

附件 3

《车内空气污染物测量方法（征求意见稿）》

编制说明

目 录

一、任务来源.....	1
二、制定本《测量方法》的目的、意义.....	1
三、工作内容.....	3
四、国内外相关情况.....	5
4.1 采样方法概述.....	5
4.2 挥发性有机物测定方法概述.....	6
4.3 醛酮组分测定方法概述.....	6
五、本方法参考的国内外标准.....	7
六、《测量方法》中相关问题的说明.....	8
6.1 《测量方法》的主要内容.....	8
6.2 车辆类别和覆盖范围.....	8
6.3 受检车辆采样环境条件.....	9
6.4 采样点布置.....	12
6.5 采样程序条件.....	12
6.6 样品采集.....	14
6.7 采样环境舱.....	14
6.8 测定方法.....	16
6.9 标准样品制备.....	22
6.10 验证实验.....	23
七、总结.....	29

一、任务来源

本标准 2004 年列入国家环境保护总局和国家标准化委员会标准制订计划，主要承担单位为中国兵器装备集团公司科技质量与信息部、北京市劳动保护科学研究所、北京市环境保护监测中心、中国兵器工业集团公司环境科技开发中心、中国标准化研究院资源与环境所、大众汽车（中国）投资有限公司、日产（中国）投资有限公司、通用汽车（中国）投资有限公司。

同时，以下单位为本标准编制工作提供了技术支持：东风日产汽车有限公司、长安福特马自达汽车有限公司、丰田汽车技术中心（中国）有限公司、郑州宇通客车股份有限公司、本田技研工业（中国）投资有限公司、上海大众汽车有限公司、泛亚汽车技术中心有限公司、中国计量科学院、重庆市环境监测中心、江苏省环境监测中心站、河南省环境监测中心、湖北省环境监测中心、广州市环境监测中心站。

二、制定本《测量方法》的目的、意义

近年来，我国汽车工业和汽车消费均呈现持续、高速增长的趋势。2006 年，我国汽车产销 727.97 万辆和 721.60 万辆，同比增长 27.32%和 25.13%。其中，乘用车产销 523.31 万辆和 517.60 万辆，同比增长 32.76%和 30.02%；商用车产销 204.66 万辆和 204 万辆，同比增长 15.25%和 14.23%，轿车年产销同比增速最高。汽车的大量使用造成了两方面不容忽视的环境问题，一方面是汽车排放的大气污染物和噪声对车外环境的污染，另一方面是车体材料释放有害物质造成的车内环境污染。对于汽车排放造成的污染，国

家已经制定并发布了一系列汽车大气污染物和噪声排放标准，并实施了汽车型式核准、生产一致性检查和在用车排放检查制度，对控制汽车污染发挥了重要作用。而对车内环境污染，国家尚未制订控制标准和采取污染治理措施。

随着汽车进入家庭步伐的加快，车内空气污染问题越来越受到关注。其主要原因，一是社会公众的环境意识和自我保护意识不断提高，对直接关系到身体健康的车内空气质量日益关注；二是消费者对汽车舒适性和感观的要求越来越高，汽车生产企业和装饰企业在设计、生产汽车和提供汽车装饰服务时，为适应消费者的要求，不断提高车内设施的装饰水平及车厢密闭性，使车内空气污染物更容易聚积而产生污染；三是个别汽车生产和装饰企业为降低成本、提高产品市场竞争力，采用一些质量不高甚至对人体健康有害的劣质材料，加剧了车内空气污染。

由于国内没有适用的车内空气污染物浓度控制标准，部分企业对车内空气污染没有引起足够的重视并采取相应的措施，近年来由车内空气污染所引发的诉讼案件时有发生，有关部门在处理相关纠纷时，均感到非常棘手。这既不利于保护消费者的权益，也不利于约束企业的生产行为，促进汽车制造技术的进步，社会各界希望国家尽快出台相关标准。

车内空气污染问题引起社会各界的广泛关注，也受到国务院领导的高度重视。按照国务院的要求，国家环境保护总局组织有关科研机构对车内空气污染问题进行了调查研究，在此基础上，启动了国家标准《车内空气污染物浓度限值及测量方法》的制订工作。该标准的实施，将为解决我国车内空气污染问题，提高汽车制造技术水平，保护消费者的健康发挥重要作用。

国家环境保护总局于2004年7月14日在北京组织召开了“国家标准

《车内空气污染物浓度限值及测量方法》开题报告专家评审会”，与会专家听取了标准工作组所做的开题论证报告，经认真讨论，肯定了标准工作组开展的大量前期调研、文献查询和初步测试工作，认可了标准工作组初步确定的采样和测试方法，认为标准工作组在大量数据和经验积累以及合理配置各种资源的基础上是有能力承担并完成编制工作的，并建议“在确定统一检测方法的基础上，进一步开展大批量的数据采集工作，为确定检测控制指标限值提供科学、可靠的依据”。根据国家环保总局的指示精神，为了确定统一检测方法，制定本《测量方法》作为环境保护行业标准，以便进一步开展大批量的数据采集工作，为国家标准《车内空气污染物浓度限值及测量方法》确定限值提供技术支持。

三、工作内容

标准工作组组织开展了大量的文献检索、调研工作，结果显示：目前国内外尚无关于车内空气污染控制的标准法规。

标准工作组开展了汽车不同使用状态下车内空气污染物变化规律的研究工作。研究结果显示，车内空气污染涉及因素很多，包括车内非金属构件及材料、车辆行驶状态、车外环境空气质量、汽车尾气、乘员带入等。为了提高标准的可操作性，本标准主要针对车辆在静止状态下车内非金属构件及材料所造成的车内空气污染进行控制。

标准工作组于2004年2月~5月开展了一定规模的车内空气污染物摸底试验工作。在车辆处于静止状态的随意环境条件下，对国内外20余种车型、共计100余辆在用车进行了车内空气污染物样品的采集。随意环境条件采样为不设定任何采样环境条件，被测车辆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，但是其数据的可比性和重现性较差。通过摸底试验工作发现，采样环境条件的变化对车内空气污染物检测结果影响很大，采样方式的不同对车内空气污染物检测结果也有很大的影响。因此，必须在本标准中对采样环境条件和方式做出具体规定。

本标准的研究工作重点是确定采样方法，对车辆测试环境温度、相对湿度、空气流场、背景等关键影响因素以及受检车辆的技术要求、采样装置、采样方式和程序条件进行了大量试验研究工作。首先，对车辆在不同测试环境温度条件下车内空气污染物的变化开展了试验研究，分别在23℃、25℃、30℃、35℃、40℃情况进行了试验；其次，对车辆在不同测试环境空气流场条件下车内空气污染物的变化开展了试验研究，进行了水平气流流场、垂直气流流场、不同气流速度对车辆空气交换率影响的试验研究；再次，对车内空气污染物时间和空间分布情况开展了试验研究，确定了标准中的采样点布置、采样程序条件。通过试验研究得到了大量的试验结果，为标准的制定提供了科学依据。

