

第三方检测解决方案

—车内 VOC 测定分册—



序 言

VOCs 是室内外空气中普遍存在的、且组分复杂的一类有机化合物。它的室外来源主要是汽车尾气以及工业生产等释放的废气。VOCs 虽然以微量和痕量出现，但常常对环境及人体健康产生严重的危害。目前，人们高度重视汽车尾气造成的城市空气污染和建筑装饰造成的室内空气污染问题，但对汽车室内空气污染的问题关注还明显不够。近年来，客户投诉或起诉汽车厂商的事件时有发生。在北京、广州、南京等大城市进行的汽车室内环境污染调查结果也不容乐观，汽车室内 VOCs 污染现象普遍存在。

早在 2004 年国家环境保护总局就已经启动了《车内空气污染物浓度限值及测量方法》标准的制订，2011 年 10 月 27 日环保部和国家质量监督检验检疫总局联合发布了 GB/T 27630-2011 《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、苯乙稀、甲醛、乙醛、丙烯醛的浓度限值，主要适用于销售的新汽车，使用中的车辆也可参照使用，标准自 2012 年 3 月 1 日起实施。对于检测方法，要求按照 HJ/T 400-2007 《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》进行车内空气中有机物检测。目前针对车内空气和车用内部材料 VOC 检测，除少数规模较大的汽车整车厂具备全套的检测设备可以自行检测外，多数汽车厂包括大量的材料供应商以送检为主，即将样品送至相关政府检测实验室或第三方检测公司进行检测，第三方检测公司承担了 80% 以上的汽车行业相关的检测包括 VOC 的检测。

岛津公司作为全球著名的分析仪器厂商，长期以来一致关注国内外各行业标准法规的颁布与实施，积极应对，及时提供全面、有效的解决方案。针对第三方检测需求，本解决方案以《乘用车内空气质量评价指南》为基础，参照 HJ/T 400-2007 《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》进行车内空气及内饰材料中挥发性有机物的检测，采用热解吸-气相质谱联用仪(TD-GCMS)进行醛类物质以外的 VOC 组分的检测，采用高效液相色谱仪(HPLC)进行醛类物质的检测。

岛津企业管理（中国）有限公司

目 录

1. 国内外汽车 VOCs 背景资料.....	3
2. 国际、国内相关法规与标准.....	6
3. 分析检测国内外标准方法.....	13
4. 车内空气 VOCs 分析检测简介.....	15
5. TD-GCMS 检测 VOCs 成分.....	19
6. HPLC 检测醛类物质.....	32
7. 实际样品检测.....	41



SHIMADZU
Excellence in Science

1. 国内外汽车 VOCs 背景资料

1.1. 挥发性有机物 (VOCs) 的定义

VOCs 是挥发性有机物(Volatile Organic Compounds)的英文缩写。目前在 VOCs 定义上还存在一定的争议,大致可以分为二类。一类是普通意义上的 VOCs 定义,只说明什么是挥发性有机物或者是在什么条件下是挥发性有机物。如国际标准 ISO 4618/1-1998 和德国 DIN 55649-2000 标准对 VOCs 的定义是:在常温常压下,任何能自挥发的有机液体和/或固体。德国 DIN 55649 标准在测定 VOCs 含量时,进一步规定在常压下沸点或初馏点低于或等于 250℃的任何有机化合物。另一类是环保意义上的定义,是特指活跃、会产生危害的那一类挥发性有机物。如美国联邦环保署(EPA)的定义:挥发性有机物是指除了 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外,任何参加大气光化学反应的碳氢化合物。目前最常见的是世界卫生组织(World Health Organization, WHO)于 1989 年发表的对 VOCs 的定义:沸点范围在 50~100℃到 240~260℃之间,室温下饱和蒸汽压超过 133.32 Pa,以蒸汽形式存在于空气中的一类有机物,包括烷烃类、芳烃类、烯类、卤烃类、酯类、醛类、酮类和其它化合物。详见表 1.1。

表 1.1 世界卫生组织(WHO)对挥发性有机物的分类

范围	名称	举例及沸点
沸点<50℃	高挥发性有机化合物(VVOC) Very Volatile Organic Compounds	甲烷 (-161.5℃)、甲醛 (-19.4℃)、甲硫醇 (7.6℃)、乙醛 (20.8℃)、二氯甲烷(39.8℃)
50℃≤沸点<260℃	挥发性有机化合物(VOC) Volatile Organic Compounds	乙酸乙酯 (77.2℃)、乙醇 (78.3℃)、苯(80.1℃)、甲乙酮(80℃)、甲苯(110.6℃)、1,1,2-三氯乙烷 (114℃)、1,2-二甲苯(140.4℃)、萘烯(178℃)、烟碱(247℃)
260℃≤沸点<400℃	半挥发性有机化合物 (SVOC) Semivolatile Organic Compounds	毒死蜱 (290℃)、邻苯二甲酸二丁酯 (340℃)、邻苯二甲酸二(2-乙己基)酯(390℃)
400℃≤沸点	颗粒状有机化合物(POM) Particulate Organic Matter	苯并芘(495℃)

1.2 VOCs 的限值分析

汽车室内挥发性有机物对人体健康的影响可以分为三种主要类型:气味和其它感觉效应(如刺激作用)、粘膜刺激和其他系统毒性分子的病变以及致癌性。根据检测项目极性以及前处理与分析仪器的差异,通常分为两类,一类为极性较强的醛类挥发性有机化合物,另一类为极性较弱的 VOC 类挥发性有机化合物。

1.2.1. 甲醛

甲醛是建筑材料、纤维纺织品、清洁剂和粘合剂等物质的化学成分之一。汽车室内空气中甲醛的主要来源有内部装饰选用的真皮、电镀、油漆、塑料装饰件以及保温防寒和隔音等材料。甲醛是世界上公认的潜在致癌物，对粘膜、上呼吸道、眼睛和皮肤有强烈的刺激性。接触其蒸气，容易引起结膜炎、角膜炎、鼻炎、支气管炎，重者发生喉痉挛、声门水肿和肺炎等。甲醛对皮肤有原发性刺激和致敏作用，可致皮炎。长期接触低浓度甲醛可造成轻度眼、鼻、咽喉刺激症状，皮肤干燥、皲裂、指甲软化等现象。表 1.2 中为一些国家/地区与国际组织对室内空气中甲醛浓度的限值要求。表 1.3 为在短时间甲醛暴露下的人体急性刺激反应。世界卫生组织(WHO)以嗅阈值的中位数作为健康终点效应值，提出甲醛的空气质量限值浓度为 0.10 mg/m^3 。我国室内空气质量标准(GB 18883-2002)也采用了该浓度。

表 1.2 国家/地区与国际组织室内空气中甲醛浓度的限值

国家或组织	限值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	备注
室内空气质量协会	60	采用加拿大健康和福利标准
世界卫生组织	100	总人群, 30min 指导限值
中国	120/80	公共场所/居室最高限值
加拿大	120/60	作用水平/目标水平
美国	490	联邦目标环境水平
瑞士	240	指导限值
意大利	120	暂定指导限值
丹麦	150	指导限值
德国	120	指导限值
芬兰	30	良好室内空气标准
荷兰	120	标准值
瑞典	200	补救控制水平
挪威	60	推荐指导限值
澳大利亚	120	指导限值
日本	120	室内空气质量标准
韩国	120	推荐指导限值

表1.3 短时间甲醛暴露的人体急性刺激反应

人体健康效应	空气中甲醛浓度水平(mg/m ³)	
	报道范围	中位数
嗅阈	0.06~1.2	0.1
眼刺激阈	0.01~1.9	0.5
咽刺激阈	0.1~3.1	0.6
眼刺激感	2.5~3.7	3.1
流泪(30分钟暴露)	5.0~6.2	5.6
强烈流泪(1小时暴露)	12~25	17.8
危及生命:水肿、炎症、肺炎	37~60	37.5
死亡	60~125	125

1.2.2. TVOC

由于空气中发现的 VOCs 种类很多，浓度存在很大差异，有些浓度很低，逐一测定将十分费时和昂贵，因此通常采用一个量化指标总挥发性有机化合物浓度(Total Volatile Organic Compounds, TVOC)来表示空气中 VOCs 的总污染水平。目前国内外标准都主要采用欧盟 TVOC 的“分析窗”定义，选择合适的吸附剂(Tenax GC 或 Tenax TA)采样，采用热解吸/毛细管气相色谱仪法检测，对保留时间在正己烷和正十六烷之间的化合物进行分析。

TVOC 对人体的伤害很大，长时间或处于高浓度 VOC 的环境中会有以下症状：咽、鼻、喉不适，头疼，皮肤过敏、色斑、皮肤组织坏死，恶心、呕吐、疲劳、眩晕，血清胆固醇降低，血浆胆碱脂酶减少，水肿、眼刺激，呼吸困难等。表 1.4 为不同国家/地区及组织推荐室内 TVOC 的标准浓度值。表 1.5 为 Møhlhave 研究得出的 TVOC 人体暴露剂量-响应关系。

表1.4 国家/地区及组织推荐室内TVOC的标准浓度

国家或组织	推荐标准浓度(μg/m ³)
室内空气质量协会	300
中国卫生部	600
日本厚生省	400-1,000
美国卫生协会	1,000
美国德州服务协会	500
北欧建材协会	300-1,300
德国卫生协会	300
芬兰室内空气质量和环境协会	200-600
挪威健康协会	400

丹麦健康协会	250
澳大利亚国家健康与医学研究委员会	500

表1.5 TVOC暴露与健康效应的剂量响应关系

浓度范围 (mg/m ³)	健康效应	人体反应
<0.2	没有刺激、没有不适	舒适
0.2~3	与其他因素联合作用时可能出现刺激和不适	多因协同作用
3~25	与其他因素联合作用时可能有头痛	不适
>25	除头痛外, 可能出现其他的神经毒性作用	中毒

2. 国际、国内相关法规与标准

2.1. WHO 的《欧洲空气质量指引》

世界卫生组织欧洲办公室(WHO, 2000)在《欧洲空气质量指引》中列出了 35 种大气污染物质, 其中挥发性有机污染类物质为 16 种。分别为丙烯腈(Acrylonitrile)、苯(Benzene)、丁二烯(Butadiene)、二硫化碳(Carbon disulfide)、二氯化碳(Dichloromethane)、formaldehyde(甲醛)、多环芳烃(Polychlorinated aromatic hydrocarbons, PAHs)、多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)、多氯二苯并-对-二恶英和多氯二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans, PCDDs/PCDFs)、苯乙烯(Styrene)、四氯乙烯(Tetrachloroethylene)、甲苯(Toluene)、三氯乙烯(Trichloroethylene)、氯乙烯(Vinyl chloride)。以下表格 2.1、2.2 与 2.3 分别从健康的受影响程度来对不同大气污染物质进行评估并提出相应的指导值(本文仅引用了与 VOCs 密切相关成分的数据)。

表2.1 在平均三十分钟的暴露时间内, 不同成分对人体的感应与刺激作用的基本水平和指引值
(Rationale and guideline values based on sensory effects or annoyance reactions, using an averaging time of 30 minutes)

物质	感应阈值 (µg/m ³)	识别阈值 (µg/m ³)	指引值 (µg/m ³)
二硫化碳 (Carbon disulfide) (粘胶释放)	200	-	20
硫化氢(Hydrogen sulfide)	0.2-2.0	0.6-6.0	7
formaldehyde(甲醛)	30-600	-	100
苯乙烯(Styrene)	70	210-280	70
四氯乙烯(Tetrachloroethylene)	8,000	24,000-32,000	8,000
甲苯(Toluene)	1,000	10,000	1,000

表2.2 单个物质影响（不以致癌或气味/刺激来衡量）指导值

(Guideline values for individual substances based on effects other than cancer or odour/annoyance)

物质	µg/m ³	平均时间
二硫化碳(Carbon disulfide)	100	24小时
一氧化碳(Carbon monoxide)	100,000	15分钟
	60,000	30分钟
	30,000	1小时
	10,000	8小时
二氯化碳(1, 2-Dichloromethane)	700	24小时
二氯化碳(Dichloromethane)	3,000	24小时
	450	1周
formaldehyde(甲醛)	100	30分钟
硫化氢(Hydrogen sulfide)	150	24小时
二氧化氮(Nitrogen dioxide)	200	1小时
	40	1年
臭氧(Ozone)	120	8小时
苯乙烯(Styrene)	260	1周
二氧化硫(Sulfur dioxide)	500	10分钟
	125	24小时
	50	1年
四氯乙烯(Tetrachloroethylene)	250	1年
甲苯(Toluene)	260	1周

表2.3 基于人类的致癌物质风险评估(Carcinogenic risk estimates based on human studies)

