或最高 230°C 进行清洁,如果可能的话过夜。清洁后的小环境舱,通过测定本底来检查。

9.3.4 预处理——阶段 2

调节小环境舱的温度至 $65^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$,相对湿度从 $4.5\% \sim 5.5\%$,或相应的露点从 $8.6^\circ\text{C} \sim 11.6^\circ\text{C}$ 。

在测试开始之前,及时给供应空气加湿,以便使小环境舱达到所需的湿度。

9.3.5 本底浓度采样——阶段 3

小释放环境舱本底浓度的空气样品,应在新释放试验开始前进行采样。

9.3.6 安放汽车部件或内饰件——阶段 4

如果可能的话,车辆中配置的部件将被放在小环境舱中央的支架上。应避免与环境舱壁接触。一

组数块基片的布置方式,让气流从四面八方以尽可能最佳方式来实现循环。确保该部件在整个测试时间内不移动。应注意,产品负载系数要合理。

小环境舱待安放部件后,应立即关闭或锁定。

9.3.7 空调在 65 °C 时空气采样——阶段 5

关闭小环境舱后,立即开始试验,启动一个自动化测试程序,或切换到手动测试条件之后启动。气候参数和各测试阶段的采样程序概述于表 1 中。

在小环境舱出口排出的空气,将用于采样,也可以使用在小环境舱分开的采样口采样。采样空气流量的总和应小于供给流量的 80%,以避免小环境舱出现负压。VOCs 和 羰基化合物的空气采样,采样时间为 30 min,已在相应的空气分析测定方法中说明。

表 1 测试程序分阶段进行

阶段	时间 h:min	目标温度 °C	目标交换率 1/h	程序
1		最大(230)	最大	环境舱预热(如过夜)
2		65	最大	设定温度 65°C,环境舱在 65°C 时平衡
3	0:00	65	0.40	测量本底浓度采样 30 min
4	0:30	65	0.40	放入试样
5	4:30	65	0.40	开始空气采样

用于浓度测定的空气采样时间,取决于所用的分析方法。在适当情况下,可采用平行空气采样。

注:如果涉及到易挥发性化合物,采样时间应短一些。

对于测定如 N-亚硝胺,异氰酸酯和胺这样的化合物,可额外采集样品。另外一个附加调节阶段,在高温下测量,随后也应添加到该程序。附加的样品和测量,如 FID,应在报告中记录。

9.3.8 测试结束

释放量测试结束,关闭气候调节系统,或打开释放试验小环境舱。直接结束释放试验,将小环境舱进行清洗操作(见 9.2)。

10 释放率的计算

面积或质量比释放率(q_A 或 q_m),使用 ISO 16000-9 和 ISO 16000-10 中描述的常规计算方法,从小环境舱内空气中的浓度推导出来,并转载如下。

在给定的试验条件下, γ_x 取决于试样的面积比释放率和流过释放测试环境舱中的空气流量。对于单个 VOCs,无论在材料中和本底中两者检测出来的化合物,都必须逐渐被减去本底化合物。TVOCs,将测得的本底减去。面积比释放率(q_A)和释放测试环境舱面积比空气流量(q)之间的关系 γ_x ,可以表示为:

$$\gamma_x = q_A \frac{L_A}{n} = \frac{q_A}{q} \dots\dots\dots (3)$$

在时间 t 时,式(3)表示面积比空气流量 q ,等于 n/L_A 比。对于一个给定的产品在给定释放测试环境舱条件下进行测试,VOC_x 的浓度取决于面积比空气流量。

在从释放测试环境舱出口空气中的 VOC 测得的浓度 γ_x ,应被转换为面积比释放率 $q_A \gamma_x$,是按照 9.3.7 中所述的由平行空气样品计算出 VOC_x 的平均浓度。

$$q_A = \gamma_x q \dots\dots\dots (4)$$

在时间 t 时, 这个结果与试样放入释放测试环境舱后的释放测定时间有关, 并根据单个 VOCs 和 TVOCs 测试的目的, 以面积比释放率作为定量报告。

释放化合物的总和 TVOCs, 应视为所研究的产品的特定对象, 仅用于具有类似目标 VOC 分布的产品进行比较。

在空气中 VOC 的质量浓度 (ρ), 按照 ISO 16000-6:2011 第 11 章, 或 ISO 16000-3:2011 第 10 章所述, 用在 23 °C 和 101.3 kPa 修正后进行计算出来的。

11 测试报告

略

12 质量保证/质量控制(QA/QC)

略

参考文献(略)