在开展采样方法试验研究的同时，标准工作组对适用于车内空气污染物的分析方法进行了研究和验证。在调查了国内环境监测机构现有监测能力的基础上，参照国内外环境空气、作业场所空气以及室内空气等相关分析方法，在国外成熟分析方法的基础上进行了适用性验证，提出本标准的分析方法。标准工作组组织了国内外多家实验室开展了标准样品实验室间比对实验和实际样品实验室间比对实验，使用国内最新研制的气体标准样品管，得到了较满意的结果。

为了测量工作的易于开展和降低测试成本，标准工作组确定采用热脱附/毛细管气相色谱/质谱法。同时，标准工作组还对该方法与采样罐/毛细

管气相色谱/质谱法的测定物质种类进行了比较。根据试验结果，两种方法检出的主要车内空气污染物种类相似。

四、国内外相关情况

4.1 采样方法概述

根据文献检索，国内外曾经采用过的车内空气污染物的采样方法基本可归纳为以下 3 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，但是其数据的可比性和重现性较差。

(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装饰材料表面温度在 65℃ 时的 VOC 释放情况，用于以降低车内排放物为目的的产品开发。

(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。

标准工作组制定《车内空气污染物浓度限值及测量方法》的目的是为保护人体健康、促进国家汽车工业的可持续发展，应重点考虑正常使用条件下人在车内停留时，车内空气污染物对人体健康的影响。因此，本《测量方法》的采样条件应以常温为主要考虑因素，也需考虑方法的操作简便、易于实现、过程稳定等重要因素，同时要对影响测量的环境条件予以控制，

以确保测量结果的准确性、可比性和重复性。

4.2 挥发性有机物测定方法概述

目前关于挥发性有机物的测定方法主要有：固相吸附-热脱附-气相色谱-质谱法、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。

下列国内外标准均采用了上述方法：

(1) ISO16000-6: 2004 (E); 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/FID;

(2) EPA/625/R-96/010b (TO-17); Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes;

(3) ISO16017-1; Indoor, ambient and workplace air-Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography—pumped sampling;

(4) GB/T18883-2002, 室内空气质量标准

4.3 醛酮组分测定方法概述

目前，针对醛酮化合物的测定方法有 AHMT 分光光度法、酚试剂分光光度法、乙酰丙酮分光光度法，这些方法采用含有反应试剂的吸收瓶采样。此外，还有利用气相色谱法、离子色谱法和高效液相色谱法测定的。

下列国内外标准均采用了上述方法：

(1) US EPA TO-11A 《Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]》;

- (2) GB/T 18204.26-2000 《公共场所空气中甲醛测定方法》;
- (3) GB/T 16129-1995 《居住区大气中甲醛卫生检验标准方法》。

五、本方法参考的国内外标准

GB9673-1996 《公共交通工具卫生标准》

GB/T18883-2002 《室内空气质量标准》

HJ/T167-2004 《室内环境空气质量监测技术规范》

ISO16017 - 1 《Indoor, ambient and workplace air—Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography—pumped sampling》

ISO16000 - 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/FID》 2004 (E)

US EPA TO-11A 《Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]》

US EPA TO-17 《Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air using Active Sampling Onto Sampling Tubes》

ASTM D6670-01 《Standard Practice for Full-Scale Chamber Determination of Volatile Organic Emissions from Indoor Materials/Products》

六、《测量方法》中相关问题的说明

6.1 《测量方法》的主要内容

首先，《测量方法》规定了采样点设置、采样环境条件技术要求、采样方法和设备。根据研究结果，在随意采样环境条件下，车内空气污染物浓度值有很大的变化，使车内空气污染物的测量具有很大的不确定性。因此，在进行车内空气污染物测量时，应将受试车辆放置于环境条件稳定的采样环境中，在统一的采样环境条件下进行采样才能使测量结果具有一定的可比性。

其次，《测量方法》规定了车内空气污染物的分析方法、仪器设备。国家标准《车内空气污染物浓度限值及测量方法》开题报告中已明确了目标物质是车内装饰构件释放出的挥发性有机物，因此，分析方法采用了国际通用的标准分析方法。在调研了国内环境监测机构监测能力的基础上，提出采用固相吸附-热脱附-气相色谱-质谱法测量车内空气污染物中的挥发性有机组分、2,4-DNPH 固相吸附管-高效液相色谱法测量车内空气污染物中的醛酮类有机组分。《测量方法》还对于标准物质的制备等内容也做了规定。

6.2 车辆类别和覆盖范围

根据 2004 年 7 月 14 日国家环保总局通过的开题报告的内容：本《测量方法》的主要控制对象是由于车内构件材料和装饰材料造成的空气污染，不包括汽车发动和行驶时，尾气窜入车内引起的车内污染，测试状态为汽车静止状态；覆盖范围主要是 M 类车的车厢内部和 N 类车的驾驶室内空气污染。

6.3 受检车辆采样环境条件

在确定受检车辆采样环境条件时，从以下 4 个方面进行考虑：

- (1) 车内出现几率最多的环境条件；
- (2) 车内 VOC 释放较稳定的环境条件；
- (3) 技术与经济可行的环境条件；
- (4) 与相关标准的协调一致。

根据研究结果，采样环境的温度、相对湿度、气流、环境污染物背景值对测量结果的影响很大。因此，《测量方法》在这些方面做了规定。

6.3.1 温度

温度是影响车内空气污染物浓度值的重要环境因素。标准工作组的试验结果表明，在同一环境条件下，同一辆汽车在不同的采样环境温度下，其车内空气污染物浓度值有很大的变化，如图 6.1 所示。日产汽车 NISSAN 的试验结果也显示了车内空气污染物浓度随环境温度变化的情况，如图 6.2 所示。因此，必须确定统一的采样环境温度。