物质	风险水平*	国际癌症研究机构 分类	EPA分类	肿瘤位置
formaldehyde(甲醛)	-	-	很可能致癌	-
丙烯腈(Acrylonitrile)	2×10^{-5}	很可能致癌	很可能致癌	肺
苯(Benzene)	6×10^{-6}	已知人类致癌物	已知人类致癌物	血液(白血病)
丁二烯(Butadiene)	-	很可能致癌	很可能致癌	心脏相关疾病 (multisite)
苯并(a)芘(BaP) (Polycyclic aromatic hydrocarbons (BaP))	9×10^{-2}	很可能致癌	-	肺
三氯乙烯(Trichloroethylene)	4.3×10^{-7}	很可能致癌	很可能致癌	肺、睾丸
氯乙烯(Vinyl chloride)	1×10^{-6}	已知人类致癌物	已知人类致癌物	肝及其它

* 暴露在空气中浓度为1 µg/m³ 下的癌症风险概率

2.2. 日本相关标准

2.2.1. 日本厚生劳动省规定室内污染指导值

2002年1月，日本厚生劳动省通过“室内空气污染问题研究会”制定了针对以甲醛为首的13种物质的室内浓度指导值，如表2.4所示。

表2.4 厚生劳动省规定的13种物质室内浓度指导值

物质名	室内浓度指导值($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	主要来源
甲醛	100 (0.08 ppm)	胶合板、壁纸等的粘合剂
乙醛	48 (0.03 ppm)	建材、壁纸等的粘合剂
甲苯	260 (0.07 ppm)	室内装修材料、家具等粘合剂、涂料
二甲苯	870 (0.20 ppm)	
对二氯苯	240 (0.04 ppm)	衣物防虫剂、厕所芳香剂
乙苯	3,800 (0.88 ppm)	胶合板、家具等粘合剂、涂料
苯乙烯	220 (0.05 ppm)	隔热材料、浴室组件、塌塌米里材
十四烷	330 (0.04 ppm)	煤油、涂料
邻苯二甲酸二丁酯	220 (0.02 ppm)	涂料、颜料、粘合剂
邻苯二甲酸二(2-乙己基)酯	120 (7.6 ppb)	壁纸、地板材料、电线护套
二嗪磷	0.29 (0.02 ppb)	杀虫剂
毒死蜱	1 (0.07 ppb) 儿童为0.1 (0.007 ppb)	防蚁剂
肿丁威	33 (3.8 ppb)	白蚁驱虫剂

2.2.2. 日本汽车工业协会标准

日本汽车工业协会在2007年3月制定了JASO M 902: 2007《自动车部品-内装材-挥发性有机化合物(VOC)放散测定方法》，作为一部专门针对汽车零部件与装饰品中VOCs、甲醛及其它羰基化合物的测定方法。

该标准所测定的VOCs成分为甲苯、乙苯、二甲苯与苯乙烯四种；TVOC为正己烷至十六烷之间所检测到的所有VOC成分；醛类及其它羰基化合物中检测甲醛及乙醛两种。

该检测方法的分析设备为VOCs采用带氢火焰离子化检测器的气相色谱(GC/FID)，或者与质谱联用的气相色谱(GCMS)；甲醛及其他羰基化合物的分析使用高效液相色谱(HPLC)。

具体检测条件详见表2.5所示。

表2.5 挥发性有机化合物(VOC)放散测定检测条件

样品尺寸(cm ²)	采样袋			
	尺寸(L)	填充氮气量(L)	加热温度(°C)	加热时间(h)
100	10	5	65	2
VOCs捕集条件		醛类及其它羰基化合物捕集条件		
采样管	空气捕集量(L)	采样管	空气捕集量(L)	
Tenax-TA	1	DNPH	3	

2.3. 中国相关标准

2.3.1. 《室内空气质量标准》

GB/T 18883-2002 《室内空气质量标准》由国家质量监督检验检疫总局、卫生部与国家环境保护总局于2002年11月19日联合发布，并于2003年3月1日实施。本标准适用于住宅和办公建筑物，其它室内环境可参照本标准执行。表2.6为室内空气质量标准对各个指标的规定限值及条件。

表 2.6 室内空气质量标准

序号	参数类别	参数	单位	标准值	备注
1		温度	°C	22~28	夏季空调
				16~24	冬季采暖
2	物理性	相对湿度	%	40~80	夏季空调
				30~60	冬季采暖
3		空气流速	m/s	0.3	夏季空调
				0.2	冬季采暖
4		新风量	m ³ /(h·人)	30 ^a	
5	化学性质	二氧化硫(SO ₂)	mg/m ³	0.50	1小时均值
6		二氧化氮(NO ₂)	mg/m ³	0.24	1小时均值
7		一氧化碳(CO)	mg/m ³	10	1小时均值
8		二氧化碳(CO ₂)	%	0.10	日平均值
9		氨(NH ₃)	mg/m ³	0.20	1小时均值
10		臭氧(O ₃)	mg/m ³	0.16	1小时均值
11		甲醛(HCHO)	mg/m ³	0.10	1小时均值
12		苯(C ₆ H ₆)	mg/m ³	0.11	1小时均值
13		甲苯(C ₇ H ₈)	mg/m ³	0.20	1小时均值
14		二甲苯(C ₈ H ₁₀)	mg/m ³	0.20	1小时均值
15		苯并[α]芘 B(a)P	mg/m ³	1.0	日平均值
16		可吸入颗粒物 PM ₁₀	mg/m ³	0.15	日平均值

17		总挥发性有机物 TVOC	mg/m ³	0.60	8 小时平均值
18	生物性	菌落总数	cfu/m ³	2,500	依据仪器定 ^b
19	放射性	氡 ²²² Rn	Bq/m ³	400	年平均值（行动水平）

a 新风量要求≥标准值，除温度、相对湿度外的其它参数要求≤标准值；b 参见标准附件 D；

c 达到此水平建议采取干预行动以降低室内氡浓度。

2.3.2. 《民用建筑工程室内污染控制规范》

GB 50325-2001 《民用建筑工程室内污染控制规范》由国家质量监督检验检疫总局与建设部于2001年11月26日联合发布，并于2002年1月1日实施。明确规定测定室内空气中的氡、甲醛、苯、氨及TVOC的含量。其中 I 类民用建筑工程室内甲醛浓度指标，系根据国家标准《居室空气中甲醛卫生标准》GB/T16127-1995 的确定值，定为不大于0.08 mg/m³；II类民用建筑工程室内甲醛浓度指标，系根据国家有关公共场所卫生标准，如GB9663 ~ 9673-1996、GB16153-1996 和国家标准《人防工程平时使用环境卫生标准》GB/T17216-1998 的确定值，定为不大于0.12 mg/m³。空气中苯污染现场测试结果限值定为不大于0.09 mg/m³。室内空气中苯的测定方法按国家标准《居住区大气中苯、甲苯和二甲苯卫生检验方法 气相色谱法》GB11737-89进行。II类民用建筑工程室内总挥发性有机化合物(TVOC)指标取自中国香港地区公共场所规定的不大于0.6 mg/m³, I类定为不大于0.5 mg/m³。

2.3.3. 《乘用车内空气质量评价指南》

2011年10月27日环保部和国家质量监督检验检疫总局联合发布了GB/T 27630-2011 《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、丙烯醛的浓度限值，如表2.7所示，主要适用于销售的新汽车，使用中的车辆也可参照使用，标准自2012年3月1日起实施。对于检测方法，要求按照环境保护行业标准HJ/T 400-2007 《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》进行车内空气中挥发性有机物和醛酮类物质的检测。表2.7 车内空气中有机物浓度要求

序号	项目	浓度要求(mg/m ³)
1	苯	≤ 0.11
2	甲苯	≤ 1.10
3	二甲苯	≤ 1.50
4	乙苯	≤ 1.50
5	苯乙烯	≤ 0.26
6	甲醛	≤ 0.10
7	乙醛	≤ 0.05
8	丙烯醛	≤ 0.05

2.3.4. 《车内空气污染物测量方法》

国家环境保护总局于2007年12月7日发布了《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》(HJ/T 400-2007)，该方法主要针对整车的采样测试，并于2008年3月1日起实施。

2.3.5 香港地区办公室及公共场所室内空气质量指南-2003

《香港地区办公室及公共场所室内空气质量指南》将室内空气质量分为卓越级与良好级两个等级，目前国内所实施的《室内空气质量标准》中甲醛、苯及TVOC三个指标直接引用自该管理指南。表2.8为办公室及公共场所室内空气质量指标的规定值与对应等级，表2.9为主要VOCs成分的重要来源物质。

表 2.8 办公室及公共场所室内空气质量指标

参数	单位	八小时平均	
		卓越级	良好级
室内温度	℃	20 至<25.5	<25.5
相对湿度	%	40 至<70	<70
空气流动速度	m/s	<0.2	<0.3
二氧化碳(CO ₂)	Ppmv	<800	<1,000
一氧化碳(CO)	μg/m ³	<2,000	<10,000
可吸入悬浮粒子(PM ₁₀)	Ppmv	<1.7	<8.7
	μg/m ³	<20	<180
二氧化氮(NO ₂)	μg/m ³	<40	<150
	Ppbv	<21	<80
臭氧(O ₃)	μg/m ³	<50	<120
	Ppbv	<25	<61
甲醛(HCHO)	μg/m ³	<30	<100
	Ppbv	<24	<81
总挥发性有机化合物(TVOC)	μg/m ³	<200	<600
	Ppbv	<87	<261
氡气(Rn)	Bq/m ³	<150	<200
空气中细菌	Cfu/m ³	<500	<1,000

表 2.9 常见室内挥发性有机化合物及其来源

污染物	室内来源
甲醛	杀菌剂、压板制成品、尿素-甲醛泡沫绝缘材料 (UFPI)、硬木夹板、黏合剂、粒子板、层压制品、油漆、塑料、地毯、软塑家具套、石膏板、接合化合物、天花瓦及壁板、非乳胶嵌缝化合物、酸固化木涂层、木制壁板、塑料/三聚氰西先胺壁板、乙烯基(塑料)地砖、镶木地板
苯	二手烟、溶剂、油漆、染色剂、清漆、图文传真机、电脑终端机及打印机、接合化合物、乳胶嵌缝剂、水基黏合剂、木制壁板、地毯、地砖黏合剂、污点/纺织品清洗剂、聚苯乙烯泡沫塑料、塑料、合成纤维
四氯化碳	溶剂、制冷剂、喷雾剂、灭火器、油脂溶剂
三氯乙烯	溶剂、经干洗布料、软塑家具套、油墨、油漆、亮漆清漆、黏合剂、图文传真机、电脑终端机及打印机、打字机改错液、油漆清除剂、污点清除剂
四氯乙烯	经干洗布料、软塑家具套、污点/纺织品清洗剂、图文传真机、电脑终端机及打印机
三氯甲烷	溶剂、染料、除害剂、图文传真机、电脑终端机及打印机、软塑家具垫子、氯化水
1, 2-二氯苯	干洗剂、去油污剂、杀虫剂、地毯清洁剂
1, 4-二氯苯	除臭剂、防霉剂、空气清新剂/除臭剂、抽水马桶及废物箱除臭剂、除虫丸及除虫片
乙苯	与苯乙烯相关的制成品、合成聚合物、溶剂、图文传真机、电脑终端机及打印机、聚胺脂、家具抛光剂、接合化合物、乳胶及非乳胶嵌缝化合物、地板黏合剂、地毯黏合剂、亮漆硬木镶木地板
甲苯	溶剂、香水、洗涤剂、染料、水基黏合剂、封边剂、模塑胶带、墙纸、接合化合物、硅酸盐薄板、乙烯基(塑料)涂层墙纸、嵌缝化合物、油漆、地毯、压木装饰、乙烯基(塑料)地砖、油漆(乳胶及溶剂基)、地毯黏合剂、油脂溶剂
二甲苯	溶剂、染料、杀虫剂、聚酯纤维、黏合剂、接合化合物、墙纸、嵌缝化合物、清漆、树脂及搪瓷漆、地毯、湿处理影印机、压板制成品、石膏板、水基黏合剂、油脂溶剂、油漆、地毯黏合剂、乙烯基(塑料)地板、聚胺脂涂层

3 分析检测国内外标准方法

分析检测国外标准方法与分析检测国内标准方法分别详见表3.1与表3.2所示。

表 3.1 分析检测国外标准方法

标准编号	标准名称	测定环境范围	测定仪器	备注
ISO 16017-1: 2000	Indoor, ambient and workplace air—Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography—Part 1: Pumped sampling	室内、环境与工作场所气体中 VOCs 的检测与用来评价小型或大型测试舱室内材料释放的 VOCs	气相色谱仪 热解吸装置	测定 VOCs 成分中单个组分浓度可以为 0.0005~100 mg/m ³
BS EN ISO 16017-2: 2003	Indoor, ambient and workplace air—Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography—Part 2: Diffusive sampling	室内、环境与工作场所气体中 VOCs 的采样与检测	气相色谱仪 不同检测器 (FID、MS、PID)	可以测定空气中碳氢化合物、卤代烃、酯类、甲氧基乙醇醚、酮及乙醇 0.002-100 mg/m ³ (8 小时采样) 0.3-300 mg/m ³ (4 星期采样)
BS EN ISO 11890-1: 2001	Paints and varnishes - Determination of volatile organic compound (VOC) content-Part 1: Difference method	色漆和清漆及相关产品 VOCs 的测定	-	测定样品浓度大于 15% 环境条件: 温度范围为 23±2℃, 相对湿度为 50±5%
BS EN ISO 11890-2: 2001	Paints and varnishes - Determination of volatile organic compound (VOC) content-Part 2: Gas-chromatographic method	色漆和清漆及相关的产品 VOCs 的测定	气相色谱仪 检测器 (FID/MS/FT-IR)	测定浓度 0.1-15%
ISO 16000-3:2001	Indoor air —Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds— Active sampling method	测定空气中甲醛与羰基化合物	HPLC-紫外检测器 DNPH 吸附管	检测浓度范围:0.001~1 mg/m ³ 取样时间由 5min~24h 可测定物质:甲醛、乙醛、丙酮、苯甲醛、丁醛、戊醛、2,5-二甲基苯甲醛 (2,5-Dimethylbenzaldehyde)、丁烯酰胺 (Crotonaldehyde)、3-甲基丁醛 (Isovaleraldehyde)、正丙醛 (Propionaldehyde)、正己醛 (Hexanal)、o-、p-、m-甲苯甲醛 (Tolualdehyde)
ISO 16000-6:2004	Indoor air —Part 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	测定建筑材料中无极性和微极性的 VOCs 成分	GC-MS/FID	此方法还适应于高挥发性和半挥发性有机物的测定
EPA TO-11A	Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by High performance liquid chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]	环境气体中甲醛与羰基化合物 (乙醛、酮类)	HPLC-紫外检测器 固体吸附剂	可以用来测定甲醛及 14 种其它羰基物质 (C ₁ -C ₇ 的羰基物质, 如苯甲醛可以达到 0.5 ppbv) 5 ml 乙腈洗提 DNPH 采样管
EPA TO-17A	Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes	环境空气中 VOCs 的采样与检测	气相色谱-质谱联用 Tenax-GC 吸附管 活性炭分子筛	采用多孔聚合物 Tenax-GC 测定极性较弱的 VOCs 成分; 采用活性炭分子筛测定非极性高挥发性有机成分
JASO M 902: 2007	自动车部品-内装材-挥发性有机化合物 (VOC) 散发测定方法	汽车内饰材料 VOCs 的采样与检测	GC-MS/FID,HPLC	试验片加热温度 65℃, 加热 2 小时

表 3.2 分析检测国内标准方法

标准编号	标准名称	测定环境范围	测定仪器	备注
GB/T18883-2002	室内空气质量标准	住宅、办公建筑物及其它室内环境 规定了室内空气质量参数及检验方法	苯：毛细管气相色谱，活性炭管采样，FID TVOC：热解吸/毛细管气相色谱，（Tenax GC 或 Tenax TA），FID/MS 热脱附/毛细管气相色谱/质谱联用仪	TVOC 范围：0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -100 mg/m^3
HJ/T 400-2007	车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法	机动车乘员舱	热脱附/毛细管气相色谱/质谱联用仪	挥发性有机物和醛酮类物质
GB 50325-2001	民用建筑工程室内环境污染控制规范	材料中游离甲醛、水性涂料、水性胶粘剂和水性处理剂的 TVOC 与甲醛的测定、溶剂型涂料、胶粘剂中 TVOC 与苯的测定、室内空气 TVOC 的测定	分别采用 ISO 11890-1: 2001、ISO 11890-2: 2001、ISO 16017-2: 2003	TVOC 中选择检测甲醛、苯、甲苯、二甲苯（邻、对、间）、苯乙烯、乙苯、乙酸丁酯、十一烷，其它以甲苯计
GB/T 16129-1995	居住区大气中甲醛卫生检验标准方法 分光光度法	居住区与公共场所大气中的甲醛	分光光度计,气体采样器	测定范围：0.01~0.16 mg/m^3 检出下限：0.13 μg
GB/T 18204.26-2000	公共场所空气中甲醛测定方法	公共场所空气	(1) 恒流采样器、分光光度计 (2) 空气采样器、气相色谱仪、FID	(1) 测量范围 0.01~0.15 mg/m^3 ，检测下限为 0.056 μg ；(2) 检测下限为 0.2 μg
GB/T 11737-89	居住区大气中苯、甲苯和二甲苯卫生检验标准方法 气相色谱法	居住区及室内空气中苯、甲苯及二甲苯的测定	气相色谱仪、热解吸装置、空气采样器	定量范围：苯为 0.005~20 mg/m^3 、甲苯为 0.01~20 mg/m^3 、二甲苯为 0.02~20 mg/m^3
GB/T 15439-1995	环境空气 苯并（a）芘测定 高效液相色谱法	环境空气可吸入颗粒物中苯并[a]芘含量的测定	高效液相色谱	乙腈/水流动相，检测下限为：6 $\times 10^{-5}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；甲醇/水为流动相，检测下限为：1.8 $\times 10^{-4}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$
GB/T 14677-93	空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定 气相色谱法	环境空气、工业废气中甲苯、二甲苯和苯乙烯	气相色谱仪,Tenax-GC 采样管,FID	采样 1L 检测限可达到 1.0-2.0 $\times 10^{-3}$ mg/m^3
GB/T 15516-1995	空气质量 甲醛的测定乙酰丙酮分光光度法	工业废气、环境空气	皂膜流量计、分光光度计、空气采样器	适用于树脂制造、涂料、人造纤维、塑料、橡胶、染料、制药、油漆、制革等行业排放的废气，以及作医药消毒、防腐、熏蒸时产生的甲醛蒸汽测定 测定范围：20~3500 mg/kg
GB/T2912.1-1998	纺织品 甲醛的测定 第一部分：游离水解的甲醛（水萃取法）	纺织品	分光光度计	
GB/T2912.2-1998	纺织品 甲醛的测定 第 2 部分：释放甲醛（蒸汽吸收法）	纺织品	分光光度计	测定范围：20~3500 mg/kg
GB 18587-2001	室内装饰装修材料地毯、地毯衬垫及地毯胶粘剂有害物质释放限量	地毯、地毯衬垫及地毯胶粘剂	分光光度计/气相色谱/小型环境试验舱	分析方法分别参考：ISO 16000-6；ISO 16017；GB/T 15516；GB/T 18204.26；GB/T 16052
GB/T 16052-1995	车间空气中苯乙烯的直接进样气相色谱测定方法	适用与生产与使用苯乙烯的车间空气中苯乙烯的测定	气相色谱仪-氢火焰离子化检测器	检测限：5 $\times 10^{-3}$ μg ,检测范围：0.005~0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$
HJ/T 72-2001	水质 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛）酯的测定 液相色谱法	水和废水中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯	高效液相色谱仪 紫外可见分光光度计	杜绝使用塑料器具

4.车内空气 VOCs 分析检测简介

4.1 一般性检测项目

根据目前国内外标准以及有关汽车公司对汽车 VOCs 检测的要求,归纳检测项目如下:

表 4.1 主要汽车 VOCs 检测项目

简称	英文名称	中文名称	
VOCs	1,1-Dichloroethane	1, 1-二氯乙烷	
	1,2-Dichloroethane	1, 2-二氯乙烷	
	Benzene	苯 *	
	Toluene	甲苯 *	
	<i>n</i> -Butyl acetate	乙酸丁酯	
	Ethylbenzene	乙苯 *	
	(<i>o,m,p</i> -) xylene	(<i>o,m,p</i> -)二甲苯 *	
	Styrene	苯乙烯 *	
	<i>p</i> -Dichlorobenzene	<i>p</i> -二氯苯	
	<i>n</i> -Undecane	正十一烷	
	<i>n</i> -Tetradecane	正十四烷	
	Dibutyl phthalate(DBP)	邻苯二甲酸二丁酯	
	Di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)	邻苯二甲酸二乙基己基酯	
	BMPC	仲丁威	
	Diazinon	二嗪农	
	Chlorpyrifos	毒死蜱	
	TVOC	总挥发性有机物	
	醛类	Formaldehyde	甲醛 *
		Acetaldehyde	乙醛 *
Acrolein		丙烯醛 *	
Acetone		丙酮	
Propionaldehyde		丙醛	
Isobutyraldehyde		异丁醛	
Isovaleraldehyde		异戊醛	
Cyclohexanone		环己酮	
<i>n</i> -Valeraldehyde	戊醛		

注:带*为《乘用车内空气质量评价指南》中 8 个组分

4.2 主要仪器设备及消耗品

表 4.2 主要使用的仪器设备

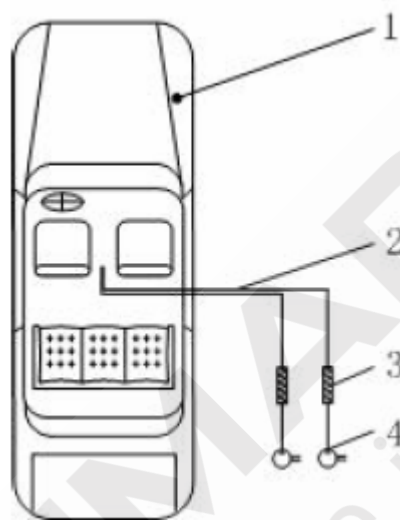
仪器设备	型号	厂家	备注
热解吸/气相色谱-质谱分析	TD-20/ GCMS-QP2010 Ultra	岛津公司	
高效液相色谱仪	LC-20A	岛津公司	
恒流采样泵	SP208-1000Dual	GL Sciences	
湿式流量计	W-NK-1A	SHINAGAWA 公司	
恒温箱			汽车零部件 VOC 测定
采样环境舱			车内空气 VOC 测定

表 4.3 主要使用的消耗品

消耗品	规格	供应商/生产厂家
Tenax-TA 采样管	6.35 mm×90 mm	岛津公司
DNPH 采样管	296-34253	和光纯药工业株式会社
乙腈	HPLC Grade	SK Chemicals
6 种醛类-DNPH 混合物	0.1 µg/µL	广州波柏贸易有限公司
丙酮-DNPH	1.0 µg/µL	上海安谱
丙烯醛-DNPH	1.0 µg/µL	上海安谱
环己酮-DNPH	0.5 µg/µL	Supelco
室内空气检测标准溶液	1.0 µg/µL	国家环保总局标准样品研究所
对-二氯苯标准溶液	1.0 µg/µL	国家环保总局标准样品研究所
DBP	1.0 µg/µL	国家环保总局标准样品研究所
DEHP	1.0 µg/µL	国家环保总局标准样品研究所
Tertradecane	5.0 µg/µL	AccuStandard
1,1-二氯乙烷	0.74 mg/mL	国家标准物质研究中心
1,2-二氯乙烷	1.06 mg/mL	国家标准物质研究中心
仲丁威	100 µg/ mL	农业部环境保护科研检测所
二嗪农	100 µg/ mL	农业部环境保护科研检测所
毒死蜱	100 µg/ mL	农业部环境保护科研检测所
甲苯- <i>d</i> ₈	2.5 µg/µL	AccuStandard
气体采样袋	10L	GL Science (零部件 VOC 测定用)

4.3 车内空气 VOC 检测流程示意图

将受检车辆放入采样环境舱后，将进气口固定在受检车辆规定的采样点位置，通过采样导管以适当的方式从乘员舱引出，并连接于采样管，如下图 1 样品采集示意图所示。按 HJ/T400-2007 《车内挥发性有机物和醛酮类物质 采样测定方法》采集样品，醛类物质用 DNPH 采样管、VOCs 类物质用 Tenax 采样管，捕集了醛类物质的 DNPH 采样管经过洗脱后利用 HPLC 法进行分析；捕集了 VOCs 类物质的 Tenax 采样管利用 TD-GCMS 法进行分析。