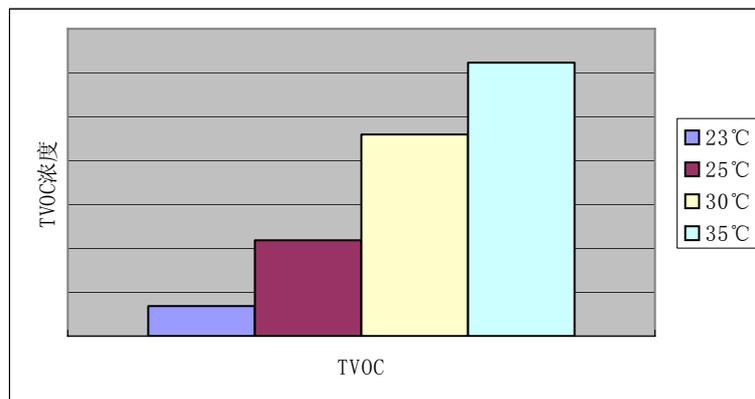


图 6.1 同一辆车不同温度下的 VOC 浓度值变化

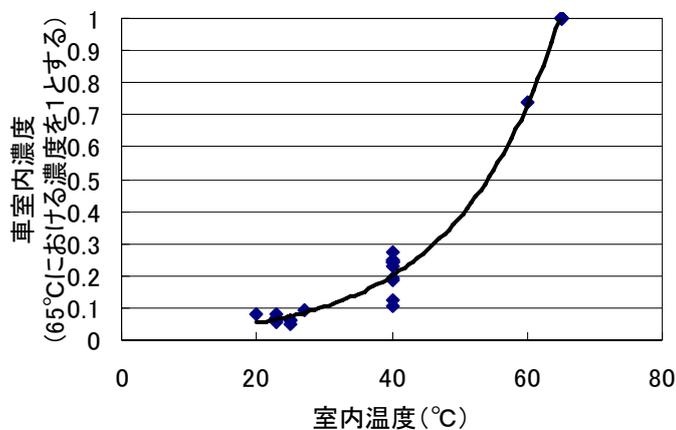


图 6.2 汽车内空气污染物 VOC 随温度变化趋势

中国国家标准 GB9673-1996 《公共交通工具卫生标准》中将公共交通工具（旅客列车车厢、轮船客舱、飞机客舱）内的微小气候环境温度值规定为 24-28℃（夏季空调）。当驾驶员或乘客感觉到温度不舒服时，会选择通过在进入车辆开始驾驶前让门开着或者在驾驶时通风（开窗）或增加空调力度的手段来立即降低（增加）温度到舒适温度区间。因此，车内出现几率最多的温度区间应为 24-28℃。

因此，标准编制组选择 25.0℃ ± 1.0℃ 作为采样环境温度。

6.3.2 相对湿度

中国国家标准 GB9673-1996 《公共交通工具卫生标准》中将公共交通工具内的微小气候环境相对湿度值规定为：旅客列车车厢 40-70%、轮船客舱 40-80%、飞机客舱 40-60%（夏季空调）。汽车空调具有一定的除湿作用，夏季空调运行时车内出现几率最多的湿度区间为 40-70%RH。目前温度控制设备所匹配的相对湿度控制变化范围一般是 ± 10%。因此，标准编制组选择 50%RH ± 10% 作为采样环境湿度。

6.3.3 气流

采样环境中的空气流场变化对汽车的换气率影响很大。汽车的换气率直接影响车内空气污染物的测量结果，较高的换气率可导致测量结果与环境背景值趋同，使外界环境对测量结果的干扰加大。

气流流场变化主要体现为风向和风速。试验结果表明，在同一环境条件下，同一辆汽车在不同的气流流场中，车辆换气率值有很大的变化，随风速的增加而增加，水平气流对车辆换气率值的影响大于垂直气流。

由于汽车外部会散发出大量 VOC，如果风速过小，将导致汽车周围环境中的 VOC 发生积聚，造成环境污染物背景值高。因此，标准编制组建议环境气流流场为垂直气流、气流速度 $\leq 0.3\text{m/s}$ 。

6.3.4 环境污染物背景值

试验结果表明，在封闭的测试环境中环境污染物背景值对测试结果有很大的影响。在某汽车 4S 店展销大厅内进行的车内空气测试，测试结果如图 6.3 所示，甲醛的车内实测值稍高于环境背景值，苯、甲苯、二甲苯的车内实测值均低于环境背景值，且甲苯、二甲苯的环境背景值超出车内实测值数倍。在这种情况下，有充分的理由对车内实测值的可靠性产生怀疑。

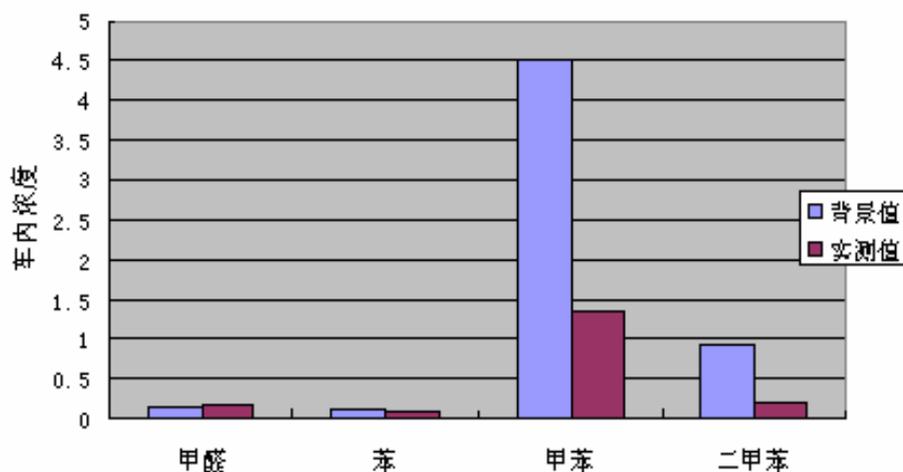


图 6.3 某汽车 4S 店展销大厅内车内空气测试结果

美国 ASTM D6670 《Standard Practice for Full-Scale Chamber Determination of Volatile Organic Emissions from Indoor Materials/Products》中的建议：环境背景值应低于标准限值的 15%，其中，TVOC 值 $\leq 0.01\text{mg}/\text{m}^3$ ，任一组分浓度值 $\leq 0.002\text{mg}/\text{m}^3$ 。由于目前未制定国家标准《车内空气污染物浓度限值及测量方法》标准限值，且减少 VOC 的技术难度较大，达到美国 ASTM D6670 要求所付出的成本是不可接受的。因此，标准工作组选择环境污染物背景值应低于国家标准《车内空气污染物浓度限值及测量方法》（待发布）中规定目标物质限值的 15%。目前在该标准未公布前环境污染物背景值暂定为：甲醛 $\leq 0.02\text{mg}/\text{m}^3$ 、甲苯 $\leq 0.02\text{mg}/\text{m}^3$ 。

6.4 采样点布置

根据试验结果，M₁类车辆在完成准备阶段后密闭车辆 24h，车内无风扇扰动的情况下，车辆在封闭一定时间后车内空气各点 VOC 浓度值是均匀的。因此，M₁类车辆在车内呼吸带位置设置 1 个采样点。

根据试验结果，M₂类、M₃类车辆中、后部的 VOC 浓度分布存在不同。因此，M₂类车辆呼吸带均匀设置 2 个采样点，M₃类车辆呼吸带均匀设置 3 个采样点。

6.5 采样程序条件

整个样品采集过程需经过 3 个阶段，即受检车辆准备阶段、受检车辆封闭阶段、样品采集阶段。

首先应将受检车辆门窗打开一定时间，使车内空气污染物和车内构件材料表面的温、湿度与车辆受试环境条件平衡，即为“准备阶段”。

其次应封闭受试车辆，使其内部释放出的气态污染物逐步积聚到一定程度后，再实施车内空气样品采集，即“封闭阶段”。

最后在完成封闭阶段工作后，实施车内空气污染物样品的采集工作，即“样品采集阶段”。

6.5.1 准备阶段

该阶段的采样环境条件符合标准要求的情况下，根据试验结果，如图 6.4 所示，8h 车内空气污染物浓度与采样环境中的空气污染物浓度达到平衡。比较被测车辆在开车门窗通风 6h-VOC 浓度值、8h-VOC 浓度值、24h-VOC 浓度值，如表 6.1 所示，8h 与 24h 的车内空气污染物浓度值变化小于 5%，可认为 8h 车内空气污染物浓度与测试环境空气污染物浓度达到平衡。根据试验结果，当采样环境与车内环境的温差约 10℃情况下，被测车辆在开车门窗通风 6h 左右，车内表面温度与采样环境温度达到平衡。因此，标准编制组选择准备阶段时间 $\geq 8h$ 。

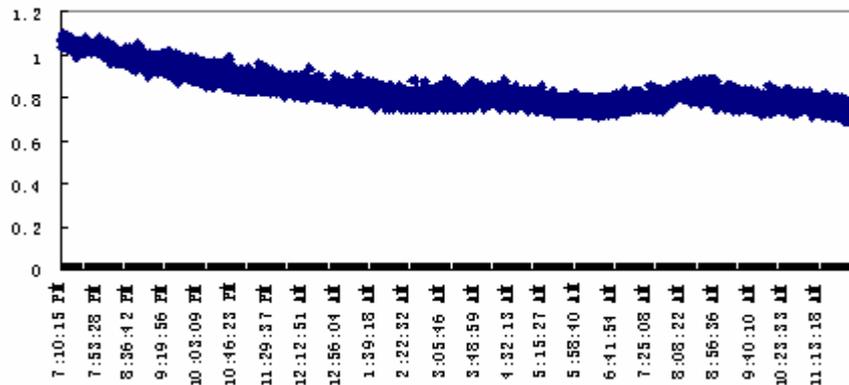


图 6.4 准备阶段车内 VOC 变化趋势

表 6.1 不同时间开车门窗通风车内 VOC 浓度值变化趋势

通风时间	6h	8h	24h
24h 相对偏差%	12.0	2.7	——

6.5.2 封闭阶段

该阶段的采样环境条件符合标准要求的情况下，根据试验结果，如图

6.5 所示, 被测车辆在完成准备阶段后密闭车辆 60h, 车内 VOC 释放趋于平衡。显然, 密闭车辆 60h 是不适宜作为测量方法的密闭平衡时间使用的。由于采样时间为 0.5h, 在 16h 阶段的 0.5h 浓度变化率为 0.50%, 在 24h 阶段的的 0.5h 浓度变化率为 0.48%, 对测定结果的影响相近, 且对于实际测试时封闭 16h 的工作效率最高。因此, 标准编制组选择密闭平衡时间为 16h。

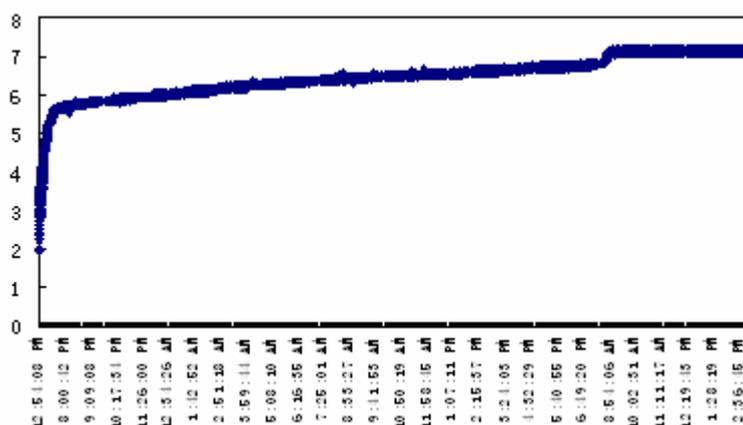


图 6.5 封闭 68h 车内 VOC 变化趋势

6.6 样品采集

若采样器放入车内则需开车门, 对车内空气污染物浓度影响大, 故不采用采样器放入车内的方式。

标准工作组采用的方式是: 将采样管和采样器放置在车外, 采样导管经车门缝隙进入车内, 通过导管将车内气态污染物采出。导管采用的材料应不吸收、不释放 VOC, 在使用前应进行处理。同时应注意保证导管气体流量符合要求。导管进气口可通过支架固定在车内采样点位置。

6.7 采样环境舱

为了保证采样工作能够正常连续进行, 避免因环境条件不符合要求而导致采样工作无法正常开展, 标准工作组在北京市劳动保护科学研究所建设了“车内空气测试试验平台”, 使用采样环境舱控制采样条件。以下对该采

样环境舱进行详细说明，供参考。

6.7.1 设计要求

参照美国 ASTM D6670 《Standard Practice for Full-Scale Chamber Determination of Volatile Organic Emissions from Indoor Materials/Products》中的建议，结合中国目前的工程技术水平，本着符合最低要求、功能实用、节约制造成本的原则，按照《测量方法》关于采样环境条件技术要求设计了采样环境舱。

采样环境舱具有独立的围护结构，良好的气密性，能够容纳受试车辆，具有通风净化功能，流场垂直均匀分布，方便人员对受测体的测试、采样工作。

采样环境舱系统由：舱体、通风净化系统、空调系统、控制系统组成。

6.7.2 舱体

采样环境舱的建筑物由舱房、机房、控制间构成。舱房设主门和辅门，主门直接与室外连接，受检车辆由此门出入；辅门与控制间连接，作为安全出口，如图 6.6 所示，图中：1—空调机组，2—控制设备，3—受试车辆。

舱体内表面为不锈钢六面体，夹层填充保温材料。门体使用不锈钢气密平开门，常压下，关闭新风系统，舱体密闭自然泄漏低于 0.05ACH。舱体表面无释放，不渗透、不吸附碳氢化合物。