1 受检车辆 2 采样导管 3 采样管 4 恒流采样泵

图 1 车内空气 VOC 测定样品采集示意图

4.4 汽车零部件 VOC 检测流程示意图

气体采样袋经过净化处理后，根据标准方法或客户指定方法的要求将特定大小的样品放入采样袋并密封，在一定温度下加热一定的时间后，根据检测项目分别用不同的采样管进行采样（醛类物质用 DNPH 采样管、VOCs 类物质用 Tenax 采样管），捕集了醛类物质的 DNPH 采样管经过洗脱后利用 HPLC 法进行分析；捕集了 VOCs 类物质的 Tenax 采样管利用 TD-GCMS 法进行分析，如下图 2 所示。

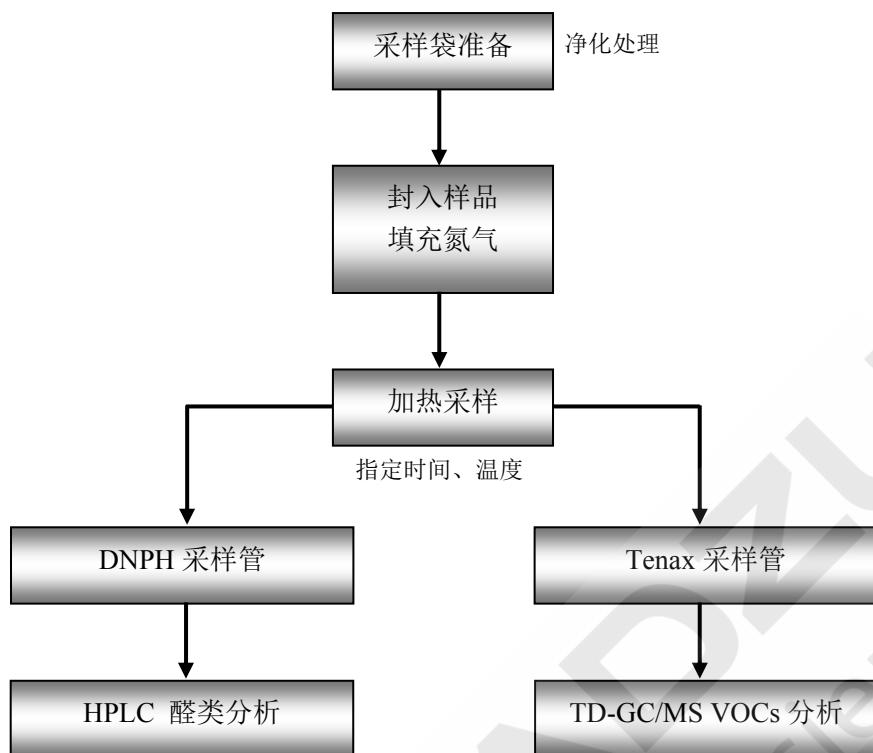


图 2. 车内饰品 VOC 检测流程示意图

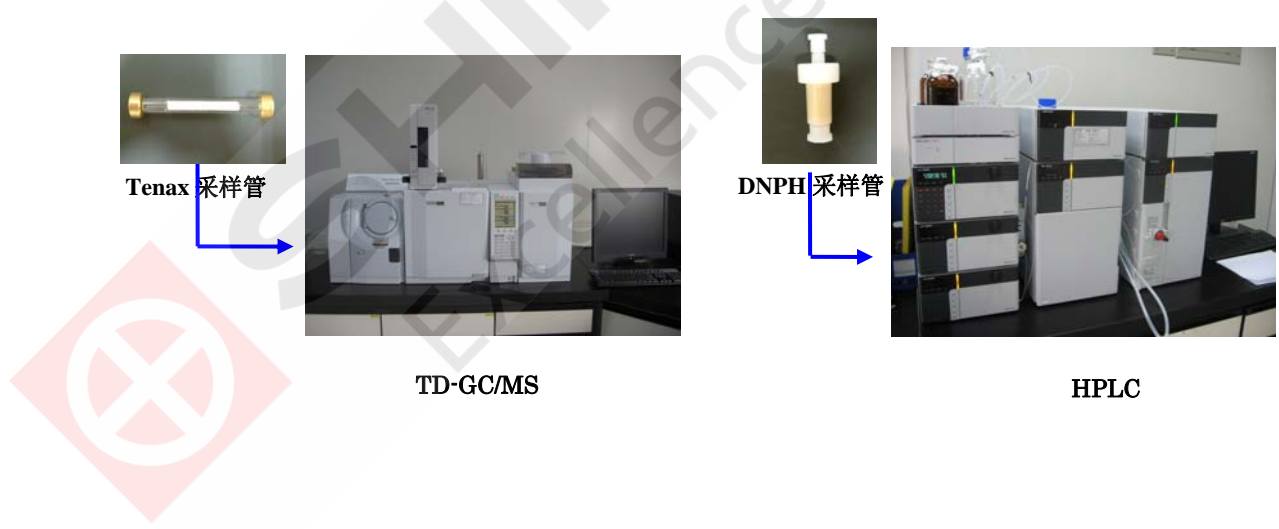


图 3. 仪器分析检测示意图

5 TD-GCMS 检测 VOCs 技术资料

5.1 仪器

热解吸仪	:	TD-20
气相色谱-质谱分析装置	:	GCMS-QP2010 Ultra

5.2 分析条件

5.2.1. TD 部

热解吸流量	:	60mL/min
热解吸时间	:	10min
阀温度	:	280°C
Trap 管冷却温度	:	-10°C
Trap 管加热温度	:	280°C
接口温度	:	250°C
样品吸附管温度	:	280°C
传输线温度	:	280°C

5.2.2. GC 部

色谱柱	:	Rtx-5 (Restek) 0.25mm×30m,df.0.25μm
程序升温条件	:	40°C(2min)→10°C/min→320°C(9min)
接口温度	:	280°C
柱前压	:	80kPa
分流比	:	100:1
载气	:	He (≧99.999%)
载气流量	:	1.4mL/min

5.2.3. MS 部

电离方式	:	EI
电子能量	:	70eV
离子源温度	:	260°C
分析模式	:	SCAN
质量范围	:	33~450 amu
扫描间隔	:	0.5sec
检测器电压	:	0.9kV

5.3 VOCs 样品在 TD 中热解吸流程图

VOCs 样品在 TD 中热解吸流程图见图 5 所示。下图左为第一次解吸，在通入氦气的条件下，将捕集好 VOCs 样品的 Tenax 采样管在 280℃下热解吸，通过六通阀，然后在冷却至-20℃的 TD Trap 捕集管中富集。下图右为第二次解吸，在氦气氛围中，使富集了 VOCs 样品的 TD Trap 捕集管在 280℃下热解吸，将解吸下来的气体导入 GC 中进行下一步检测。（在第二次解吸过程中继续往 Tenax 采样管中通入氦气，对 Tenax 采样管进行清洗老化。）

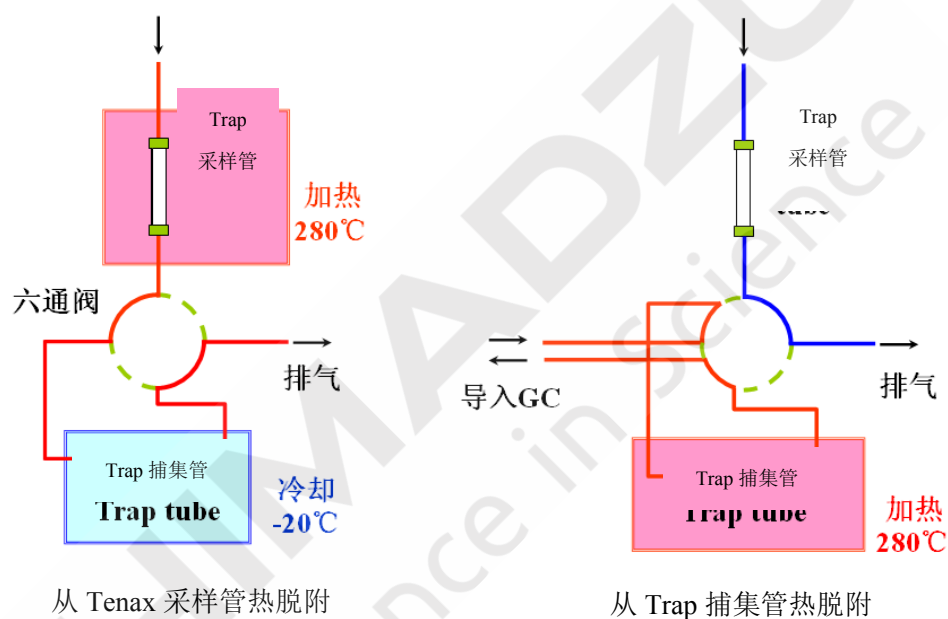


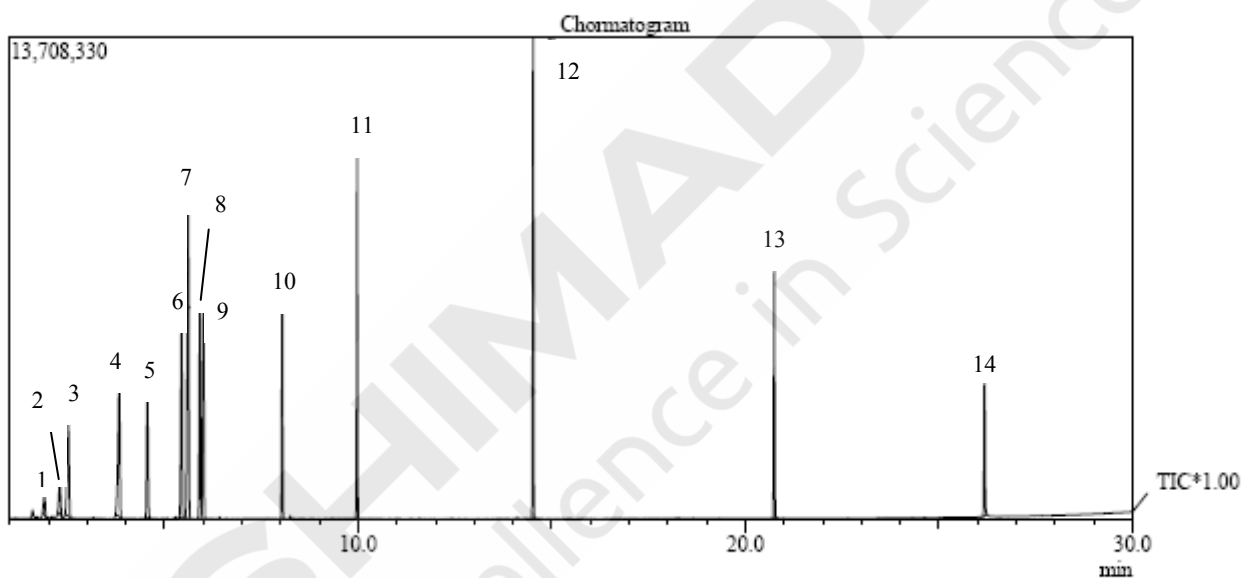
图 5. VOCs 样品在 TD 中热解吸流程图

检测方法

考虑到不同样品中 VOCs 组成成分的复杂性以及不同组分浓度差异很大，所以需要配置两条不同浓度梯度的混合标准曲线。混标中 VOCs 组成成分为 1,1-二氯乙烷, 1,2-二氯乙烷, 苯, 甲苯, 乙酸丁酯, 乙苯, *m,p*-二甲苯, *o*-二甲苯, 苯乙烯, *p*-二氯苯, 正十一烷, 正十四烷, DBP, DEHP, 仲丁威, 二嗪农, 毒死蜱；低浓度混标溶液的浓度梯度为 10、20、50、100、200 ng/采样管, 高浓度混标溶液的浓度梯度为 100、200、500、1000、2500 ng/采样管。配制后的混标溶液使用 TD-GCMS 进行分析检测。