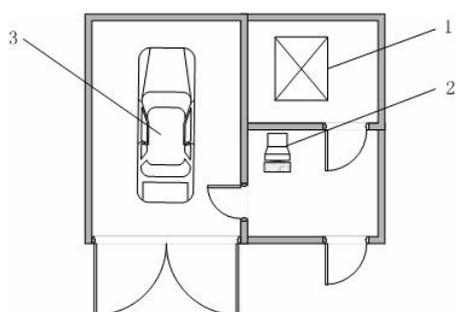


图 6.6 舱体结构平面图

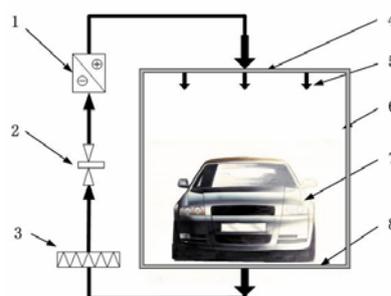


图 6.7 采样环境舱示意图

6.7.3 通风净化系统

通风系统由风机、通风管路构成。空气经加热、制冷及控湿处理后排出，气流垂直向下，舱内气流均匀分布，舱内任一点风速低于 0.30m/s，如图 6.7 所示，图中：1—空调机组，2—风机，3—过滤器，4—多孔顶板，5—气流方向，6—舱体，7—受试车辆，8—回风地板。关闭新风系统，环境舱呈微正压状态（大于 5Pa），舱体密闭自然泄漏低于 0.05ACH。可自动调节舱内压力，保障系统正常工作，维持舱内温度、湿度及压力稳定。舱内无人员活动时，舱内温度分布变化不超过 1%，湿度分布变化不超过 5%。

6.7.4 空调系统

空调系统选用精密恒温恒湿专用空调机组，温度控制范围 16℃—45℃，精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ；湿度控制范围 30%—70%，控制精度 $\pm 10\%$ ，可独立完成除湿作业。温、湿度控制系统多点显示，实现精确控制。

6.7.5 控制系统

操作人员通过友好的用户界面来控制仪器的运行，完成数据采集、分析、显示、存储等。

6.8 测定方法

6.8.1 挥发性有机组分测定方法

6.8.1.1 挥发性有机组分测定方法简介

目前关于挥发性有机物的测定方法主要有：固相吸附—热脱附—气相色谱—质谱法；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。比较上述三种测定方法，如表 6.2、表 6.3。

表 6.2 三种测定方法的比较

特点	容器采样 - GC/MS 法	固相吸附 - 溶剂萃取 - GC/MS 法	固相吸附 - 热脱附 - GC/MS 法
优点	可测定 24h 平均浓度 容器可多次使用 可实现自动化测定 可重复测定 不使用有毒有害试剂 用减压法使采样简化	可测定 24h 平均浓度 可增加或减少固相柱的吸附量 吸附剂空白很小 容易加内标及加标回收 可重复测定 容易保存和运送捕集管	可测定低浓度的污染物 不使用有毒有害试剂 可实现自动化测定 容易保存和运送捕集管
缺点	采样设备昂贵 必须使用标准气体、空白气体、零气体及其调配装置 必须清洗容器 容器内水分对测量有影响 保存运输占很大空间	低沸点化合物捕集率低 捕集效率受温度湿度影响 难以测定低浓度组分 难以实现自动化测定 使用有毒有害试剂	不能重复测定 低沸点化合物捕集率低 捕集效率受温度湿度影响 难测定长时间平均浓度 分析柱易饱和 吸附空白影响
使用各种方法的注意事项	采样系统及浓缩进样系统的玷污及回收率 保证测定下限和试样的浓缩量 采样器中水分的影响 空白值 试样浓缩范围和定量线性范围的对应性	捕集系统和前处理系统的玷污及回收率 保证定量下限和采集量 空气湿度的影响和采样量 吸附剂的吸附容量及捕集效率、采样量 空白值 试样浓缩范围和定量线性范围的对应性	捕集系统和前处理系统的玷污及回收率 保证定量下限和采集量 空气湿度的影响和采样量 吸附剂的吸附容量及捕集效率、采样量 分析柱的饱和容量和采样量 空白值 加热时测定成分是否分解 试样浓缩范围和定量线性范围的对应性

6.3 三种方法的回收率、空白值及定量下限

测定物质	目标定量下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定方法	回收率%	空白值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	定量下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
丙烯腈	0.1	1	110	0.014	0.04
		2	107	0.09	0.1
		3	105	0.055	0.07
氯乙烯单体	0.1	1	93	0.001	0.02
		2			
		3	111	<0.02	<0.051
氯仿	0.04	1	95	0.001	0.028
		2	90	0.095	0.05
		3	112	<0.02	0.05
1,2-二氯乙烷	0.04	1	98	0.001	0.02
		2	93		0.05
		3	113	0.038	0.055
二氯甲烷	2	1	95	0.053	0.067
		2	105	1.5	0.05
		3	136	0.45	0.45
四氯乙烯	20	1	95	0.008	0.02
		2	92		0.22
		3	111	0.02	0.44
三氯乙烯	20	1	88	0.0086	0.022
		2	90		0.21
		3	106	0.02	0.026
1,3-丁二烯	0.04	1	94	<0.045	0.039
		2			
		3	49	0.027	0.022
苯	0.3	1	94	0.045	0.03
		2	93	0.46	0.31
		3	103	0.93	2.04

6.8.1.2 测定方法确定

根据调研结果，目前国内外尚无车内空气污染物测定方法。因此，标准工作组在确定测定方法时，参照了国内外现有的环境空气、作业场所空气和室内空气等的测定方法，并考虑了国内环境监测机构的监测能力和车内空气污染物分析的适用性。

通过三种测定方法的比较，固相吸附—热脱附—气相色谱—质谱法具有不使用有毒有害试剂、样品易保存和运送等特点，同时该方法较低的检

出下限和较宽的线性范围能够满足车内空气污染物分析的要求。

目前采用固相吸附 - 热脱附原理测定挥发性有机组分的标准有:

ISO16000 - 6: 2004 (E); 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/FID;

EPA/625 / R - 96 / 010b (T0-17) ; Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes;

ISO16017 - 1; Indoor, ambient and workplace air-Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography—pumped sampling;

GB / T18883 - 2002, 室内空气质量标准。

6.8.1.3 重要条文说明

(1) 适用范围

本标准适用于车内空气中挥发性有机组分的固相吸附管/热脱附/气相色谱质谱测定方法。

(2) 参考分析条件

热脱附: 常温吹扫 30ml/min ~ 100ml/min; 1min ~ 3min;

初级热脱附: 200℃ ~ 300℃, 5min ~ 15min;

冷阱聚焦: 20℃ ~ -180℃;

二级脱附: 250℃ ~ 350℃; 升温速率 30℃/s 以上;

GC 程序: 毛细管色谱柱 50m × 0.25mm × 0.25μm;

升温: 初温 50℃, 保持 10min; 以 5℃ /min 升至 250℃, 保持一定时间至所有组分流出生;

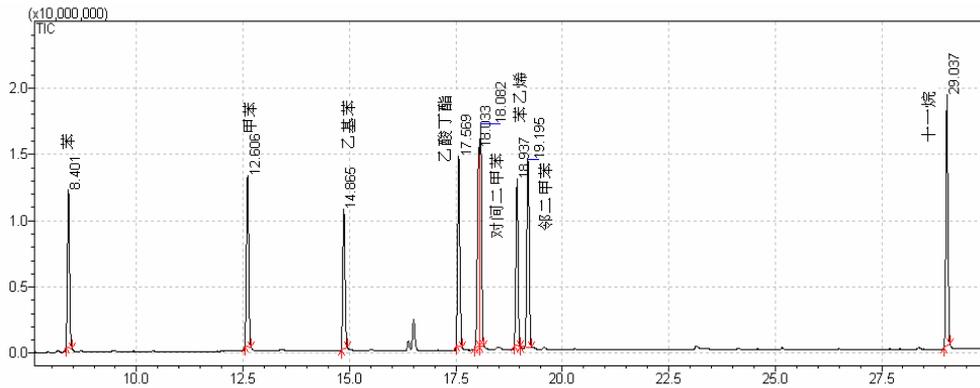
载气为氦气 (99.999%), 柱流量 1ml/min ~ 3ml/min;

MS 条件: 电子轰击能 70eV;

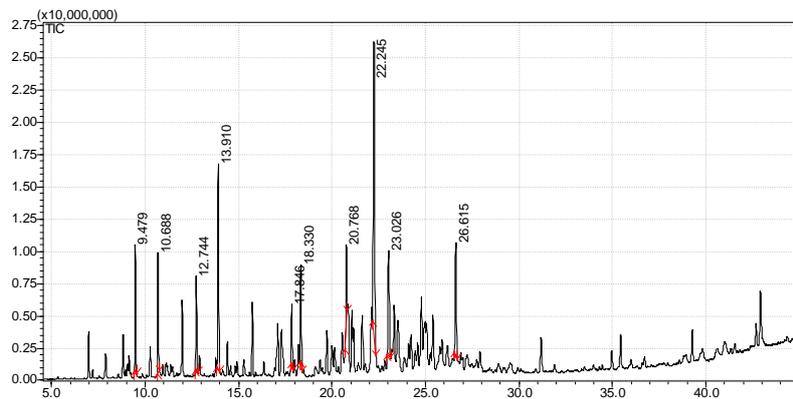
全扫描或者单离子扫描模式, 扫描范围 35amu ~ 350amu。

6.8.1.4 实际应用

(1) 9 种 VOCs 标准气体 GC/MS 分析 TIC 图



(2) 实车分析



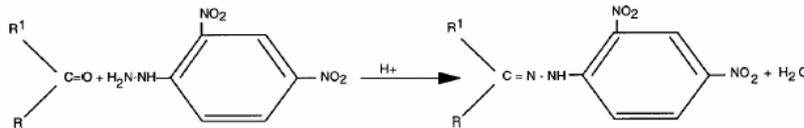
车内空气污染物组成

6.8.2 醛酮组分测定方法

鉴于车内空气中醛酮组分较为复杂, 通常含有甲醛、乙醛及丙烯醛等多种物质, 且含量分布较广, 分光光度法不能同时测定多种醛酮组分, 与气相色谱法相比, 采用 2, 4-DNPH 吸附管吸附高效液相色谱法具有操作简便快捷、结果稳定等特点, 国际上也通常采用该方法。因此, 确定采用 2, 4-DNPH 吸附管—高效液相色谱法作为标准测定方法。

6.8.2.1 方法原理

2,4-DNPH 吸附管吸附高效液相色谱法,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。



本方法至少有 14 种醛酮类有机组分可被检测,包括甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛、丁醛、戊醛、异戊醛、己醛、苯甲醛、邻、间、对-甲基苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛、丙酮、丁酮、戊酮、环己酮、苯乙酮。

6.8.2.2 重要条文说明

(1) 一般采样速率为 100ml/min -2000ml/min,具体采样速率和采样时间取决于气体中醛酮类有机组分的浓度。

(2) 采样结束后,将采样管和现场空白两端用聚丙烯帽密封,在外部贴上标签。然后放置在不高于 4℃的保温箱内,运回实验室分析。采样管可以直接冷藏保存,也可用 5ml 乙腈洗脱后放于样品瓶中冷藏保存。

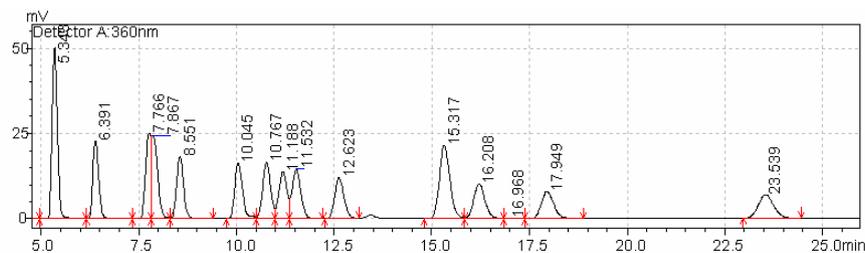
(3) 采用等度反相 HPLC 可以测定 DNPH 甲醛衍生物的浓度,检测器为紫外检测器,波长 360nm。如测定甲醛和其他 14 种醛酮,则 HPLC 采用线性梯度洗脱程序模式。

(4) 在对甲醛和其他醛酮进行定量时,还需要分析采样管的空白值。

(5) 根据保留时间对甲醛和其他醛酮定性,利用峰面积或峰高定量。 C_1-C_7 的醛酮化合物(包括苯甲醛) <0.5ppbv 的浓度水平都可检测到。

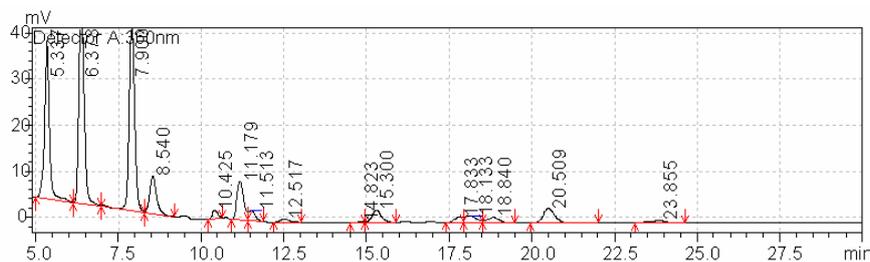
6.8.2.4 实际应用

(1) 14 种标准物质 HPLC 分析色谱图



14种标样依出峰次序依次为：甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、丁酮、丁醛、甲基丙烯醛、苯甲醛、戊醛、甲基苯甲醛、环己酮和己醛。

(2) 实车测试



6.9 标准样品制备

《测量方法》中采用的标准样品是采用气态标准样品、以氮气（或压缩空气）为平衡气体定量充入吸收管形成标准管。

气态标准样品制备方法可采用大瓶子静态配气法、注射器静态配气法、气袋静态配气法、高压气瓶静态配气法、扩散管（渗透管）动态配气法、负压喷射动态配气法、饱和蒸气动态配气法等。