5.4 检测结果

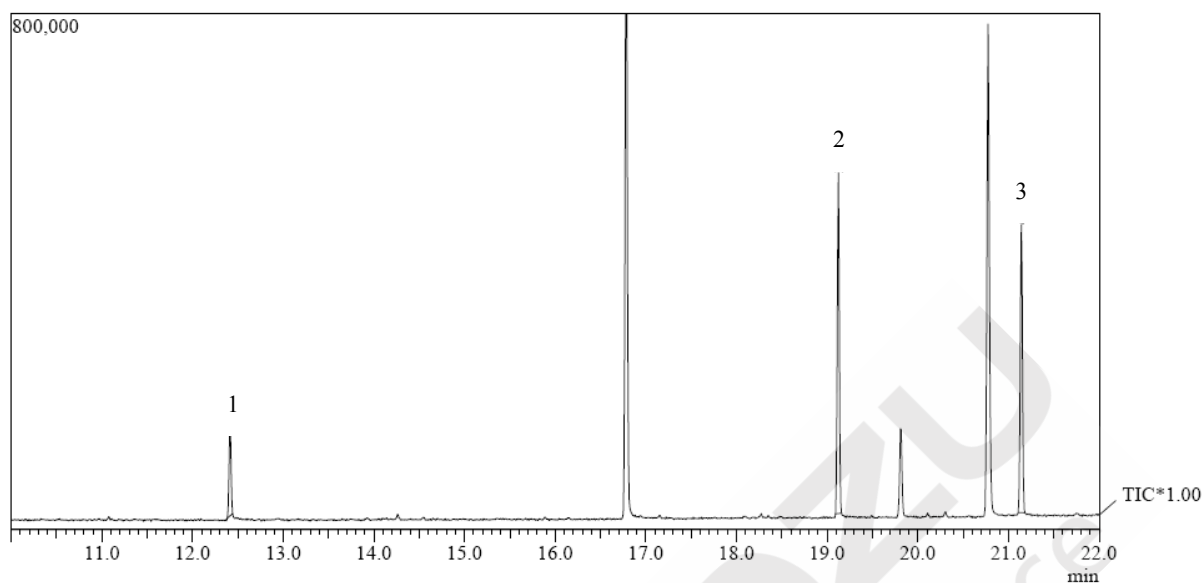
5.4.1 色谱图



14 种 VOCs 标准物质 TIC 图

No.	名称	保留时间	No.	名称	保留时间
1	1,1-二氯乙烷	1.884	8	苯乙烯 *	5.996
2	1,2-二氯乙烷	2.281	9	<i>o</i> -二甲苯 *	6.040
3	苯 *	2.436	10	<i>p</i> -二氯苯	8.081
4	甲苯 *	3.768	11	正十一烷	9.734
5	乙酸丁酯	4.573	12	正十四烷	14.340
6	乙苯 *	5.440	13	DBP	20.831
7	<i>m,p</i> -二甲苯 *	5.589	14	DEHP	26.143

注：带*为《乘用车内空气质量评价指南》中组分



3 种农残标准物质质谱图

No.	名称	保留时间
1	仲丁威	12.413
2	二嗪农	19.124
3	毒死蜱	21.145

5.4.2 标准曲线

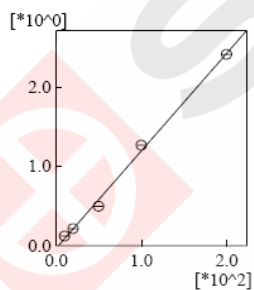
5.4.2.1 低浓度梯度标准曲线

Calibration

ID#:1 Mass:78.00 Name:Benzen (苯)

$f(x)=0.012296*x-0.031770$

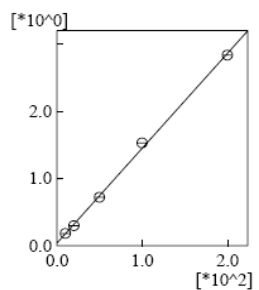
$rr1=0.998220$ $rr2=0.996444$



ID#:2 Mass:91.00 Name:Toluene (甲苯)

$f(x)=0.014127*x+0.040255$

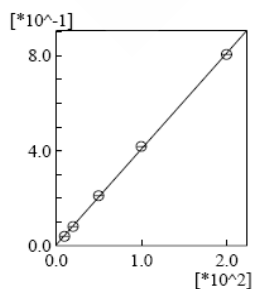
$rr1=0.999181$ $rr2=0.998362$



ID#:3 Mass:56.00 Name:n-Butyl acetate (乙酸丁酯)

$f(x)=0.004037*x+0.004075$

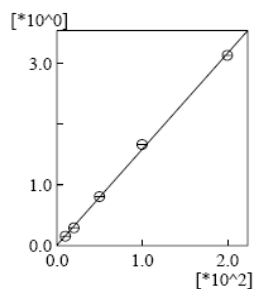
$rr1=0.999741$ $rr2=0.999482$



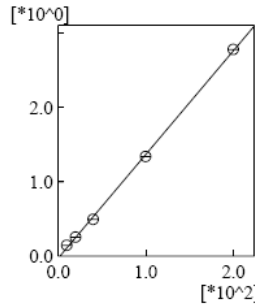
ID#:4 Mass:91.00 Name:Ethylbenzene (乙苯)

$f(x)=0.015816*x+0.010749$

$rr1=0.999298$ $rr2=0.998596$

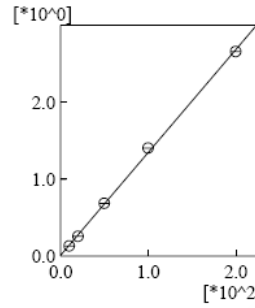


ID#5 Mass:91.00 Name:m,p-Xylene (m,p-二甲苯)
 $f(x)=0.013981*x-0.030421$
 $r1=0.999631$ $r2=0.999262$



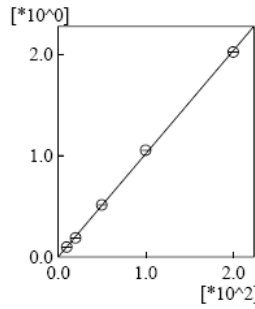
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
2	10.000	0.15
3	20.000	0.26
4	40.000	0.49
5	100.000	1.34
6	200.000	2.78

ID#6 Mass:91.00 Name:o-Xylene (o-二甲苯)
 $f(x)=0.013383*x+0.011415$
 $r1=0.999487$ $r2=0.998974$



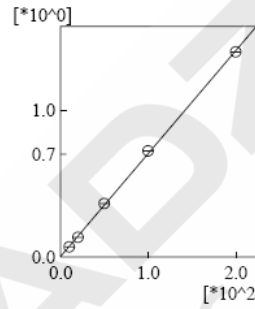
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
3	10.000	0.13
4	20.000	0.26
5	50.000	0.69
6	100.000	1.41
7	200.000	2.66

ID#7 Mass:104.00 Name:Styrene (苯乙烯)
 $f(x)=0.010169*x+0.001722$
 $r1=0.999661$ $r2=0.999322$



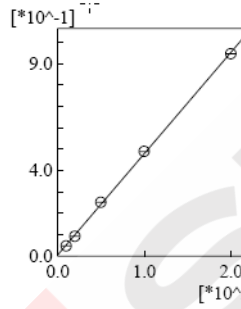
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
3	10.000	0.10
4	20.000	0.19
5	50.000	0.51
6	100.000	1.05
7	200.000	2.02

ID#8 Mass:146.00 Name:p-Dichlorobenzene (p-二氯苯)
 $f(x)=0.006999*x+0.005256$
 $r1=0.999749$ $r2=0.999498$



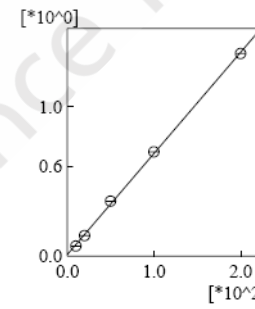
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
3	10.000	0.07
4	20.000	0.13
5	50.000	0.36
6	100.000	0.72
7	200.000	1.40

ID#9 Mass:71.00 Name:Undecane (正十一烷)
 $f(x)=0.004734*x+0.005658$
 $r1=0.999687$ $r2=0.999374$



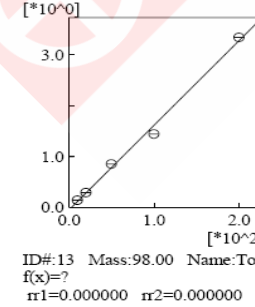
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
3	10.000	0.05
4	20.000	0.09
5	50.000	0.25
6	100.000	0.49
7	200.000	0.95

ID#10 Mass:71.00 Name:Tetradecane (正十四烷)
 $f(x)=0.006769*x+0.010631$
 $r1=0.999682$ $r2=0.999363$



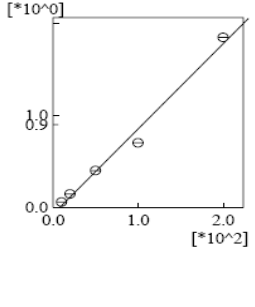
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
3	10.000	0.07
4	20.000	0.14
5	50.000	0.37
6	100.000	0.70
7	200.000	1.36

ID#11 Mass:149.00 Name:Dibutyl phthalate (DBP)
 $f(x)=0.016614*x-0.046840$
 $r1=0.997097$ $r2=0.994203$



#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
3	10.000	0.14
4	20.000	0.29
5	50.000	0.86
6	100.000	1.44
7	200.000	3.34

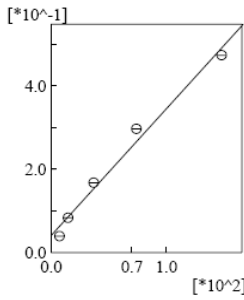
ID#12 Mass:149.00 Name:Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)
 $f(x)=0.009255*x-0.071422$
 $r1=0.992757$ $r2=0.985567$



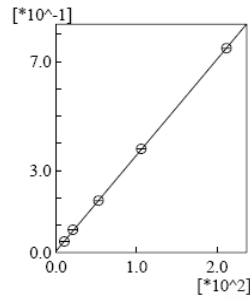
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
3	10.000	0.06
4	20.000	0.15
5	50.000	0.40
6	100.000	0.70
7	200.000	1.85

ID#13 Mass:98.00 Name:Toluene-d8 (甲苯-d8)
 $f(x)=?$
 $r1=0.000000$ $r2=0.000000$

Calibration
 ID#1 Mass:63.00 Name:1,1-Dichloroethane (1,1-二氯乙烷)
 $f(x)=0.003037*x+0.041163$
 $r1=0.991704$ $r2=0.983477$



ID#2 Mass:62.00 Name:1,2-Dichloroethane (1,2-二氯乙烷)
 $f(x)=0.003511*x+0.005805$
 $r1=0.999964$ $r2=0.999928$

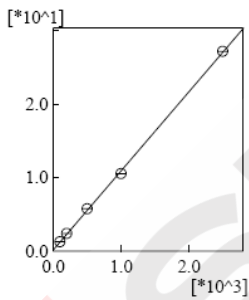


ID#3 Mass:98.00 Name:Toluene-d8 (甲苯-d8)
 $f(x)=?$
 $r1=0.000000$ $r2=0.000000$

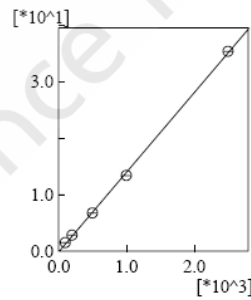
ISTD

5.4.2.2 高浓度梯度标准曲线

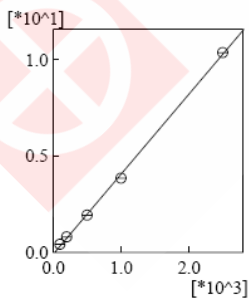
Calibration
 ID#1 Mass:78.00 Name:Benzene (苯)
 $f(x)=0.010753*x+0.185914$
 $r1=0.999765$ $r2=0.999530$



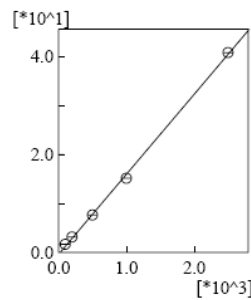
ID#2 Mass:91.00 Name:Toluene (甲苯)
 $f(x)=0.014116*x-0.166894$
 $r1=0.999672$ $r2=0.999344$



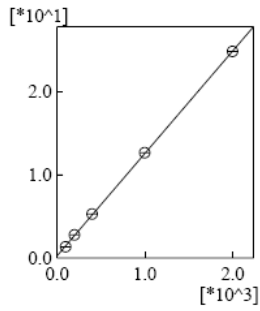
ID#3 Mass:56.00 Name:n-Butyl acetate (乙酸丁酯)
 $f(x)=0.004153*x-0.094686$
 $r1=0.999511$ $r2=0.999023$



ID#4 Mass:91.00 Name:Ethylbenzene (乙苯)
 $f(x)=0.016328*x-0.372852$
 $r1=0.999495$ $r2=0.998990$

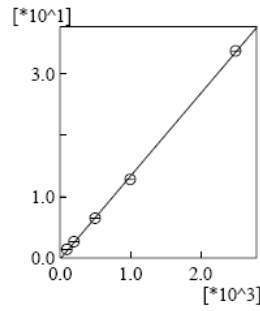


ID#5 Mass:91.00 Name:m,p-Xylene (m,p-二甲苯)
 $f(x)=0.012334*x+0.267394$
 $rr1=0.999942$ $rr2=0.999884$