制备的气态标准样品通过平衡气体定量稀释后定量充入符合标准要求的固相吸附管中，如挥发性有机组分可充入填充有 Tenax-TA 的固相吸附管中、醛酮组分可充入填充有涂渍 DNPH 的固相吸附管中作为标准管即制备成为标准样品。该标准管通过本标准规定的前处理过程进行分析即可制作校准曲线。

中国计量科学研究院生物、能源与环境所气体研究室根据动态发生原理，采用扩散管（或渗透管）动态配气装置，通过定量吸收的方法来制备

不同浓度的系列标准管。挥发性有机组分标准管使用 Tenax-TA 固相吸附管，内装的组分物质有：苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、对、间、邻二甲苯、对二氯苯、苯乙烯、十一烷；醛酮组分标准管使用 DNPH 固相吸附管，内装的组分物质：甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛。

6.10 验证实验

6.10.1 标准样品比对实验

标准编制组与中国计量科学研究院共同组织开展了车内空气中挥发性有机物测定比对试验及方法验证工作。参加第一阶段比对实验的实验室有 10 家，分别是：江苏省环境监测中心站、广州市环境监测中心站、重庆市环境监测中心、北京市劳动保护科学研究所、兵器西南理化检测中心、北京化工研究院环保研究所、日产 ARC 株式会社、上海大众汽车有限公司质保实验室、SGS 通标标准技术服务有限公司广州分公司、SGS 通标标准技术服务有限公司上海分公司。参加第二阶段比对实验的实验室有 13 家，分别是：江苏省环境监测中心站、广州市环境监测中心站、重庆市环境监测中心、河南省环境监测中心、湖北省环境监测中心、北京市劳动保护科学研究所、兵器西南理化检测中心、北京化工研究院环保研究所、上海市绿色环境气象检测中心、日产 ARC 株式会社、上海大众汽车有限公司质保实验室、SGS 通标标准技术服务有限公司广州分公司、SGS 通标标准技术服务有限公司上海分公司。

6.10.1.1 比对检测样品

本次能力验证比对活动是检测气态样品中的挥发性有机组分和醛酮组分。要求参加实验室尽可能完成以下全部检测项目：

挥发性有机组分：苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、对、间、邻二甲苯、对二氯苯、苯乙烯、十一烷。

醛酮组分：甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛。

比对活动所用的标准样品和待测样品均由中国计量科学研究院生物、能源与环境所气体研究室提供。标准物质和待测样品均按吸附管形式制备。挥发性有机组分样品使用的是 Tenax-TA 管；醛酮组分样品使用 DNPH 管。吸收管是根据动态发生原理，采用扩散管（或渗透管）动态配气装置，通过定量吸收的方法来制备的。

各组分的标准物质各 1 套，每套有 5 个浓度水平的样品（含空白样品点）。各组分的待测样品各 1 份，每份样品点为三个平行制备的吸收管。吸收管样品中富集各组分的浓度水平为 $1.0\mu\text{g} \sim 10\mu\text{g}$ 。

6.10.1.2 测量方法

采用本标准规定的挥发性有机组分测定方法和醛酮类有机组分测定方法。

6.10.1.3 检测结果与报告

检测结果以 μg 的形式在报告中报出，有效数字 2 位，每个检测项目测试 3 次，以平均结果报出的同时，附上 3 次检测结果的原始记录、相应标准曲线、线性相关系数及谱图。检测结果按规定的格式报告，检测人员应在报告单中签字，加盖参加实验室单位公章。

6.10.1.4 测定结果的不确定度评定

通过吸收管的制备和分析过程，可以知道测定结果总的 uncertainty 取决于分析方法 uncertainty u_a 和吸收管采样量的 uncertainty u_m 即

$$u_c = \sqrt{u_m^2 + u_a^2}$$

$$U = k \cdot u_c \quad (k = 2, 95\% \text{ 的置信区间})$$

U 为扩展 uncertainty，用于评价检测结果的 uncertainty 水平。

6.10.1.5 统计方法和离群结果判断

本次比对活动主要采用四分位数稳健统计方法对每个参加实验室检测结果进行评价。主要统计参数包括：结果数量、中位值、标准四分位间距（IQR）、稳健变异系数（CV）、最小值、最大值、变动范围和稳健 z 比分数。

6.10.1.6 比对结果及分析

本次比对实验分两次进行，参加第一阶段比对的有 10 家单位，但是只有 9 家给出了比对结果，测试的组分主要是醛酮类化合物；参加第二阶段比对的有 13 家单位，都给出了比对结果，但是有两家单位的结果中只有一个平均值，而没有 3 次检测的单独结果，所以没有做相应的不确定度分析。

表 6.3 结果统计参数表

化合物	结果数	中位值	标准 IQR	CV	最小值	最大值	变动范围
甲醛	9	0.84	0.05	6.18%	0.78	0.95	0.17
乙醛	9	1.40	0.05	3.71%	1.33	1.55	0.22
丙酮	9	4.50	0.19	4.28%	3.97	4.8	0.83
丙烯醛	9	12.00	0.82	6.80%	7.47	13.02	5.55
苯	13	1.41	0.06	4.21%	1.3	2	0.7
甲苯	13	2.70	0.15	5.49%	2.53	2.97	0.44
乙酸丁酯	13	3.04	0.15	4.88%	0.56	3.33	2.77
乙苯	13	1.32	0.07	5.62%	1.24	1.47	0.23
对、间二甲苯	13	1.80	0.08	4.53%	1.47	2.2	0.73
邻二甲苯	13	0.74	0.04	5.01%	0.65	0.84	0.19
苯乙烯	13	0.44	0.02	5.05%	0.4	0.49	0.09
正十一烷	13	0.6	0.03	4.94%	0.17	0.7	0.53
二氯苯	13	0.34	0.01	4.36%	0.32	0.38	0.06

在表 6.3 中结果统计的稳健变异系数基本都在 3~6% 之间，说明各个参加单位测试结果的一致性还是比较好的。

表 6.4 检测结果（中位值）与参考值的比较

化合物	结果数	参考值	中位值	相对偏差
甲醛	9	0.79	0.84	6.33%
乙醛	9	1.42	1.4	-1.41%
丙酮	9	4.44	4.5	1.35%
丙烯醛	9	12.24	12	-1.96%

苯	13	1.39	1.41	1.44%
甲苯	13	2.71	2.7	-0.37%
乙酸丁酯	13	3.05	3.04	-0.33%
乙苯	13	1.32	1.32	0.00%
对、间二甲苯	13	1.73	1.8	4.05%
邻二甲苯	13	0.723	0.74	2.35%
苯乙烯	13	0.451	0.44	-2.44%
正十一烷	13	0.6	0.6	0.00%
二氯苯	13	0.34	0.34	0.00%

注：相对偏差 = (中位值 - 参考值) / 参考值 × 100 %

表 6.4 中显示的检测结果与参考值的相对偏差基本都在 ± 5 % 以内, 说明本次比对实验总体的检测结果与参考值很接近, 参加实验室的检测结果能够反映出待测样品的真实水平, 检测结果是可靠的。

表 6.5 结果满意率统计表

化合物	结果数	满意结果数	有问题结果数	不满意结果数	结果满意率
甲醛	9	8	1	0	89%
乙醛	9	8	1	0	89%
丙酮	9	8	1	0	89%
丙烯醛	9	7	1	1	78%
苯	13	12	0	1	92%
甲苯	13	13	0	0	100%
乙酸丁酯	13	12	0	1	92%
乙苯	13	12	1	0	92%
对、间二甲苯	13	11	0	2	85%
邻二甲苯	13	11	2	0	85%
苯乙烯	13	12	1	0	92%
正十一烷	13	11	0	2	85%
二氯苯	13	11	2	0	85%

注：结果满意率为满意结果数占结果数的百分比。

表 6.5 中的满意率显示, 本次比对活动取得了很满意的结果, 大部分的结果满意率都在 85 % 以上, 甲苯的满意率更是高达 100 %, 体现出参加本次比对活动的实验室能力状况还是非常好的。

6.10.2 实车验证实验

6.10.2.1 概述

由中国计量科学研究院生物、能源与环境研究所制备和提供标准样品。VOCs 组分样品使用 TENAX 管，醛酮组分样品使用 DNPH 管（各 4 个浓度，每个浓度 3 支）。吸收管是根据动态发生原理，采用扩散管（或渗透管）动态配气装置，通过定量吸收的方法来制备的。VOCs 组分样品采集使用 TENAX 管；醛、酮组分样品采集使用 DNPH 管。

6.10.2.2 验证项目与参加实验室

本次验证项目为实车内空气中的：苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、对、间、邻二甲苯、对二氯苯、苯乙烯、正十一烷、甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛。

参加验证的实验室共 6 家，包括：江苏省环境监测中心站、广州市环境监测中心站、重庆市环境监测中心、湖北省环境监测中心、北京市劳动保护科学研究所、兵器西南理化检测中心。

6.10.2.3 被测车辆与采样环境条件

本次被测车辆为新下线 1 个月左右的轿车。采样地点在北京市劳动保护科学研究所车内空气采样环境试验舱。环境温度 25℃，相对湿度 50%，TVOC 本底浓度 0.1mg/m³，醛酮本底浓度 0.02mg/m³。采样前被测车在舱内敞开门窗放置 16h 后，关闭门窗，放置 24h。

6.10.2.4 采样条件

设置了 4 根Φ3 不锈钢采样导管，进气口在司机座位头枕处，通过关闭的车窗缝密封橡胶条接到车外，可供 4 台采样器同时采样。

VOCs 组分采样使用 TENAX 管，以 100ml/min 流量，采气 30min，每个实验室各采集 3 个样品。

醛、酮组分采样使用 DNPH 管，以 400ml/min 流量，采气 30min，每个实验室各采集 3 个样品。

6.10.2.5 统计方法和离群结果判断

采用稳健统计方法对每个参加实验室检测的结果进行评价。

6.10.2.6 结果统计参数表

化合物	结果数	中位值	标准 IQR	稳健 CV	最小值	最大值	变动范围
甲醛	5	0.030	0.006	0.20%	0.022	0.039	0.017
乙醛	5	0.036	0.014	0.39%	0.030	0.060	0.030
丙酮	3	0.022	0.007	0.32%	0.022	0.040	0.018
丙烯醛	4	0.102	0.039	0.38%	0.068	0.141	0.073
苯	5	0.032	0.014	44.0%	0.024	0.054	0.030
甲苯	5	0.180	0.076	42.2%	0.115	0.246	0.131
乙酸丁酯	5	0.012	0.012	1.00%	0.001	0.029	0.028
乙苯	5	0.021	0.013	61.9%	0.004	0.032	0.028
对、间二甲苯	5	0.085	0.023	0.92%	0.038	0.095	0.057
邻二甲苯	5	0.025	0.0074	29.7%	0.012	0.035	0.023
苯乙烯	5	0.016	0.040	2.50%	0.009	0.197	0.188
正十一烷	5	0.039	0.044	1.13%	0.025	0.200	0.175
对二氯苯	5	0.001	0.119	119%	0.001	0.470	0.469

6.10.2.7 对分析结果的总体评价

化合物	结果数	满意结果数	有问题结果数	不满意结果数	结果满意率
甲醛	5	5	0	0	100%
乙醛	5	5	0	0	100%
丙酮	3	2	1	0	67%
丙烯醛	4	4	0	0	100%
苯	5	5	0	0	100%
甲苯	5	5	0	0	100%
乙酸丁酯	5	5	0	0	100%
乙苯	5	5	0	0	100%
对、间二甲苯	5	4	1	0	80%
邻二甲苯	5	5	0	0	100%
苯乙烯	5	4	0	1	80%
正十一烷	5	4	0	1	80%
二氯苯	5	4	0	1	80%

6.10.2.8 小结

(1) 本次比对试验 13 个项目中，满意率 100% 的 8 项，80% 的 4 项，67% 的 1 项，总体满意度较好。

(2) 由于各种因素限制，参加本次比对试验的实验室较少，其中个别实验

室因仪器出现问题和其它原因，有的样品未能分析，上报数据不全，对试验结果统计分析的完整性和代表性有一定影响。

(3) 实车车内空气污染物测试误差的主要来源是采样环节，主要是采样设备的性能和质量、采样条件的控制、采样操作、车内污染物浓度的变化、吸收管的捕集效率等。

6.10.3 与采样罐/毛细管气相色谱/质谱法的比对实验

标准工作组委托江苏省环境监测中心采用采样罐/毛细管气相色谱/质谱法进行车内空气污染物定性分析测试，目的在于比较不同类型的挥发性有机组分测定方法对目标物质的测定效果。

根据比对实验结果，采用采样罐/毛细管气相色谱/质谱法和热脱附/毛细管气相色谱/质谱法对车内气态污染物成分进行分析，两种方法检出的主要车内空气污染物种类相似。

七、总结

由于国内外尚无车内空气污染物测量方法，标准工作组开展了大量的试验研究工作，为本《测量方法》的编制提供了科学依据。通过实验研究，确定了《测量方法》的采样环境条件和程序条件，以及车内空气污染物的测定方法，并对确定的方法进行了验证实验，确认测量方法中涉及的采样方法和测定方法是合理的、可行的。

鉴于本《测量方法》刚刚应用，需要在实践中不断地积累经验和数据，使之充实和完善。