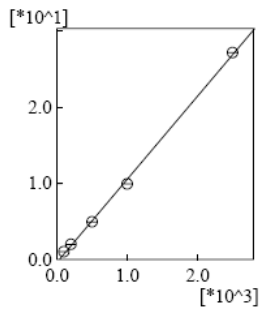
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
5	100.000	1.34
6	200.000	2.78
7	400.000	5.29
8	1000.000	12.67
9	2000.000	24.89

ID#6 Mass:91.00 Name:o-Xylene (o-二甲苯)
 $f(x)=0.013509*x-0.185146$
 $rr1=0.999739$ $rr2=0.999479$



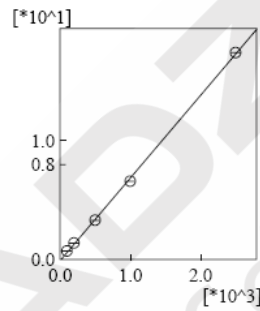
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
6	100.000	1.41
7	200.000	2.66
8	500.000	6.49
9	1000.000	12.83
10	2500.000	33.78

ID#7 Mass:104.00 Name:Styrene (苯乙烯)
 $f(x)=0.010914*x-0.357865$
 $rr1=0.999332$ $rr2=0.998664$



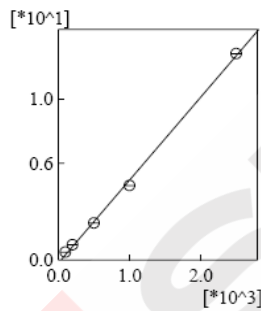
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
6	100.000	1.05
7	200.000	2.02
8	500.000	4.96
9	1000.000	9.93
10	2500.000	27.18

ID#8 Mass:146.00 Name:p-Dichlorobenzene (p-二氯苯)
 $f(x)=0.006959*x-0.098983$
 $rr1=0.999702$ $rr2=0.999403$



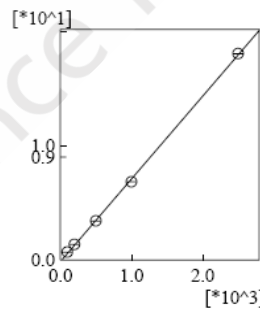
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
6	100.000	0.72
7	200.000	1.40
8	500.000	3.31
9	1000.000	6.60
10	2500.000	17.41

ID#9 Mass:71.00 Name:Undecane (正十一烷)
 $f(x)=0.005148*x-0.193186$
 $rr1=0.999151$ $rr2=0.998303$



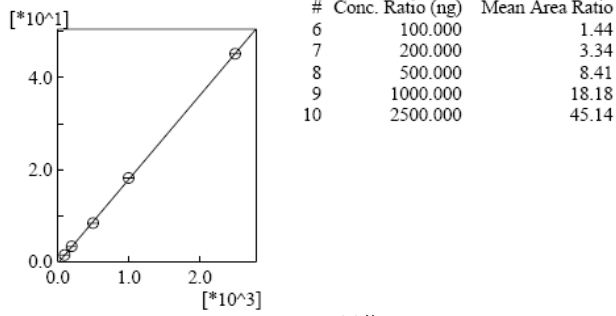
#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
6	100.000	0.49
7	200.000	0.95
8	500.000	2.30
9	1000.000	4.62
10	2500.000	12.81

ID#10 Mass:71.00 Name:Tetradecane (正十四烷)
 $f(x)=0.007232*x-0.155590$
 $rr1=0.999766$ $rr2=0.999532$

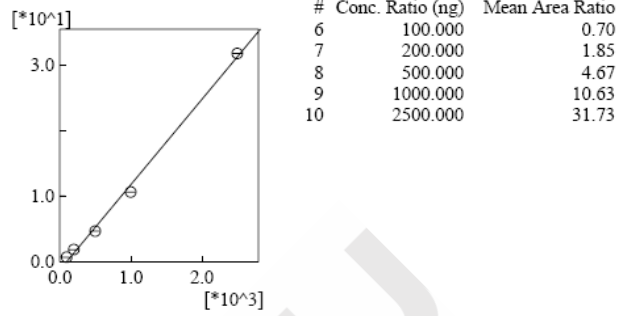


#	Conc. Ratio (ng)	Mean Area Ratio
6	100.000	0.70
7	200.000	1.36
8	500.000	3.42
9	1000.000	6.83
10	2500.000	18.02

ID#:11 Mass:149.00 Name:Dibutyl phthalate (DBP)
 $f(x)=0.018235*x-0.379408$
 $r1=0.999914$ $r2=0.999828$



ID#:12 Mass:149.00 Name:Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)
 $f(x)=0.013005*x-1.268196$
 $r1=0.998084$ $r2=0.996172$

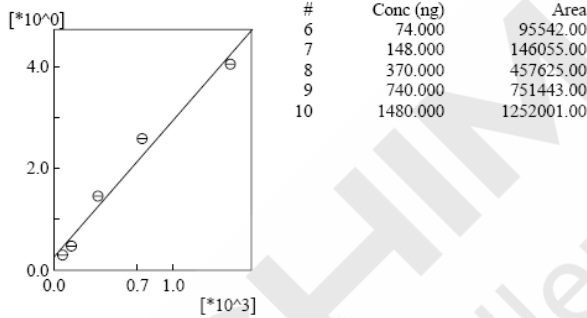


ID#:13 Mass:98.00 Name:Toluene-d8 (甲苯-d8)
 $f(x)=?$
 $r1=0.000000$ $r2=0.000000$

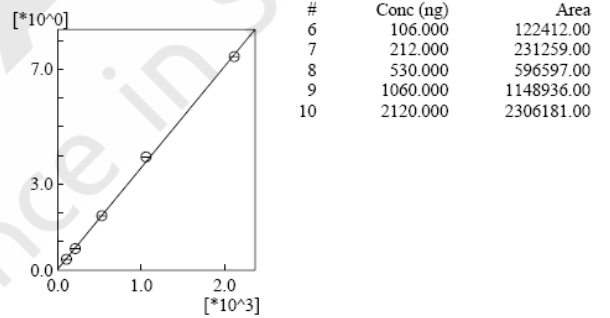
ISTD

Calibration

ID#:1 Mass:63.00 Name:1,1-Dichloroethane (1,1-二氯乙烷)
 $f(x)=0.002684*x+0.259271$
 $r1=0.987225$ $r2=0.974613$



ID#:2 Mass:62.00 Name:1,2-Dichloroethane (1,2-二氯乙烷)
 $f(x)=0.003524*x+0.042592$
 $r1=0.999475$ $r2=0.998951$



ID#:3 Mass:98.00 Name:Toluene-d8 (甲苯-d8)
 $f(x)=?$
 $r1=0.000000$ $r2=0.000000$

ISTD

5.5. 精度管理

5.5.1. 定量下限

VOCs 类检测项共 17 种，定量下限均为 10 ng/采样管。

5.5.2. 线性评价 ($r>0.99$)

5.5.2.1. 低浓度范围工作曲线

检测项	苯	甲苯	乙酸丁酯	乙苯	<i>m,p</i> -二甲苯	<i>o</i> -二甲苯
R	0.99822	0.999181	0.999741	0.999298	0.999631	0.999487
检测项	苯乙烯	<i>p</i> -二氯苯	正十一烷	正十四烷	DBP	DEHP
R	0.999661	0.999749	0.999687	0.999682	0.997097	0.992757
检测项	1,1-二氯乙烷	1,2-二氯乙烷	仲丁威	二嗪农	毒死蜱	
R	0.991704	0.999964	0.996741	0.993783	0.991814	

5.5.2.2. 高浓度范围工作曲线

检测项	苯	甲苯	乙酸丁酯	乙苯	<i>m,p</i> -二甲苯	<i>o</i> -二甲苯
R	0.999765	0.999672	0.999511	0.999495	0.999942	0.999739
检测项	苯乙烯	<i>p</i> -二氯苯	正十一烷	正十四烷	DBP	DEHP
R	0.999332	0.999702	0.999151	0.999766	0.999914	0.998084
检测项	1,1-二氯乙烷	1,2-二氯乙烷	仲丁威	二嗪农	毒死蜱	
R	0.987225	0.999475	---	---	---	

5.5.3. 相对误差评价 (|RE 值| <15%)

5.5.3.1. 低浓度范围工作曲线

配制浓度	RE 值					
	苯	甲苯	乙酸丁酯	乙苯	<i>m,p</i> -二甲苯	<i>o</i> -二甲苯
10ng	19.62	0.9230	-12.56	-8.602	19.89	-10.37
20ng	0.2155	-8.082	-5.038	-10.75	2.608	-7.819
50ng	-13.72	-3.575	2.126	0.9180	-6.159 (40ng)	0.8522
100ng	5.630	5.416	2.606	4.816	-1.906	4.146
200ng	-0.6123	-1.052	-0.7027	-1.132	0.6322	-0.9856

配制浓度	RE 值					
	苯乙烯	<i>p</i> -二氯苯	正十一烷	正十四烷	DBP	DEHP
10ng	-5.279	-9.012	-11.82	-16.28	14.99	42.18
20ng	-7.998	-7.322	-8.280	-6.752	2.415	13.98
50ng	0.7682	2.616	3.960	5.394	8.655	2.158
100ng	3.306	2.386	2.257	1.479	-10.21	-14.65
200ng	-0.7814	-0.6643	-0.6994	-0.5986	1.950	3.658

配制浓度	RE 值				
	1,1-二氯乙烷	1,2-二氯乙烷	仲丁威	二嗪农	毒死蜱
10ng	-38.38(7.4ng)	-6.075(10.6ng)	-7.910	37.97	47.67
20ng	-6.487(14.6ng)	3.958(21.2ng)	-2.575	1.310	-8.940
50ng	22.71(37ng)	-1.089(53ng)	14.44	-8.328	-12.80
100ng	18.56(74ng)	0.564(106ng)	7.528	-12.94	-15.61
200ng	-8.743(148ng)	-0.535(212ng)	-2.542	4.017	4.525

5.5.3.2. 高浓度范围工作曲线

配制浓度	RE 值					
	苯	甲苯	乙酸丁酯	乙苯	<i>m,p</i> -二甲苯	<i>o</i> -二甲苯
200ng	3.523	6.360	8.432	7.517	1.998	5.368
500ng	3.693	-1.708	-2.130	-1.878	1.839 (400 ng)	-1.240
1000ng	-3.629	-4.039	-4.933	-5.058	0.5646	-3.656
2500ng	0.4095	0.6416	0.7828	0.7962	-0.2023 (2000 ng)	0.5718

配制浓度	RE 值					
	苯乙烯	<i>p</i> -二氯苯	正十一烷	正十四烷	DBP	DEHP
200ng	8.920	7.393	10.64	4.531	2.004	13.40
500ng	-2.491	-2.054	-3.108	-1.254	-3.585	-8.672
1000ng	-5.747	-3.770	-6.420	-3.428	1.768	-8.535
2500ng	0.9154	0.6093	1.031	0.5410	-0.1524	1.503

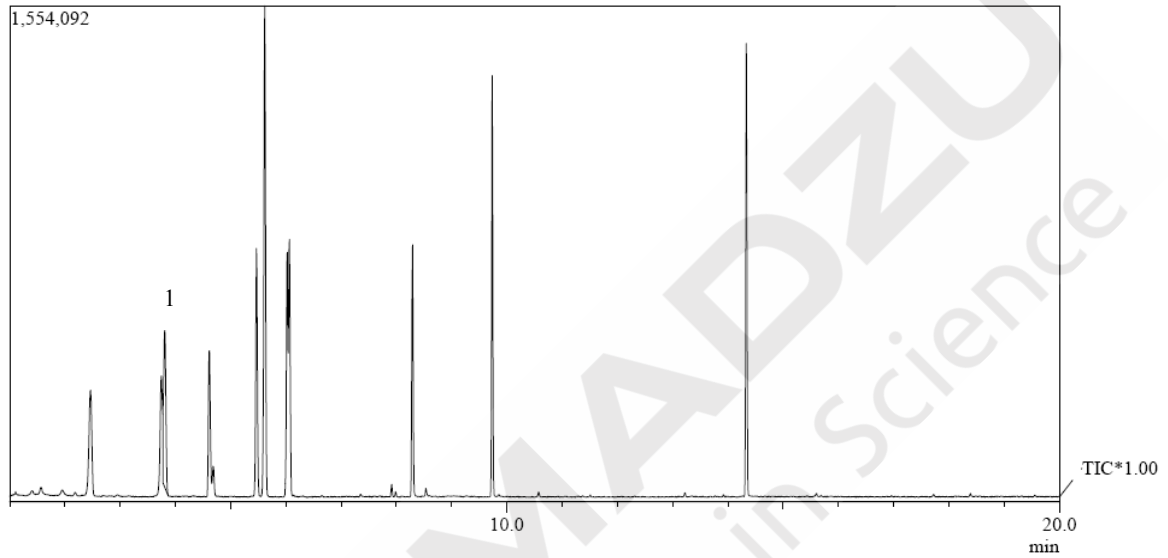
配制浓度	RE 值				
	1,1-二氯乙烷	1,2-二氯乙烷	仲丁威	二嗪农	毒死蜱
200ng	-8.743(148ng)	-0.535(212ng)	---	---	---
500ng	19.97(370ng)	-1.051(530ng)	---	---	---
1000ng	16.51(740ng)	4.160(1060ng)	---	---	---
2000ng	-6.114(1480ng)	-1.389(2120ng)	---	---	---

*RE 值=(实测值-配制浓度) / 配制浓度×100

5.6. TVOC 值的计算

TVOC 值由样品中 C₆~C₁₆ 的色谱峰积分总面积与 100ng 甲苯色谱峰积分面积的比较计算得出 (JASO M 902: 2007)。

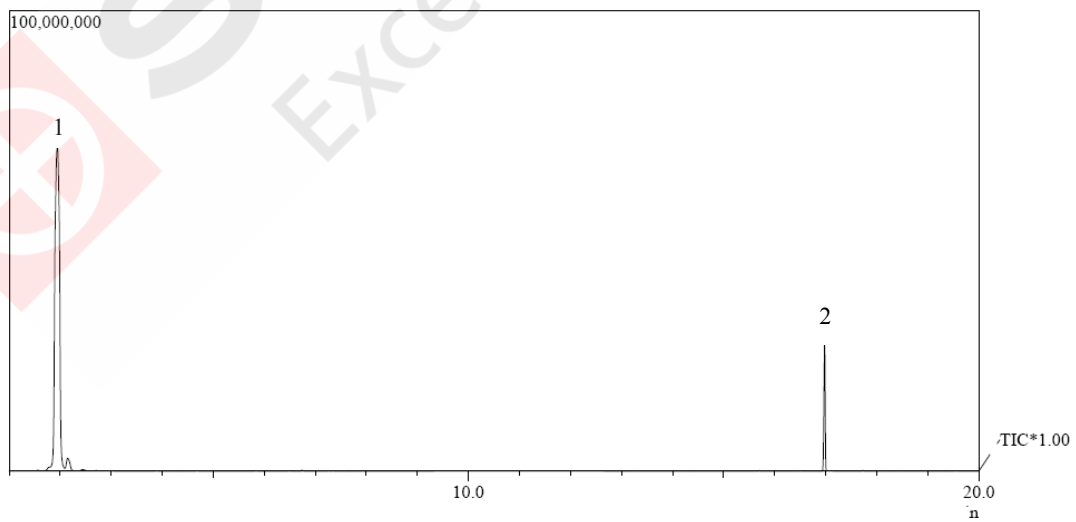
5.6.1. 100ng 甲苯的色谱图



TIC 图

峰号	保留时间	面积	名称
1	3.807	1359085	甲苯

5.6.2. C₆~C₁₆ 保留时间确定



TIC 图

峰号	保留时间	面积	名称
1	1.946	457717721	正己烷
2	16.977	45432646	正十六烷

5.6.3. TVOC 计算表格

样品 C ₆ ~C ₁₆ 的色谱 峰积分总面积	甲苯 100ng 色谱峰 积分面积	采样管中 TVOC 量	样品中 TVOC 浓度
A	A _T	m(μg/采样管)	C _m (μg/L)
$m(\mu\text{g}/\text{采样管})=A/A_T \times 100/1000; C_m(\mu\text{g}/\text{L})=m \times L_o/L_T$			
TVOC 计算公式:	注: L _o 为充入采样袋中氮气的体积		
	L _T 为采样管采样体积		



SHIMADZU
Excellence in Science

6 HPLC 检测醛类物质

6.1 仪器部件

岛津高效液相色谱仪输液泵	:	LC-20AD
岛津高效液相色谱仪恒温箱	:	CTO-20AC
岛津高效液相色谱仪系统控制器	:	CBM-20A
岛津高效液相色谱仪自动进样器	:	SIL-20AC
岛津高效液相色谱仪检测器	:	SPD-M20A
岛津 LC 工作站	:	LC solution
岛津脱气机	:	DGU-20A5

6.2 分析条件

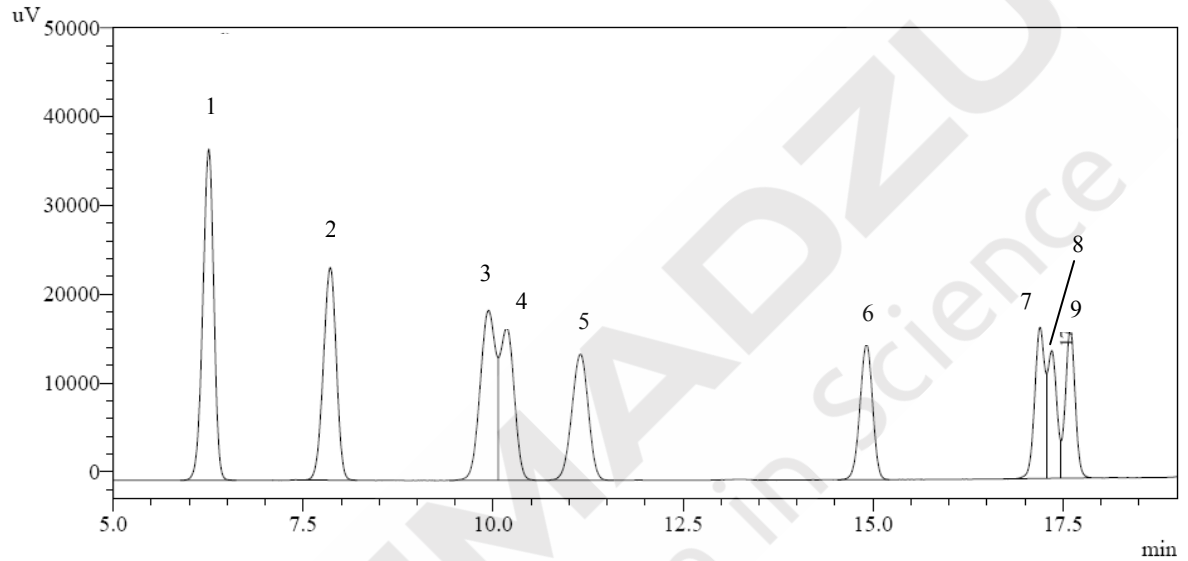
色谱柱	:	Shim-pack VP-ODS (I.D.4.6mm×L.250mm)
柱温	:	40℃
流动相	:	A 液体 水 B 液体 乙腈
流量	:	1.1mL/min
检测器	:	SPD-M20A
波长	:	360nm
进样量	:	20μL

6.3 检测方法

分别配制甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、异丁醛、异戊醛、环己酮、戊醛 9 种物质的混标溶液，浓度梯度均为 0.005、0.02、0.05、0.20、0.50、2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。配制后的标准溶液作 HPLC 分析检测。

6.4 检测结果

6.4.1 色谱图



1 PDA Multi 1/ 360 nm 4 nm

峰号	名称	保留时间	面积	浓度	单位
1	甲醛 *	6.253	375540	0.50	mg/L
2	乙醛 *	7.852	284690	0.50	mg/L
3	丙烯醛 *	9.953	278560	0.50	mg/L
4	丙酮	10.174	220405	0.50	mg/L
5	丙醛	11.144	216213	0.50	mg/L
6	异丁醛	14.910	177025	0.50	mg/L
7	异戊醛	17.193	164587	0.50	mg/L
8	环己酮	17.348	114592	0.50	mg/L
9	戊醛	17.592	150109	0.50	mg/L

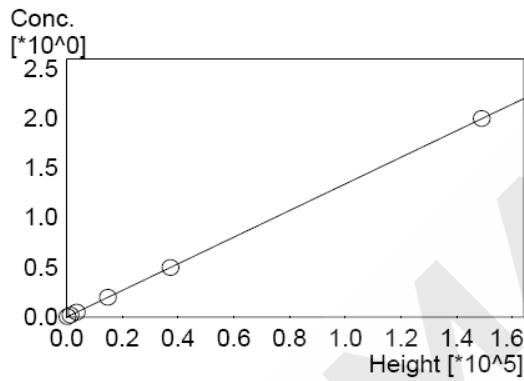
注：带*为《乘用车内空气质量评价指南》中组分

6.4.2 标准曲线

==== Shimadzu LCsolution Calibration Curve ====

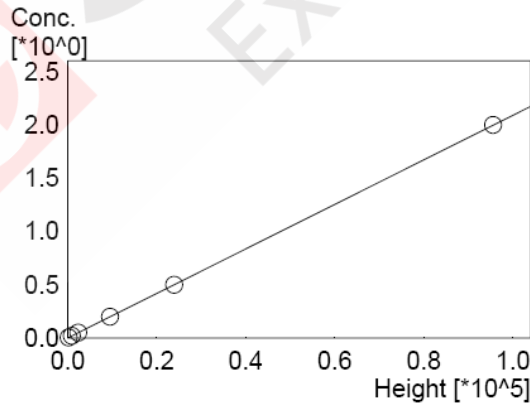
<Calibration Curve>

ID# : 1
 Name : Formaldehyde (甲醛)
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=1.34168e-005*x+0$
 Rr1=0.9999989 Rr2=0.9999979
 MeanRF:1.32519e-005 RFSD:3.61251e-007 RFRSD:2.72604
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Through
 WeightedRegression : 1/C
 Detector Name : PDA



#	Conc (Ratio)	Height	Height
1	0.005	399.4	399
2	0.020	1501.6	1502
3	0.050	3720.2	3720
4	0.200	14913.2	14913
5	0.500	37325.7	37326
6	2.000	148968.7	148969

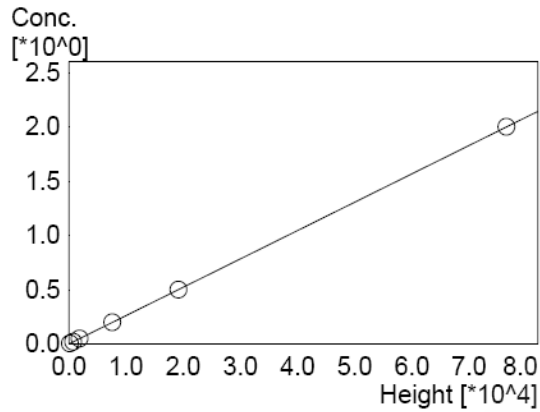
ID# : 2
 Name : Acetaldehyde (乙醛)
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=2.09083e-005*x+0$
 Rr1=0.9999996 Rr2=0.9999992
 MeanRF:2.06966e-005 RFSD:3.94998e-007 RFRSD:1.90851
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Through
 WeightedRegression : 1/C
 Detector Name : PDA



#	Conc (Ratio)	Height	Height
1	0.005	251.3	251
2	0.020	963.3	963
3	0.050	2402.8	2403
4	0.200	9564.7	9565
5	0.500	23951.2	23951
6	2.000	95588.2	95588

ID# : 3
 Name : Acrolein (丙烯醛)
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=2.61377e-005*x+0$
 Rr1=0.9999964 Rr2=0.9999928
 MeanRF:2.60766e-005 RFSD:4.66493e-007 RFRSD:1.78893

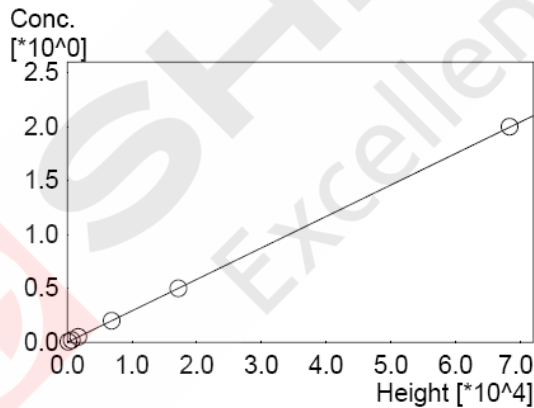
FitType : Linear
 ZeroThrough : Through
 WeightedRegression : 1/C
 Detector Name : PDA



#	Conc (Ratio)	Height	Height
1	0.005	198.6	199
2	0.020	755.7	756
3	0.050	1896.2	1896
4	0.200	7622.0	7622
5	0.500	19172.9	19173
6	2.000	76522.3	76522

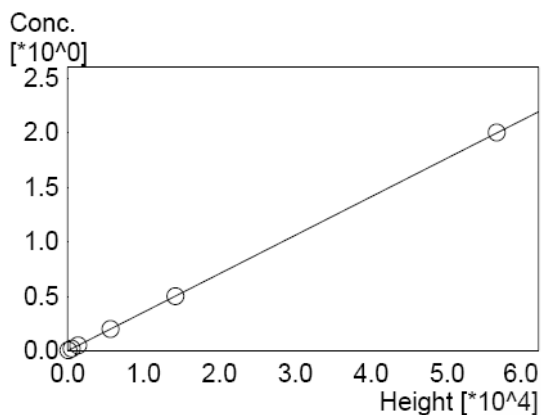
ID# : 4
 Name : Acetone (丙酮)
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=2.92219e-005*x+0$
 Rr1=0.9999976 Rr2=0.9999952
 MeanRF:2.90134e-005 RFSD:2.95066e-007 RFRSD:1.017

FitType : Linear
 ZeroThrough : Through
 WeightedRegression : 1/C
 Detector Name : PDA



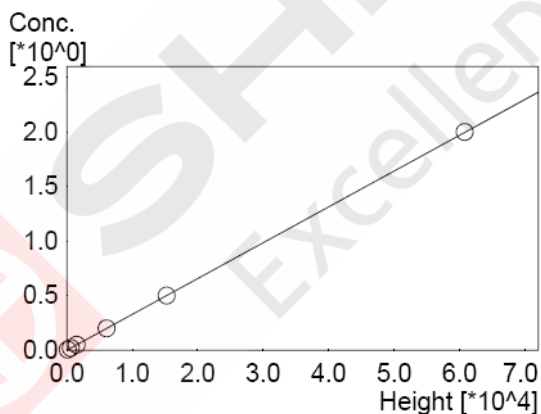
#	Conc (Ratio)	Height	Height
1	0.005	175.8	176
2	0.020	689.8	690
3	0.050	1716.4	1716
4	0.200	6861.2	6861
5	0.500	17180.7	17181
6	2.000	68338.2	68338

ID# : 5
 Name : Propionaldehyde (丙醛)
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=3.53469e-005*x+0$
 Rr1=0.9999910 Rr2=0.9999820
 MeanRF:3.61309e-005 RFSD:2.13998e-006 RFRSD:5.92286
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Through
 WeightedRegression : 1/C
 Detector Name : PDA



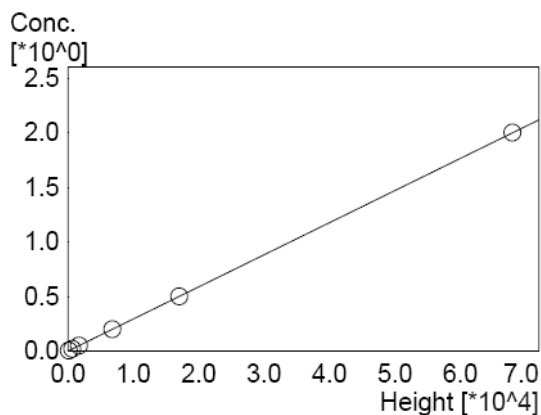
#	Conc (Ratio)	Height	Height
1	0.005	123.5	123
2	0.020	567.4	567
3	0.050	1419.1	1419
4	0.200	5678.5	5678
5	0.500	14207.4	14207
6	2.000	56509.0	56509

ID# : 6
 Name : Isobutyraldehyde (异丁醛)
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=3.28619e-005*x+0$
 Rr1=0.9999984 Rr2=0.9999968
 MeanRF:3.26033e-005 RFSD:3.80683e-007 RFRSD:1.16762
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Through
 WeightedRegression : 1/C
 Detector Name : PDA



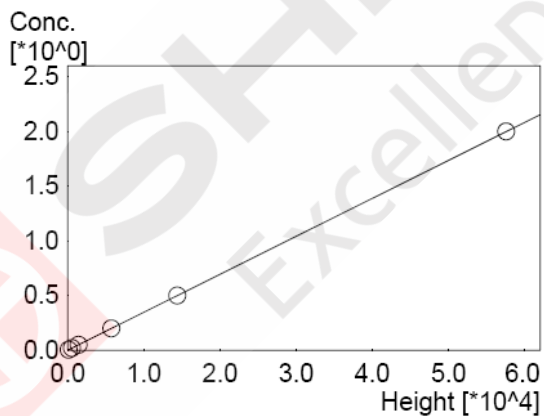
#	Conc (Ratio)	Height	Height
1	0.005	156.9	157
2	0.020	614.7	615
3	0.050	1525.6	1526
4	0.200	6100.7	6101
5	0.500	15264.9	15265
6	2.000	60781.0	60781

ID# : 7
 Name : Isovaleraldehyde (异戊醛)
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=2.94157e-005*x+0$
 Rr1=0.9999948 Rr2=0.9999895
 MeanRF:3.01156e-005 RFSD:1.78894e-006 RFRSD:5.94024
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Through
 WeightedRegression : 1/C
 Detector Name : PDA



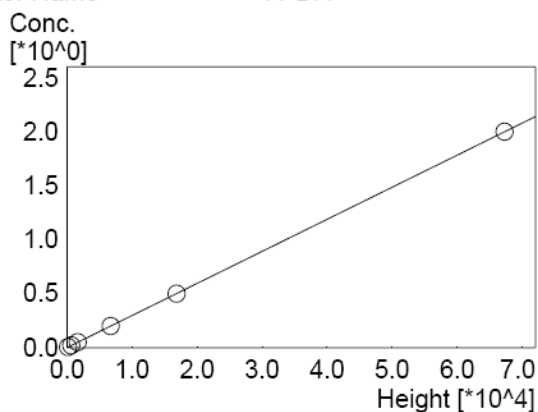
#	Conc (Ratio)	Height	Height
1	0.005	148.1	148
2	0.020	681.3	681
3	0.050	1699.7	1700
4	0.200	6811.0	6811
5	0.500	17027.1	17027
6	2.000	67967.2	67967

ID# : 8
 Name : Cyclohexanone (环己酮)
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=3.47532e-005*x+0$
 Rr1=0.9999984 Rr2=0.9999969
 MeanRF:3.44982e-005 RFSD:7.3316e-007 RFRSD:2.12521
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Through
 WeightedRegression : 1/C
 Detector Name : PDA



#	Conc (Ratio)	Height	Height
1	0.005	151.4	151
2	0.020	571.1	571
3	0.050	1442.9	1443
4	0.200	5744.6	5745
5	0.500	14401.8	14402
6	2.000	57536.6	57537

ID# : 9
 Name : n-Valeraldehyde (戊醛)
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=2.97198e-005*x+0$
 Rr1=0.9999991 Rr2=0.9999981
 MeanRF:2.97293e-005 RFSD:1.344e-007 RFRSD:0.45208
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Through
 WeightedRegression : 1/C
 Detector Name : PDA



#	Conc (Ratio)	Height	Height
1	0.005	169.3	169
2	0.020	669.4	669
3	0.050	1673.1	1673
4	0.200	6739.0	6739
5	0.500	16856.6	16857
6	2.000	67264.5	67265

6.5 精度管理

6.5.1 定量下限

醛类检测项目中，9种物质的定量下限均为 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

6.5.2 线性评价($r>0.99$)

检测项	甲醛	乙醛	丙烯醛	丙酮
R	0.9999989	0.9999996	0.9999964	0.9999976
检测项	丙醛	异丁醛	异戊醛	环己酮
R	0.9999910	0.9999984	0.9999948	0.9999984
检测项	戊醛			
R	0.9999991			

6.6.3 相对误差评价 (|RE 值| <15%)

甲醛	单位: %
配制浓度	RE 值
0.005	8.0
0.02	0.5
0.05	-0.2
0.20	0.05
0.50	0.16
2.00	-0.065

乙醛	单位: %
配制浓度	RE 值
0.005	6.0
0.02	0.5
0.05	0.4
0.20	0.0
0.50	0.16
2.00	-0.07

丙烯醛	单位: %
配制浓度	RE 值
0.005	4.0
0.02	-1.0
0.05	-0.8
0.20	-0.4
0.50	0.22
2.00	0.005

丙酮	单位: %
配制浓度	RE 值
0.005	2.0
0.02	1.0
0.05	0.4
0.20	0.25
0.50	0.42
2.00	-0.15

丙醛	单位: %
配制浓度	RE 值
0.005	-12
0.02	0.5
0.05	0.4
0.20	0.35
0.50	0.44
2.00	-0.13

异丁醛	单位: %
配制浓度	RE 值
0.005	4.0
0.02	1.0
0.05	0.2
0.20	0.25
0.50	0.32
2.00	-0.13

异戊醛	单位: %
配制浓度	RE 值
0.005	-12
0.02	0.0
0.05	0.0
0.20	0.2
0.50	0.18
2.00	-0.35

环己酮	单位: %
配制浓度	RE 值
0.005	6.0
0.02	-1.0
0.05	0.2
0.20	-0.2
0.50	0.1
2.00	-0.02

戊醛	单位: %
配制浓度	RE 值
0.005	0.0
0.02	-0.5
0.05	-0.6
0.20	0.15
0.50	0.2
2.00	-0.045

*RE 值 = (实际检测值 - 配制浓度) / 配制浓度 × 100



SHIMADZU
Excellence in Science

7 实际样品检测

检测项目	① VOCs: 1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、o, m, p- 二甲苯、苯乙烯、p-二氯苯、十一烷、十四烷、DBP、DEHP、仲丁威、二嗪农、毒死蜱、TVOC (C ₆ -C ₁₆) ② 醛类: 甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、异丁醛、异戊醛、戊醛
分析仪器	TD-20/GCMS-QP2010 Ultra LC-20A
检测方法	① VOCs: 使用热解吸-气质联用分析法 (TD-GCMS 法) 进行定量分析 ② 醛类物质: 使用高效液相色谱法 (HPLC 法) 进行定量分析

检测结果

No.	项目	VOCs 挥发量 (μg)	No.	项目	VOCs 挥发量 (μg)
1	1,1-二氯乙烷	ND	14	仲丁威	ND
2	1,2-二氯乙烷	ND	15	二嗪农	ND
3	苯	0.058	16	毒死蜱	ND
4	甲苯	2.4	17	TVOC	26
5	乙酸丁酯	0.061	18	甲醛	0.89
6	乙苯	0.11	19	乙醛	0.45
7	二甲苯	0.27	20	丙烯醛	<0.034
8	苯乙烯	0.064	21	丙酮	0.95
9	p-二氯苯	ND	22	丙醛	0.079
10	正十一烷	0.16	23	异丁醛	<0.034
11	正十四烷	0.085	24	异戊醛	<0.034
12	DBP	ND	25	环己酮	0.069
13	DEHP	ND	26	戊醛	<0.034



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司 / 岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 14F
 邮政编码: 100020
 电话: (010) 8525-2310/2312
 传真: (010) 8525-2326/2329

上海

上海市淮海西路 570 号红坊 E 楼
 邮政编码: 200052
 电话: (021) 2201-3888
 传真: (021) 2201-3555

沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
 邮政编码: 110001
 电话: (024) 2383-6735
 传真: (024) 2383-6378

四川

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞创意成都B座12层
 邮政编码: 610015
 电话: (028) 8619-8421/8422
 传真: (028) 8619-8420

武汉

武汉市汉口建设大道568号新世界国贸大厦1座41层4116室
 邮政编码: 430022
 电话: (027) 8555-7910
 传真: (027) 8555-7920

广州

广州市流花路109号之9达宝广场7楼
 邮政编码: 510010
 电话: (020) 8710-8603
 传真: (020) 8710-8698

西安

西安市南二环西段88号老三届世纪星大厦24层G座
 邮政编码: 710065
 电话: (029) 8838-6016
 传真: (029) 8838-6497

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座
 邮政编码: 830000
 电话: (0991) 230-6271/6272
 传真: (0991) 230-6273

昆明

昆明市青年路 432 号天恒大酒店 908 室
 邮政编码: 650021
 电话: (0871) 315-2987
 传真: (0871) 315-2991

南京

南京市中山南路 49 号商茂世纪广场 23 层 A1 座
 邮政编码: 210005
 电话: (025) 8689-0278
 传真: (025) 8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路 38 号重庆国贸中心 1702 室
 邮政编码: 400010
 电话: (023) 6380-6057/6058
 传真: (023) 6380-6551

深圳

深圳市福田区福华一路98号卓越大厦15楼1号
 邮政编码: 518040
 电话: (0755) 8340-2852
 传真: (0755) 8389-3100

河南

郑州市郑东新区金水东路21号永和国际广场A区14层1405、1406室
 邮政编码: 450046
 电话: (0371) 8663-2981/2983
 传真: (0371) 8663-2982

香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City.
 Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong
 电话: (00852) 2375-4979
 传真: (00852) 2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
 400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
 样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知